

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

***AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES PROVENIENTES DA COMBUSTÃO
DE DIESEL, BIODIESEL DE RESÍDUOS DE ÓLEO DE FRITURA E
SUAS MISTURAS***

GILSON RODRIGO DE MIRANDA

Florianópolis (SC), fevereiro de 2007.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

***AValiação das Emissões Provenientes da Combustão de Diesel,
Biodiesel de Resíduos de Óleo de Fritura e Suas Misturas***

GILSON RODRIGO DE MIRANDA

Orientador: Dr. Henrique de Melo Lisboa
Co-orientador: Dr. Henry França Meier

*Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título
de mestre em Engenharia
Ambiental*

Florianópolis (SC), fevereiro de 2007.

GILSON RODRIGO DE MIRANDA

***AValiação das Emissões Provenientes da Combustão de Diesel,
Biodiesel de Resíduos de Óleo de Fritura e Suas Misturas***

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pela comissão formada pelos professores:

Prof^o Dr. Sebastião Roberto Soares
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Prof^o Dr. Henrique de Melo Lisboa (orientador)

Prof^o Dr. Henry França Meier (Co-orientador)

BANCA EXAMINADORA

Prof^o Dr. Henry Xavier Corseuil

Prof^o Dr. Paulo Belli Filho

Prof^o Dr. Edson Bazzo

Dedico este trabalho aos meus pais, Jair e Celina,
e aos meus irmãos, Geovane, Gilberto e Michael que
sempre estiveram ao meu lado nos momentos de alegria e de superação.

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

À Deus, figurado em duas forças fundamentais. A força do acaso e a força de vontade que animou cada indivíduo que contribuiu para a realização deste trabalho.

Ao Prof^o Henrique pelo apoio e compreensão em todos os momentos de desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof^o Henry França Meier por apoiar e acreditar no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof^o Edson Bazzo pela atenção desprendida durante a parte da combustão.

Aos colegas do LCQAr pelas sugestões. Especialmente a Cida, que transportou o biodiesel, e ao Waldir, que me ajudou no início do curso com o cromatógrafo.

Aos amigos do LabCET, que de forma sem igual, participaram da montagem do motor e nos testes de combustão. Especialmente ao Gilson, Vicente, Ricardo e Gabriel.

À Karina pelas sugestões, principalmente na apresentação, e pelos momentos de companheirismo e compreensão no desenvolvimento da parte experimental.

Aos membros da banca pelas correções e sugestões.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação em Engenharia Ambiental, que sempre me ajudaram no que foi necessário para a realização deste trabalho.

A todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, mas que por uma questão de prioridade, não foram citados especificamente.

EPIGRAFE

“A sabedoria consiste em compreender que o tempo dedicado ao trabalho nunca é perdido.”

Ralph Emerson

Sumário

SUMÁRIO	VII
ÍNDICE DE TABELAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 – APRESENTAÇÃO DO TEMA.....	1
1.2 – JUSTIFICATIVA	2
1.3 – OBJETIVOS	3
1.4 – RELEVÂNCIA DA PESQUISA	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – MUDANÇA NA MATRIZ ENERGÉTICA	4
2.2 – BIODIESEL.....	6
2.2.1 – <i>Definição Geral</i>	6
2.2.2 – <i>Definição da legislação brasileira</i>	6
2.2.3 – <i>Aspectos ambientais</i>	7
2.2.4 – <i>Aspectos técnicos</i>	9
2.2.5 – <i>Biodiesel de resíduo de óleo de fritura</i>	12
2.2.6 – <i>O uso do biodiesel no Brasil</i>	14
2.2.7 – <i>O uso do biodiesel no mundo</i>	16
2.3 – DIESEL COMO COMBUSTÍVEL	17
2.4 – EMISSÕES AUTOMOTIVAS	17
2.4.1 – <i>Impactos Ambientais</i>	17
2.4.2 – <i>Emissões da combustão de diesel e biodiesel</i>	19
2.4.3 – <i>Toxicidade das emissões da combustão de diesel e biodiesel</i>	21
2.5 – CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS ..	21
2.6 – MÉTODOS PARA ANÁLISE DE VOC NO AR	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 – BIODIESEL E O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	29
3.2 – DIESEL E MISTURAS	30
3.3 – ANÁLISE POR GC/MS DO BIODIESEL.....	30
3.3.1 – <i>Parâmetros de análise por GC/MS do biodiesel</i>	32
3.4 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E MOTOR EMPREGADO.....	35
3.5 – AMOSTRAGEM DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO	38
3.5.1 – <i>Coleta das emissões para análises cromatográficas</i>	39
3.6 – ANÁLISE DOS GASES DA COMBUSTÃO	42
3.6.1 – <i>Parâmetros dos analisadores de gases inorgânicos</i>	42
3.6.2 – <i>Parâmetros de análise por ATD-GC/MS das emissões da combustão</i>	43
3.6.3 – <i>Controle de qualidade das quantificações dos BTEX</i>	45
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA	47
4.2 – RESULTADOS DAS EMISSÕES	50
4.2.1 – <i>Emissões inorgânicas</i>	50
4.2.1.1 – <i>Monóxido de Carbono (CO)</i>	51
4.2.1.2 – <i>Óxidos de nitrogênio (NO e NOx)</i>	52
4.2.1.3 – <i>Dióxidos de enxofre (SO₂)</i>	53
4.2.2 – <i>Emissões orgânicas</i>	54

	viii
4.2.2.1 – Qualificação dos VOC.....	54
4.2.2.3 – Quantificação dos BTEX.....	72
5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	75
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
7 - APÊNDICE.....	85

Índice de tabelas

TABELA 1. PROPRIEDADES GERAIS PARA O DIESEL E BIODIESEL	17
TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DO BIODIESEL.	31
TABELA 3. CONDIÇÕES DO SISTEMA GC/MS PARA ANÁLISE DO BIODIESEL.....	33
TABELA 4. PROGRAMAS DE TEMPERATURA OTIMIZADOS PARA A SEPARAÇÃO DOS ÉSTERES PRESENTES NO BIODIESEL.	33
TABELA 5. REPAROS REALIZADOS NO MOTOR ANTES DE SEREM REALIZADOS OS ENSAIOS.	35
TABELA 6. CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS.	41
TABELA 7. ESPECIFICAÇÕES DOS ANALISADORES EMPREGADOS.	43
TABELA 8. CONDIÇÕES DO SISTEMA ATD-GC/MS PARA ANÁLISE DOS GASES DE EXAUSTÃO DO MOTOR.	44
TABELA 9. MÉDIA (N=5) E DESVIO PADRÃO (95% DE CONFIANÇA) DAS ANÁLISES DE CO, NO, NO _x E SO ₂ EXAURIDOS DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL	50

Índice de figuras

FIGURA 1. MUDANÇA NO PERFIL DE CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS NOS CARROS ATÉ 2038.	5
FIGURA 2. CICLO DO CO ₂ PARA O (A) BIODIESEL E PARA (B) DIESEL	8
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	10
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEPARAÇÃO DE DOIS SOLUTOS EM UMA COLUNA CROMATOGRÁFICA.	22
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM GC/MS.	23
FIGURA 6. REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DO PROCESSO DE IONIZAÇÃO EM GC/MS .	24
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS.	24
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DE UM CROMATOGRAMA E O ESPECTRO DE MASSAS PARA O COMPOSTO ELUIDO.	25
FIGURA 9. GC/MS CLARUS 600 DA PERKIN ELMER E O ESQUEMA DO QUADRUPOLO DESTA EQUIPAMENTO	25
FIGURA 10. EQUIPAMENTOS ESPECÍFICOS PARA ANÁLISES DE GASES: (A) TURBOMATRIX TD E (B) TURBO MATRIX ATD, AMBOS DA PERKIN ELMER.	26
FIGURA 11. UNIDADES EXPERIMENTAIS DO LDP/DEQ: A)BANCADA ; B)PILOTO.	29
FIGURA 12 – EQUIPAMENTO DE ANÁLISE: DESSORÇÃO TÉRMICA AUTOMÁTICA (ATD), CROMATÓGRAFO GASOSO (GC), ESPECTRÔMETRO DE MASSA (MS).	32
FIGURA 13. CROMATOGRAMAS OBTIDOS DA ANÁLISE, POR GC/MS, DE INJEÇÕES DIRETAS DE BIODIESEL UTILIZANDO-SE DIFERENTES PROGRAMAS DE TEMPERATURAS DO FORNO; (A) CIOLA-5MS, (B) ELITE-WAX E (C) ACOPLADAS EM SÉRIE (CONTINUAÇÃO).	34
FIGURA 14. REPAROS NO MOTOR ANTES DE SUA UTILIZAÇÃO NOS ENSAIOS.: (A) BLOCO NO MOTOR NA RETIFICA E (B) RETÍFICA DO VIRABREQUIM.....	35
FIGURA 15. FOTOS DAS ETAPAS DA MONTAGEM DO MOTOR NO LABCET: (A) INTERNAS AO BLOCO, (B) PERIFÉRICAS AO BLOCO E (C) MOTOR NA BANCADA MÓVEL.....	36
FIGURA 16. FOTOS DA LIMPEZA DAS PARTES DO MOTOR ENTRE OS ENSAIOS: (A) LIMPEZA DO COMANDO DE VÁLVULAS (DIREITA LIMPO, ESQUERDA SUJO), (B) LIMPEZA DO PISTÃO (DIREITA LIMPO, ESQUERDA SUJO) E (C) LIMPEZA DAS DEMAIS PARTES.	37
FIGURA 17 ^A . FOTOS DAS COLETAS DE GASES NA EXAUSTÃO DO MOTOR: (A) EXPERIMENTOS PRELIMINARES, (B) AMOSTRAGEM PRELIMINAR E (C) AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO.	38
FIGURA 18. SISTEMA DE COLETA DAS AMOSTRAS DE EXAUSTÃO DO MOTOR (EM SACOS DE TEDLAR).....	39
FIGURA 19. ESQUEMA DE AMOSTRAGEM DOS GASES DO SACO EM CARTUCHOS ADSORVENTES.	40
FIGURA 20. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS TRÊS TIPOS DE TUBOS EMPREGADOS NA COLETA DE LABORATÓRIO.	41
FIGURA 21. FOTO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS COM TUBOS EM SÉRIE.....	44
FIGURA 22. OTIMIZAÇÃO DOS VOLUMES AMOSTRADOS PARA QUANTIFICAÇÃO EM TUBO COM ADSORVENTES EM SÉRIE: (A) B100 (ESQUERDA, TUBO DA FRENTE E DIREITA, TUBO DE TRÁS) E (B) B0 (MESMA ORDEM DE (A)).	45
FIGURA 23 ^A . CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SEPARAÇÃO DO BIODIESEL COM (A) COLUNA ELITE-WAX E (B) COLUNAS CIOLA-5MS E ELITE-WAX ACOPLADAS EM SÉRIE.	47
FIGURA 24. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DO BIODIESEL COM ANÁLISE EM COLUNA ELITE-WAX.....	49
FIGURA 25 ^A . MÉDIA (N=5) E DESVIO PADRÃO (95% DE CONFIANÇA) DAS ANÁLISES DE (A) CO, (B) SO ₂ , (C) NO E (D) NO _x EXAURIDOS DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL	50
FIGURA 26. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE CO, EM RELAÇÃO AO B0, EXAURIDA DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL.....	52

FIGURA 27. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE (A) NO E (B) NO _x , EM RELAÇÃO AO B0, EXAURIDA DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL.	52
FIGURA 28. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE SO ₂ , EM RELAÇÃO AO B0, EXAURIDA DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL.	53
FIGURA 29. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE B0	55
FIGURA 30. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE B2	56
FIGURA 31. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE B5	57
FIGURA 32. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE B10.	58
FIGURA 33. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE B50.	59
FIGURA 34. CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE B100.	60
FIGURA 35. AVALIAÇÃO DAS DIFERENÇAS EXISTENTES ENTRE AS PRINCIPAIS CLASSES DE COMPOSTOS EXISTENTES NAS EMISSÕES DE DIFERENTES MISTURAS DE BIODIESEL E DIESEL.	61
FIGURA 36. CROMATOGRAMAS, NA MESMA ESCALA, PARA AS ANÁLISES DAS EMISSÕES DE VOC ADSORVIDOS DE CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	62
FIGURA 37. CROMATOGRAMA, NA MESMA ESCALA, DAS EMISSÕES DE VOC NA COMBUSTÃO DE B0 E B100 E RETIDOS EM CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE	63
FIGURA 38. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DOS BTEX, EM RELAÇÃO AO B0, UTILIZANDO-SE (A) ÁREA CROMATOGRÁFICA E (B) CONCENTRAÇÃO PARA O CÁLCULO DA REDUÇÃO.	64
FIGURA 39 ^A . VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE AROMÁTICOS, EM RELAÇÃO AO B0, ANALISADOS COM TRÊS TIPOS DE MATERIAIS ADSORVENTES; (A) TENAX TA TM , (B) CARBOTRAP TM E (C) CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	65
FIGURA 40 ^A . VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE HIDROCARBONETOS (ALIFÁTICOS E CÍCLICOS), EM RELAÇÃO AO B0, ANALISADOS COM TRÊS TIPOS DE MATERIAIS ADSORVENTES; (A) TENAX TA TM , (B) CARBOTRAP TM E (C) CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	67
FIGURA 41 ^A . VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DOS OXIGENADOS, EM RELAÇÃO AO B0, ANALISADOS COM TRÊS TIPOS DE MATERIAIS ADSORVENTES; (A) TENAX TA TM , (B) CARBOTRAP TM E (C) CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	70
FIGURA 42. VARIAÇÃO DE 2-PROPENOATO DE ETILA, EM RELAÇÃO AO B0, COM TRÊS TIPOS DIFERENTES DE ADSORVENTES, CARBOTRAP TM , TENAX TA TM E MISTURA DE CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	71
FIGURA 43. RESULTADOS DE QUANTIFICAÇÃO DO BENZENO COM TRÊS TIPOS DE ADSORVENTES, CARBOTRAP TM , TENAX TA TM E MISTURA DE CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	72
FIGURA 44. RESULTADOS DE QUANTIFICAÇÃO DO TOLUENO COM TRÊS TIPOS DE ADSORVENTES, CARBOTRAP TM , TENAX TA TM E MISTURA DE CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	73
FIGURA 45. RESULTADOS DE QUANTIFICAÇÃO DO ETILBENZENO COM TRÊS TIPOS DE ADSORVENTES, CARBOTRAP TM , TENAX TA TM E MISTURA DE CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	74
FIGURA 46. RESULTADOS DE QUANTIFICAÇÃO DOS XILENOS COM TRÊS TIPOS DE ADSORVENTES, CARBOTRAP TM , TENAX TA TM E MISTURA DE CARBOTRAP TM E TENAX TA TM EM SÉRIE.	75

MIRANDA, G. R.. *AValiação das Emissões Provenientes da Combustão de Diesel, Biodiesel de Resíduos de Óleo de Fritura e suas Misturas*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina.

Resumo

Este trabalho visa avaliar as diferenças existentes nas emissões atmosféricas provenientes da combustão, em motor monocilíndrico, do diesel, biodiesel de resíduos de óleos de fritura e suas misturas. O biodiesel foi produzido no Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP) da Universidade Regional de Blumenau (FURB) através da reação de transesterificação por catálise básica. O diesel utilizado nos experimentos foi transportado diretamente da Petrobrás Distribuidora S.A. (Transpetro) de Biguaçu, garantindo desta forma a ausência de qualquer quantidade de biodiesel em sua composição. Os experimentos de combustão foram realizados em motor ciclo diesel, quatro tempos com nove cavalos de potência máxima a 2000 rpm (marca Tobata, modelo TR 9), no Laboratório de Combustão e Engenharia Sistemas Térmicos (LabCET). Durante os experimentos, a pressão de injeção do motor foi fixada em 125 +/- 5 kgf/cm² e as rotações em 1000 rpm. Para cada ensaio, o motor foi abastecido com um combustível diferente, sendo seis no total (B0, B2, B5, B10, B50 e B100). Para as análises qualitativas dos compostos orgânicos voláteis (VOC) e quantitativas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), as coletas dos gases foram realizadas no sistema exaustão do motor em sacos Tedlar (material inerte), utilizando-se bombas diafragma (vácuo/pressão). Posteriormente, realizou-se no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr) do ENS/UFSC, extrações dos compostos para tubos adsorventes (temperatura de 20 °C). Foram utilizados dois materiais adsorventes, CarbotrapTM e TENAX, nos tubos de inox. Os VOC foram extraídos dos tubos por um sistema de dessorção térmica automática (ATD) e analisados por cromatografia gasosa (GC) acoplada à espectrometria de massas (MS). Já para os gases CO, SO₂, NO e NO_x, as análises foram realizadas durante os ensaios. Utilizaram-se dois analisadores de gases de combustão, Tempest 100 da marca Telegan e Quintox da Lana Sarrate. Os resultados demonstram que existe relativa diferença na composição dos gases exauridos, diminuição nas concentrações dos BTEX, CO e SO₂ com aumento do biodiesel nas misturas combustíveis. Já para NO e NO_x houve um aumento em suas concentrações à medida que aumentou-se a quantidade de biodiesel no combustível. Propõem-se uma escala, simples e de fácil cálculo, para se avaliar o potencial de toxicidade das emissões.

Palavras-Chave : combustão de diesel e biodiesel, qualificação de VOC, quantificação de BTEX, CO, SO₂, NO e NO_x.

MIRANDA, G. R. *EVALUATION OF THE EMISSIONS PROCEEDING FROM COMBUSTION OF DIESEL, BIODIESEL OF USED FRYING OIL AND ITS MIXTURES*. 2007. Master course in Environmental Engineering – UFSC.

Abstract

This work aims at to evaluate the existing differences in the atmospheric emissions proceeding from the combustion, in monocilindric engine, of different mixtures of diesel and biodiesel produced from waste cooking oil. Biodiesel was produced in the Laboratory of Development of Process (LDP) at Regional University of Blumenau (FURB) through the transesterification reaction by basic catalysis. Diesel used in the experiments was carried directly from Petrobrás Distribuidora S.A. (Transpetro) at Biguaçu, guaranteeing of this form the absence of any amount of biodiesel in its composition. The combustion experiments had been carried out in a cycle engine diesel, four times with nine horses of maximum power at 2000 rpm (Tobata mark, model TR 9), in the Laboratory of Combustion and Thermal Systems Engineering (LabCET). During the experiments, the pressure in injection of the engine was fixed in 125 +/- 5 kgf/cm² and the rotations in 1000 rpm. For each assay, the engine was supplied with a different mixture of diesel and biodiesel, being six in the total (B0, B2, B5, B10, B50 and B100). For the qualitative analyses of volatile organic compounds (VOC) and quantitative of benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes (BTEX), the collections of the gases had been carried through in the system exhaustion of the engine in Tedlar bags (material inert), by using a diaphragm pump (vacuum/press). Later, it was become full filled in the Laboratory of Control of the Quality of the Air (LCQAr) of the ENS/UFSC, extractions of composites for adsorbents tube (temperature of 20 °C). Two adsorbents materials had been used, CarbotrapTM and TENAX, in the tube of inox. The VOC had been extracted of the tube for a system of automatic thermal dessorption (ATD) and analyzed by gaseous chromatography (GC) connected to the spectrometry of masses (IN). Already for gases CO, SO₂, NO, and NO_x, the analyses had been carried through directly of the exhaustion system, during the assays. Two analyzers of combustion gases, Tempest 100 of the mark Telegan and Quintox of the Lana Sarrate had used themselves. The results demonstrate that relative difference in the composition of the exhaustions gases exists, reduction in the concentrations of the BTEX, CO and SO₂ with increase of biodiesel in the combustibile mixtures. Nevertheless, the NO and NO_x had an increase in its concentrations to the measure that increased it amount of biodiesel in the fuel. A scale, simple and of easy calculation, is propose to evaluate the potential of toxicity of the emissions.

Keywords: combustion of diesel and biodiesel, qualification of VOC, quantification of BTEX, CO, SO₂, NO, and NO_x.

1. Introdução

1.1 – Apresentação do tema

Desde o momento em que o homem passou a extrair e queimar combustíveis fósseis, notadamente o carvão mineral e os derivados do petróleo, o equilíbrio de milhões de anos do ambiente em que vive foi consideravelmente afetado. Anteriormente a sua exploração, estima-se que existiam reservas de aproximadamente 2,3 trilhões de barris de petróleo. As atuais reservas comprovadas do mundo somam 1,137 trilhões de barris, 78% dos quais no subsolo dos países do cartel da OPEP. Estimativas sugerem que estas reservas permitem suprir a demanda mundial por 40 anos, mantido o atual nível de consumo. No entanto, é evidente que o consumo se incrementará, ao longo deste período. Estima-se que a demanda deva crescer, em média, 1,7% ao ano, o que elevaria o consumo de petróleo para 120 milhões de barris/dia, em 2025 (BRASIL, 2005c).

Além disso, o aumento da taxa de emissão de gases que colaboram para o aumento do efeito estufa (principalmente CH₄ e CO₂), reflete a insustentabilidade da atual matriz energética. O século XXI será, provavelmente, marcado pela transição da atual matriz energética, baseada em combustíveis fósseis, para uma matriz baseada em fontes alternativas renováveis. Estas por sua vez, além de serem renováveis, precisarão ser compatíveis à nova realidade herdada do uso desenfreado de combustíveis fósseis durante séculos. Neste contexto, e visando questões ambientais futuras, é fundamental que se desenvolva tecnologias capazes de reaproveitar o máximo dos resíduos de uma sociedade consumista.

A presente dissertação faz parte de um programa com intuito de desenvolver tecnologias e responder aos anseios internacionais de racionalização no consumo de fontes energéticas, priorizando as renováveis. O biodiesel de óleo de fritura é uma saída estratégica para resolver um problema relacionado a um passivo ambiental (óleos de cozinha) e gerar uma fonte de energia alternativa que se enquadra nos esforços nacionais e internacionais de redução de emissão dos gases causadores do efeito estufa. Neste contexto, no entanto, é de fundamental importância que se tenha ciência dos diferentes impactos ambientais que novas fontes de energia, como o biodiesel, terão sobre o meio ambiente e a sociedade.

1.2 – Justificativa

A poluição atmosférica tem emergido como um dos maiores problemas globais. Na última década, o desenvolvimento de novos motores, o uso de diferentes formas de tratamento dos gases nas exaustões e o aumento na qualidade dos combustíveis, têm gerado uma significativa redução de poluentes (regulamentados ou não). No entanto, o número de veículos circulando vem crescendo tanto que, em grandes áreas urbanas, os valores limites de vários poluentes são frequentemente excedidos (TURRIO-BALDASSARI et al, 2006).

Estas emissões regionais estão diretamente relacionadas às alterações climáticas globais. O penúltimo relatório do IPCC¹(2001, p.06) evidencia claramente as alterações na quantidade de gases de efeito estufa na atmosfera, causada por emissões antropogênicas, após a revolução industrial. A concentração atmosférica do CO₂, por exemplo, segundo este mesmo relatório, aumentou cerca de 31% desde 1750. Três quartos da emissão antropogênica de CO₂ no século XX, é devida à queima de combustíveis fósseis. O restante das emissões de CO₂ (um quarto, portanto) está ligado principalmente ao desflorestamento. A atual taxa de crescimento de emissão deste composto não ocorreu nos últimos 20.000 anos, o que sugere uma alteração atmosférica com efeitos desconhecidos sobre o clima global (IPCC, 2001, p.07, 2007).

Devido às alterações na composição atmosférica global, estima-se que a temperatura média da terra aumente entre 1,4 e 5,8 graus no período de 1990 e 2100 (IPCC, 2001, p.13). Este aumento na temperatura média da terra gerará uma série de mudanças nos eventos climáticos. Entre essas mudanças estão, por exemplo, a maior temperatura máxima e dias mais quentes, maior intensidade de precipitação e aumento no nível dos oceanos. No entanto, as intensidades dessas mudanças são apenas prováveis, com um certo nível de confiança (IPCC, 2001,p.15).

Desta forma, políticas públicas de substituição da atual matriz energética, baseada em combustíveis fósseis, para matrizes alternativas sustentáveis, não são uma opção aos governantes e sim uma precaução ao incerto, já que as conseqüências do aquecimento global não são totalmente determinadas. Assim, o conhecimento das diferenças nas emissões com as mudanças da matriz energética, para assegurar uma melhoria ambiental, é um compromisso de pesquisadores de todo o mundo.

¹ Do inglês “Intergovernmental Panel on Climate Change” (IPCC).

1.3 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho de investigação científica em nível de mestrado consiste em:

Contribuir para o aprimoramento de metodologias capazes de avaliar as diferenças existentes nas emissões atmosféricas da combustão de diesel, biodiesel e suas misturas. Deste modo, este trabalho visa contribuir com a avaliação dos impactos ambientais causados pela mudança da matriz energética atual, baseada em diesel, para uma matriz energética sustentável, como o biodiesel.

Como objetivos específicos, podem-se citar os seguintes:

- Caracterização da composição química do biodiesel proveniente de resíduos gordurosos de óleo de fritura;
- Avaliar as diferenças qualitativas dos VOC² existentes nas emissões provenientes da combustão, em motor de ignição por compressão, de diesel, biodiesel produzido a partir de resíduos de óleos de fritura e suas misturas (B2, B5, B10, B50)³;
- Verificar os teores de poluentes como BTEX, CO, NO, NO_x e SO₂ emitidos a partir da combustão de diferentes composições de combustível (B0, B2, B5, B10, B50 e B100) em motor de compressão do ciclo diesel, monocilíndrico;

1.4 – Relevância da pesquisa

Uma pesquisa bibliográfica realizada no dia 15 de janeiro de 2006 no site <http://www.sciencedirect.com>, uma das maiores bases bibliográficas das universidades brasileiras, revela uma situação alarmante. Procurando artigos que contenham a palavra biodiesel no resumo, título e/ou nas palavras-chave foram encontrados 280 artigos. Entre estes apenas 5 artigos são de universidades brasileiras. Nenhum tem autores de

² Do inglês “Volatile Organic Compounds”

³ Para maiores esclarecimentos sobre linguagem da mistura, ver seção 2.2.4 deste texto.

universidades catarinenses. Este fato indica uma relativa “distância” das universidades catarinenses em relação às pesquisas relacionadas ao biodiesel.

Um ano depois, ou seja, a mesma pesquisa realizada no dia 15 de janeiro de 2007, demonstrou um relativo aumento no interesse mundial e nacional no tema biodiesel. A pesquisa realizada neste ano indicou 439 artigos contendo a palavra biodiesel no resumo, título e/ou nas palavras-chave. Desses artigos, 11 são de universidades brasileiras, indicando o desenvolvimento nacional. Infelizmente, nenhum de universidades catarinenses. Desta forma, percebe-se um aumento mundial e nacional das pesquisas relacionadas ao biodiesel. No entanto, aparentemente, não está existindo um acompanhamento das pesquisas regionais no sentido do tema biodiesel.

2. Revisão Bibliográfica

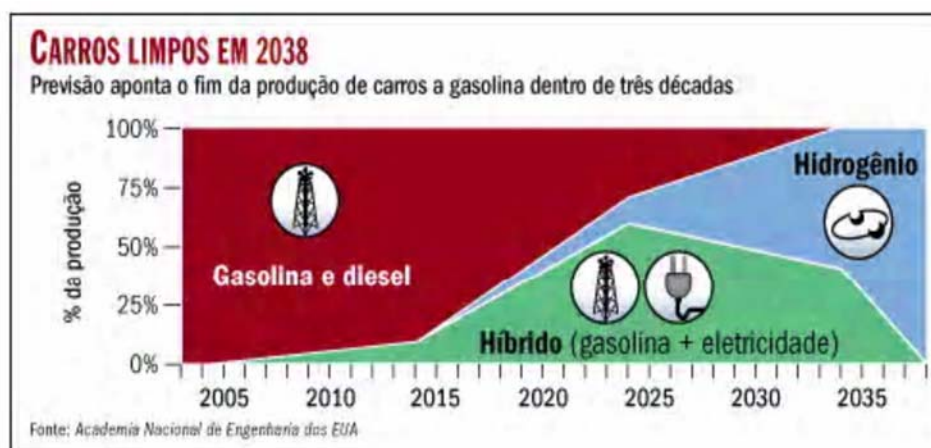
2.1 – Mudança na matriz energética

Mesmo com avanços tecnológicos que permitam que sejam descobertas novas reservas desconhecidas, nenhum estudo respeitável se atreve a negar o fato de que as fontes de energia fósseis acabarão um dia (COUTO, 2003). No entanto, o máximo que se conseguirá com avanços tecnológicos, será prorrogar por mais alguns anos este fim. Este fato retoma o real sentido da terminologia que considera as fontes fósseis não renováveis, com previsões de seu esgotamento entre 40 a 100 anos no máximo, levando em conta o que ainda se esperam descobrir, novas tecnologias de exploração e o ritmo de consumo projetado (SCHUCHARDT;RIBEIRO;GONÇALVES, 2001).

A projeção dos números, dos últimos 50 anos, prevê que as reservas devem crescer a taxas mais tímidas que o consumo. Nos últimos 15 anos, houve incorporação líquida de apenas 13% nas reservas comprovadas, o que gera uma média de acréscimo de 0,8% ao ano. Comparando-se com o crescimento da demanda, que é variável entre 1,5 e 1,9% ao ano, resulta que, abstraindo-se as alterações na matriz energética, a decadência da era do petróleo está estimada para meados do presente século (BRASIL, 2005c).

O mundo passa, claramente, por um período de transição da matriz energética mundial. Segundo Capra (2004, p. 27), “esta década será marcada pela transição da era do combustível fóssil para uma era solar”. Acredita-se plenamente que existirá esta

transição da matriz energética. As mudanças na matriz energética estão acontecendo neste momento. O desenvolvimento dos biocombustíveis é prova disso. Além disso, a nova matriz energética, provavelmente, não será baseada apenas em uma fonte alternativa. O hidrogênio, por exemplo, apresenta um grande potencial para abastecer automóveis no futuro. Como se pode ver no gráfico da Figura 1, previsões apontam para o fim do uso de combustíveis não renováveis, com potencial colaboração para o aumento do efeito estufa, para 2038.



Fonte: Academia Nacional de Engenharia dos EUA.

Figura 1. Mudança no perfil de consumo de combustíveis nos carros até 2038.

A substituição do petróleo inevitavelmente gerará a substituição do diesel. Como destacado por Ferrari, Oliveira e Scabio (2005, p. 19), os combustíveis de origem agrícola provavelmente substituirão o diesel.

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel. Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por serem uma fonte renovável de energia e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo.

2.2 – Biodiesel

2.2.1 – Definição Geral

O biodiesel foi definido pela National Biodiesel Board (EUA) como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo diesel).

2.2.2 – Definição da legislação brasileira

O Biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa. É renovável e empregado em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Pela Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, temos que os biocombustíveis são:

Biocombustíveis: combustível 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.

Segundo o Decreto Nº 5.297 de 6 de dezembro de 2004 e a Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é:

Biodiesel: combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

2.2.3 – Aspectos ambientais

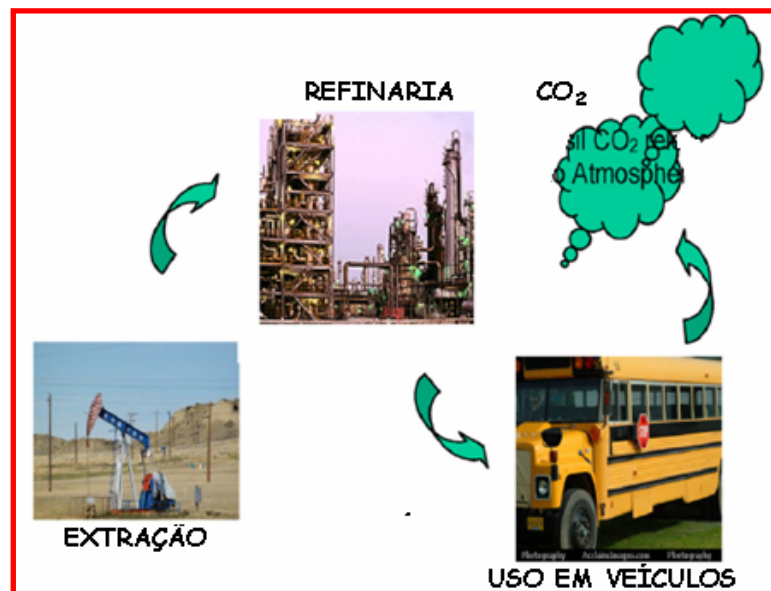
Além do problema do esgotamento do petróleo, a combustão de seus derivados, decorrente de sua utilização como fonte de energia, gera uma série de emissões atmosféricas que alteram, de forma substancial, a qualidade da atmosfera. Emissões atmosféricas excessivas destes poluentes geram não só problemas de saúde, pela exposição a estes poluentes por parte do ser humano, mas também uma série de impactos associados a chuva ácida, ou incremento do efeito estufa, gerando por consequência aquecimento global (IPCC, 2001; IPCC, 2007).

Algumas previsões que eram consideradas catastróficas há alguns anos, fazem parte atualmente do dia-a-dia das pessoas. Locais onde não neva mais no inverno, secas onde sempre choveu, enchentes, excesso de calor, excesso de frio, e tantos outros fenômenos que já se presenciou ou dos quais se tiveram notícias tantas vezes. A criação do IPCC é uma prova da preocupação da comunidade científica mundial em relação às mudanças climáticas globais e, principalmente, os impactos dessas mudanças sobre os seres humanos.

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. 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. A Figura 2 demonstra um esquema do ciclo do carbono para o diesel e para o biodiesel.



(a)



(b)

Figura 2. Ciclo do CO₂ para o (a) biodiesel e para (b) diesel

Um estudo realizado em 1998 pelos departamentos norte americanos de energia e agricultura sobre o ciclo de vida do biodiesel, concluiu que o biodiesel reduz a emissão de CO₂ em 78 % comparado ao diesel mineral. Isto devido à captura de CO₂ pelo ciclo do biodiesel. O CO₂ é jogado na atmosfera pela combustão do biodiesel e é capturado pelas oleaginosas durante o crescimento da nova safra, que depois gerará o novo combustível. Desta forma o biodiesel contribui para a diminuição do aquecimento global e pode ser considerado uma forma de armazenamento de energia solar (AGARWAL, 2007, *in press*).

2.2.4 – Aspectos técnicos

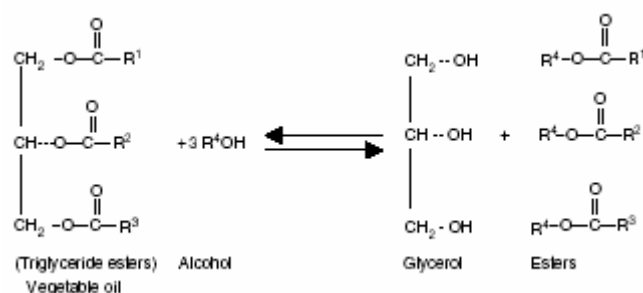
A idéia do uso de óleos vegetais em motores de combustão interna iniciou da operação satisfatória do próprio motor diesel, em fins do século XIX. Rudolf Diesel projetou em 1896 seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%; testou-o com petróleo, álcool e, em 1900, com óleos vegetais. Razões de natureza econômica, principalmente o maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis (SCHUCHARDT; SERCHEL; VARGAS, 1998; IVIG, 2002).

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbonos variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (BARCZA, 2006).

Pesquisas demonstram que o óleo vegetal puro não é adequado para substituir o diesel, devido a sua maior viscosidade e massa molecular. Estas propriedades geram uma atomização pobre, baixa volatilidade, combustão incompleta e depósitos de resíduos no motor. Portanto, foram desenvolvidos vários métodos para reduzir a viscosidade do óleo vegetal, incluindo diluição, pirólise, micro-emulsões e transesterificação. Atualmente, a transesterificação é um método utilizado eficientemente para esta função (ALTIPARMAK et al, 2007).

Biodiesel é produzido a partir da transesterificação dos óleos vegetais ou óleos animais com álcoois usando catálise ácida ou básica, produzindo glicerol puro como subproduto. O método para realizar a transesterificação de óleos vegetais com álcool é tradicionalmente preferido para a produção de biodiesel. Genericamente, existem dois métodos de reação de transesterificação (heterogênea e homogênea). O método homogêneo tem uma longa história de desenvolvimento e, atualmente, o biodiesel produzido por este método é vendido em vários países. Os óleos que freqüentemente são utilizados para produção do biodiesel são provenientes da soja, mamona, dendê, girassol e palma (PENG; LAN; DAÍ, 2006, *in press*).

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (álcoolise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídios, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como subproduto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel. A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres graxos como melhor substituto dos óleos vegetais “in natura”. A representação esquemática da reação de conversão das moléculas de triglicerídeos em monoésteres pode ser visualizada na Figura 3.



onde R^1 , R^2 , R^3 e R^4 representam vários grupos alquila

Figura 3. Representação esquemática da reação de transesterificação.

O processo de alcóolise ou transesterificação ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular, sendo metanol preferido pelo preço e pela maior atividade (FREEMAN, 1986 apud Projeto de Pesquisa CNPQ, 2006). O etanol pode ser utilizado desde que anidro, uma vez que a água atua como inibidor da reação. A utilização do etanol é economicamente e ambientalmente mais promissora para o Brasil, visto a capacidade de produção deste biocombustível no país.

Com relação ao catalisador, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico. A maior parte dos trabalhos aponta para vantagens no processo de catálise básica, onde se observa maior rendimento e seletividade além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. O hidróxido de potássio (KOH) apesar de mais caro que o hidróxido de sódio (NaOH) vem sendo utilizado com vantagens na fase de separação do óleo transesterificado do glicerol. A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos está sendo mais estudada que os sistemas homogêneos nesse processo de transesterificação. Vale dizer que cerca de 90% dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens significativas: a) menor contaminação dos produtos; b) facilidade de separação do

catalisador do meio reacional; c) possibilidade de reaproveitamento do catalisador; d) diminuição dos problemas de corrosão. Por outro lado, esses sistemas podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Recentemente, catalisadores mesoporosos como a MCM (diâmetro de poro ~ 25 angstroms, área superficial $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$) com propriedades básicas ou ácidas vêm sendo largamente estudados na literatura e empregados com sucesso em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (CORMA, 1995 apud Projeto de Pesquisa CNPQ, 2006). Esse tipo de catalisador heterogêneo apresenta-se como potencial candidato à esse tipo de processo.

Outro ponto importante a ser tratado é o equilíbrio químico da reação de transesterificação. A conversão de equilíbrio desse processo é usualmente baixa em temperaturas brandas. O deslocamento do equilíbrio favorecendo a produção de biodiesel pode ser obtido através da utilização de grandes excessos de álcool (CORMA, 1995 apud Projeto de Pesquisa CNPQ, 2006) ou simplesmente retirando-se o glicerol (subproduto formado), sendo esse último o modo economicamente mais atraente. Entretanto, a retirada de glicerol por decantação natural é muito lenta, o que dificulta o desenvolvimento de um processo contínuo. Torna-se necessário o estudo de alternativas como a centrifugação ou a utilização de aditivos que promovam a aglomeração das moléculas de glicerol, favorecendo assim a separação desse subproduto da transesterificação.

Enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel é completamente miscível em diesel e freqüentemente é usado como uma mistura. Tecnicamente, mostra várias similaridades com o diesel, podendo ser usado em motores do ciclo diesel com pequena ou nenhuma modificação no motor (PENG; LAN; DAÍ, 2006, *in press*). Além disso, possui as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem número de cetano equivalente ao diesel; (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11% ; (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) possui um nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas; (f) tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial; e, (g) no caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental com redução nas emissões de CO, particulados e SO₂, além de um preço potencialmente inferior ao dos outros tipos de biodiesel (RAMOS apud Projeto de Pesquisa CNPQ, 2006; PENG; LAN; DAÍ, 2006, *in press*). Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, o

biodiesel pode ser obtido a um custo seguramente competitivo com o preço do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas de posto de abastecimento.

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. A nomenclatura faz uso da sigla BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente (BIODIESEL BR, 2006).

As misturas em proporções volumétricas entre 2%, 5% e 20% são as mais usuais, sendo que para até a mistura B20, não é necessário nenhuma adaptação dos motores. O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou numerosas adaptações. Por ser biodegradável, não-tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico (BIODIESEL BR, 2006).

2.2.5 – Biodiesel de resíduo de óleo de fritura

Atualmente, a reciclagem de resíduos vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam “matérias primas” de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Vários projetos de reciclagem têm sido bem sucedidos no Brasil e dentre eles destacam-se o aproveitamento de papel, plástico, metais, óleos lubrificantes automotivos e industriais, soro de leite, bagaço de cana e óleos de fritura domésticos e industriais (NETO et al., 2000).

O consumo de alimentos fritos e pré-fritos tem aumentado nos últimos anos, provocando uma maior ingestão de óleos e gorduras após terem sido submetidos a elevadas temperaturas em processo de fritura. Constata-se que este fato tem sido influenciado por razões sociais, econômicas e técnicas, pois as pessoas dispõem de menos tempo para preparação de seus alimentos e, assim, o processo de fritura fornece uma alternativa de preparação rápida ao mesmo tempo conferindo aos alimentos fritos características organolépticas agradáveis. O crescimento de indústrias que produzem alimentos fritos e pré-fritos levou ao desenvolvimento de novos equipamentos para

fritura (fritadeiras), tanto industriais como domésticos, nos quais grandes quantidades de óleo são aquecidas por longos períodos (DOBARGANES e PEREZ-CAMINO, 1991).

A fritura por imersão é um processo que utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais a nível mundial. Em estabelecimentos comerciais, utilizam-se fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros, cuja operação normalmente atinge temperaturas entre 180-200 °C. Já em indústrias de produção de empanados, salgadinhos e congêneres, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar 1000 litros. O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado (NETO et al., 2000).

Durante o processo de fritura de imersão, os óleos são continuamente expostos a vários fatores que levam a uma grande diversidade de reações químicas, tais como: hidrólise, oxidação e polimerização da molécula do triacilglicerídeos (TAKEOKA et al., 1997). Há evidências que animais de laboratório alimentados com óleos ou gorduras exaustivamente processadas em fritura, podem apresentar alterações metabólicas que resultam na perda de peso, supressão do crescimento, diminuição do tamanho do fígado e dos rins, má absorção de gorduras, diminuição da taxa de dessaturação dos ácidos graxos, aumento da taxa de colesterol no fígado e fertilidade reduzida (EDER, 1999). Vários pesquisadores têm demonstrado que o consumo excessivo de alimentos fritos representa riscos à saúde humana (CHRISTOPOULOU e PERKINS, 1989; MÁRQUEZ-RUIZ et al, 1990; ROJO e PERKINS, 1987 apud ANS; MATTOS; JORGE, 1999).

O crescimento da produção de resíduos de óleo de fritura de cozinha doméstica e industrial é um grande problema em todo o mundo. Devido à rotatividade no uso de óleos vegetais em fritura, é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de reaproveitar este resíduo. Existem várias formas de utilidade final desses óleos. Entre elas, a produção de sabão ou de energia a partir da digestão anaeróbica, craqueamento térmico e mais recentemente a produção de biodiesel (ZAHER, 2003 apud FELIZARDO et al, 2006, p. 487). Neste contexto, o aproveitamento destes óleos vegetais, que já foram empregados em fritura e que provavelmente teriam como destino

as estações de tratamento, para gerar um biocombustível alternativo, capaz de substituir o diesel, seria uma alternativa economicamente viável e ambientalmente correta.

Para a grande maioria de óleos, a transesterificação por catálise básica oferece vantagens. A catálise básica homogênea é superior perante a ácida porque a reação de transesterificação é muito mais rápida (somente 30 minutos comparada a 1-8 h para a catálise ácida) mantendo a mesma eficiência (acima de 90 % para ambos os processos) (SCHUDARDT et al, 1998 apud FELIZARDO et al, 2006, p. 488). No entanto, para óleos com alta concentração de ácidos livre (acidez maior que 2 mg KOH/g óleo), como é o caso dos óleos usados, um pré-tratamento é necessário. Esta etapa de pré-tratamento consiste em uma reação de transesterificação com o álcool e catalisada por ácido para transformar os ácidos graxos livres em seus respectivos ésteres. Bons resultados de redução de ácidos tem sido encontrados em artigos da literatura, mesmo com alta quantidade inicial de ácido (CANAKCI, 2003; MARIN et al, 2003 apud . FELIZARDO et al, 2006, p. 488). Depois do pré-tratamento os óleos restantes nesta mistura de óleos e ésteres são transesterificados por catalise básica em meio homogêneo.

Desta forma, visto que os óleos de fritura são derivados de óleos vegetais, é perfeitamente possível, após processos de filtração, a reciclagem desses óleos através do processo de transesterificação para geração de biodiesel. Esta tecnologia, além de solucionar um problema ambiental, gera um combustível alternativo ao diesel.

2.2.6 – O uso do biodiesel no Brasil

O uso do biodiesel no Brasil é estabelecido pela Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Segundo o Artigo 2° desta Lei,

Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

No Inciso 1° do Artigo 2°, fica definido que:

O prazo para aplicação do dispositivo no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o

período, após esta publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume.

Embora sejam estabelecidos percentuais a serem atendidos nos períodos de tempo acima especificados, uma flexibilidade é determinada neste mesmo artigo no Inciso 2º “Os prazos de atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética-CNPE....”. Desta forma percebe-se que a utilização da biodiesel no Brasil é uma questão de quantidade produzida. A porcentagem estabelecida está diretamente relacionada à quantidade de biodiesel que as indústrias nacionais são capazes de produzirem.

No Decreto Nº 5.448, de 20 de janeiro de 2005, no Artigo 1º, é decretado que “Fica autorizada a adição de dois por cento, em volume, de biodiesel ao óleo diesel de origem fóssil a ser comercializado com o consumidor final, em qualquer parte do território nacional”. No Artigo 2º deste mesmo decreto,

A adição de biodiesel ao óleo diesel de origem fóssil poderá ser superior a dois por cento, em volume, quando o combustível resultante da mistura for destinado a teste ou uso em:

- I- frotas veiculares cativas ou específicas;
- II- transporte aquaviário ou ferroviário;
- III- geração de energia elétrica; e
- IV- processo industrial específico.

Desta forma, percebe-se que existem exceções a regra de 2 %, em volume, justificando as pesquisas de emissão da combustão de misturas contendo maior quantidade biodiesel que os 2% estabelecido no Artigo 1º do Decreto Nº 5.448.

Quanto ao custo envolvido na produção do biodiesel, no Brasil, o atual preço do deste combustível está entre 50-60% maior que o preço do diesel. (EMBRAPA 2005 apud CORREA;ARBILLA, 2006). A tendência é que exista maior oferta do produto nos próximos anos e que conseqüentemente ocorra a redução dos preços. Outra questão que contribui para a diminuição nos preços do biodiesel é o desenvolvimento de tecnologias capazes de baratear a sua produção.

Juntamente com estes aspectos econômicos, outras questões devem ser levadas em consideração quando se implementa um programa nacional de biodiesel. Para um

cenário de emprego do biodiesel, outros aspectos são também relevantes, como o uso de vegetais resistentes como girassol, nozes ou palma. Estes tipos de vegetais podem contribuir para o aumento dos lucros de pequenos agricultores que não podem competir com tradicionais e altamente mecanizadas plantações de soja e trigo (CORREA;ARBILLA, 2006), trazendo um aspecto mais social do programa de implementação nacional do biodiesel.

2.2.7 – O uso do biodiesel no mundo

A forma mais comum de uso do biodiesel na Europa é derivada do óleo da semente de canola, com transesterificação em presença de metanol (RME), enquanto que óleos de soja são vastamente utilizados nos USA. O uso de biodiesel é encorajado pela União Européia (TURRIO-BALDASSARRI .et al, 2004; PENG; LAN; DAÍ, 2006, *in press*). Na Itália, por exemplo, este encorajamento é traduzido em redução de taxas tributárias. Aproximadamente, 42000 dos 90000 ônibus circulando na Itália em 2000 eram usados em transporte público, igualmente divididos em ônibus fora da urbanização e à serviço dentro das cidades. Mais de 97% dos ônibus eram equipados com motores do ciclo diesel e suas emissões tinham impacto direto em áreas com densidade elevada de população, contribuindo significativamente para a exposição da população urbana. Assim o melhoramento na qualidade da emissão a partir de ônibus urbanos é provavelmente um dos mais simples e efetivos caminhos para reduzir a exposição da população (TURRIO-BALDASSARRI .et al, 2004).

Nos Estados Unidos, a “Energy Policy TaxAct” (EPT) passou a oferecer redução de impostos na compra de veículos que funcionam com combustíveis alternativos, para postos que vendem combustíveis alternativos e para companhias que vendem biodiesel.

Em Taiwan, ônibus movidos à biodiesel foram pela primeira vez utilizados, em novembro de 2000. A partir desta data, vários esforços têm sido realizados para encorajar o uso do biodiesel. Entre estes esforços estão a promoção e marketing do uso de biodiesel, instalação de uma planta de produção e modificação nas técnicas de produção do biodiesel (PENG; LAN; DAÍ, 2006, *in press*).

Uma importante consideração sobre o biodiesel é o seu preço. O seu custo depende de vários fatores: o tipo de vegetal cultivado, condições do solo e do clima, técnicas de agricultura, processo usado para produzir o óleo refinado, o biodiesel, e as taxas. Em vários países como a Itália, o preço do biodiesel está entre 2 a 3 vezes o preço

do diesel. Na Malásia, seu preço é 5 vezes maior que para a soja e 9 vezes maior para o milho (CORREA;ARBILLA, 2006).

2.3 – Diesel como combustível

Diesel é um combustível fóssil derivado de petróleo que é formado por centenas de compostos de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas (aproximadamente na faixa de 14-18 carbonos) e contém compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos, etc...), enxofre e um resíduo de óleos “bruto”. O diesel, por ser derivado do petróleo, conserva componentes deste em sua composição (ALTIPARMAK et al, 2007). A Tabela 1 sumariza algumas diferenças existentes entre o diesel e o biodiesel.

Tabela 1. Propriedades gerais para o diesel e biodiesel

Característica	Diesel	Biodiesel
Acidez, mg KOH/g	0,040	0,5
Água, vol %	0,01	0,07
Densidade, 15 °C, Kg/dm ³	0,835	0,860-0,900
Enxofre total, % massa	0,030	0,010
Glicerina total, % massa	ND	1,15
Viscosidade, 40 °C, mm ² /s	2,9	3,5-5,0
Número de Cetano	51	52

Fonte: Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and ‘biodiesel’ blend. Science of the Total Environment 327 (2004) 147–162.

2.4 – Emissões Automotivas

2.4.1 – Impactos Ambientais

No Brasil, a natureza da poluição da atmosfera urbana pode ser considerada predominantemente veicular, embora até recentemente se acreditasse que a indústria era a grande “vilã”. Somente depois da década de 80 várias pesquisas indicaram que a emissão veicular era a mais importante fonte de poluição nas grandes cidades (CORREA;ARBILLA, 2006; TURRIO-BALDASSARRI, 2006).

Dois fatores afetam a emissão veicular: a melhoria nas tecnologias relacionadas aos motores, como qualidade do combustível, e o uso de catalisadores para reduzir as emissões; por outro lado, o aumento no número de automóveis e conseqüentemente engarrafamentos, tem o efeito oposto (CORREA;ARBILLA, 2006;TURRIO-BALDASSARRI, 2006).

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos motores, as melhorias nos sistemas de tratamento da descarga e o aumento na qualidade dos combustíveis tem gerado uma significativa redução na emissão de poluentes regulamentados (inorgânicos) e os não regulamentados (orgânicos) (TURRIO-BALDASSARRI, 2006).

No entanto, a poluição veicular tem várias fontes, como as emissões do cano de escape, do tanque de combustível durante a operação de abastecimento, óleo do Carter, pneus e freios. Existem também a resuspensão de material particulado devido ao tráfego, especialmente em estradas não pavimentadas (CORREA;ARBILLA, 2006).

Em 2004, a contribuição dos veículos para a poluição atmosférica foi estimada em 77 %, 98 % e 95 % para o Rio de Janeiro (FEEMA, 2004 apud CORREA;ARBILLA, 2006), São Paulo (CETESB, 2004 apud CORREA;ARBILLA, 2006) e Porto Alegre (MELCHORS et al., 1997 apud CORREA;ARBILLA, 2006), respectivamente. Um detalhado estudo realizado por Faiz, Gautam e Burki (1995) indicou que os automóveis são a principal fonte de poluição em cidades da América Latina, como a Cidade do México, Santiago e Caracas.

Os motores dos veículos emitem os principais poluentes quando o combustível injetado não recebe a quantidade necessária de ar para que aconteça a combustão completa. Os principais poluentes primários são: óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, álcoois, aldeídos, cetonas, compostos sulfurados e hidrocarbonetos. Estes poluentes reagem entre eles ou com a radiação solar para produzirem os chamados poluentes secundários: ozônio, PAN⁴, entre outros. Os poluentes secundários podem ser mais prejudiciais para o meio ambiente que os primários (CORREA;ARBILLA, 2006).

A emissão de cada tipo de poluente depende do veículo e do tipo de combustível, tecnologia do motor e suas modificações, manutenção e o tipo de percurso. Se o motor não é periodicamente ajustado, as emissões aumentam assim como o consumo de combustível (CORREA;ARBILLA, 2006).

⁴ Do inglês “Peroxy Acetyl Nitrate”

Mesmo que os veículos que utilizam diesel como combustível representem somente 5,93% da frota brasileira, aproximadamente 2,5 milhões de caminhões e ônibus (DENATRAN, 2006, apud CORREA;ARBILLA, 2006), suas emissões são maiores que as dos veículos menores. Além disso, a distância de viagem desses tipos de veículos é muito elevada, como pode ser comprovado pelo consumo de 44% do combustível do brasileiro, totalizando 39 milhões de metros cúbicos (ANP, 2006 apud CORREA;ARBILLA, 2006).

2.4.2 – Emissões da combustão de diesel e biodiesel

Várias pesquisas têm sido realizadas sobre emissão de poluentes já regulamentados, como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, material particulado e hidrocarbonetos totais. Contudo, informações limitadas estão disponíveis a respeito de compostos não regulamentados (CORREA;ARBILLA,2006; TURRIO-BALDASSARRI, 2004). Um trabalho importante sobre poluentes não regulamentados foi realizado por Turrio-Baldassarri et al (2004) que avaliaram hidrocarbonetos poliaromáticos (PHAs)⁵, nitro-PAHs, compostos com carbonila e hidrocarbonetos aromáticos “leves” de misturas de biodiesel/diesel. Eles também avaliaram a mutagenicidade e a distribuição do tamanho de partículas do material particulado.

Emissão da combustão do diesel contém centenas de compostos orgânicos e inorgânicos, particionados entre a fase gasosa e o material particulado. Ambas as fases contém moléculas carcinogênicas como compostos carbonilados (formaldeídos), hidrocarbonetos monoaromáticos (MAHs)⁶ (benzeno), PAHs e nitro-PAHs. (CORREA;ARBILLA,2006; TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

A principal fonte de MAHs e PAHs na exaustão do diesel são moléculas derivadas da combustão incompleta do combustível, pirólise e modificação estrutural durante o processo de combustão. Um estudo de Tancell, Rhead e Pemberton (1995) indicou que 80 % do benzo(a)pireno na exaustão é derivado das mesmas moléculas originalmente presentes no combustível.

Embora motores do ciclo diesel produzam quantidades menores de CO e hidrocarbonetos totais (THC)⁷ que motores de ignição por centelha (SI), eles formam

⁵ Do inglês “Poly Hydrocarbons Aromatic”

⁶ Do inglês “Mono Aromatic Compounds”

⁷ Do inglês “Total Hydrocarbons Compounds”

uma quantidade maior de material particulado de baixo diâmetro. Material particulado do diesel contém principalmente materiais carbonáceos, fração orgânica solúvel (SOF)⁸, sulfatos e traços de metais. Vários constituintes do SOF (como PAHs e nitro-PAHs) são mutagênicos e/ou carcinogênicos (TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

O uso de combustíveis alternativos para reduzir os impactos ambientais das emissões da combustão do diesel tem sido vastamente realizado. Entre essas alternativas, combustíveis a base de ésteres obtidos de óleos vegetais, chamados de biodiesel, podem ser usados em motores do ciclo diesel sem modificações consideráveis. O biodiesel pode tornar-se uma excelente alternativa de combustível, já que é livre de compostos aromáticos e sulfurosos, gerado a partir de fontes renováveis de energia, considerado não tóxico e biodegradável (CORREA;ARBILLA,2006; TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

A cadeia carbônica do biodiesel contém geralmente entre 16 e 24 carbonos e contém ainda um grupamento éster no final da cadeia. Biodiesel contém aproximadamente 11 % em massa de oxigênio. Além disso, o biodiesel é praticamente livre de enxofre, compostos aromáticos, metais e óleos residuais. Estas propriedades aumentam a eficiência de combustão e conseqüentemente melhoram o “perfil” das emissões. As misturas de biodiesel e diesel reduzem a emissão de material particulado (PM), hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e óxidos de enxofre (SO_x). No entanto, as emissões de NO_x são ligeiramente aumentadas dependendo da concentração do biodiesel no combustível. (ALTIPARMAK, 2007; TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

Neste contexto, o biodiesel é uma excelente opção para substituir os combustíveis fósseis. É um combustível alternativo tecnicamente viável, ambientalmente aceitável e amplamente disponível. É também um combustível biodegradável com baixa pressão de vapor e fator de emissão (CORREA;ARBILLA, 2006).

⁸ Do inglês “Soluble Organic Fraction”

2.4.3 – Toxicidade das emissões da combustão de diesel e biodiesel

A toxicidade da exaustão do diesel é bem documentada na literatura: a exaustão do diesel é classificada pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC)⁹ como provavelmente cancerígeno para humanos (Grupo 2A) e é a maior fonte de material particulado fino (que tem diâmetro menor que 2,5) do ar urbano (TURRIO-BALDASSARRI, 2006; CORREA;ARBILLA, 2006). Partículas desse material particulado tem alta probabilidade de se depositarem no trato respiratório e iniciarem, à longo prazo, doenças respiratórias como um tumor de câncer (SIDHU, 2001; TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

Muitos estudos demonstraram a existência de uma relação quantitativa entre as características do diesel, composição das emissões e seus efeitos biológicos. Westerholm e Li (1994 apud TURRIO-BALDASSARRI, 2004) determinaram que combustível contendo PAHs, MAHs e enxofre tem uma forte influência sobre a emissão de PAH. É geralmente aceito que as principais fontes de PAHs na exaustão do diesel são a combustão incompleta desses compostos, pirosíntese durante a combustão e modificação de um PAH em outro. Além disso, a mutagenicidade da fração orgânica da emissão do diesel, principalmente devido a PAHs substituídos, mostraram terem grande dependência da presença de enxofre e aromáticos no combustível (TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

A literatura, contudo, apresenta dados um tanto quanto contraditórios sobre a emissão de compostos tóxicos e os dados disponíveis raramente estão associados com certa significância estatística. Desta forma, tem-se dificuldade na criação de uma certa idéia dos benefícios para a exposição humana devido a utilização do biodiesel (TURRIO-BALDASSARRI, 2004).

2.5 – Cromatografia Gasosa com detecção por espectrometria de massas

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos em duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel.

⁹ Do inglês “International Agency for Research on Cancer”

A descoberta da cromatografia como uma técnica analítica é atribuída ao botânico russo M. Tswett o qual, no início do século 20 conseguiu separar os pigmentos de cloroplastos de folhas verdes de plantas utilizando um tubo de vidro com carbonato de cálcio.

Na Figura 4, representa-se a separação de dois solutos, em uma coluna cromatográfica. Estes são separados devido a maior ou menor interação com a fase estacionária.

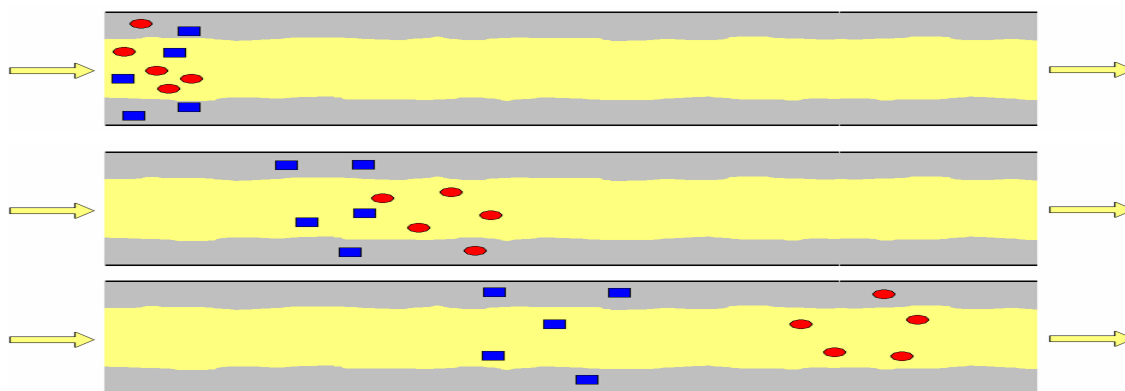


Figura 4. Representação esquemática da separação de dois solutos em uma coluna cromatográfica.

Na cromatografia gasosa (GC)¹⁰, a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. Sua única função é transportar o analito através da coluna. Há dois tipos de cromatografia gasosa: cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido. Como a cromatografia gás-líquido tem ampla aplicação em todas as áreas das ciências, seu nome foi reduzido para cromatografia gasosa (GC) simplesmente. A cromatografia gás-líquido baseia-se na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase imobilizada líquida na superfície de um sólido inerte (SKOOG, 2002).

A cromatografia gasosa frequentemente está acoplada a técnicas seletivas de espectroscopia e eletroquímica, gerando os assim chamados *métodos hifenados* que dão ao químico ferramentas poderosas para a identificação de componentes em misturas complexas. Na parte de detecção, a espectrometria de massa (MS)¹¹, dentre todas as

¹⁰ Do inglês “Gas Chromatography”

¹¹ Do inglês “Mass Spectrometry”

ferramentas analíticas disponíveis para os cientistas, é talvez a de mais ampla aplicabilidade. Esta técnica é capaz fornecer informação sobre: (1) a composição elementar de amostras; (2) as estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; (3) a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; (4) a estrutura e a composição de superfícies sólidas; e (5) as razões isotópicas de átomos nas amostras (SKOOG, 2002).

O acoplamento de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS), torna-se a mais poderosa técnica analítica para pesquisas em poluição atmosférica. Através desta técnica é possível separar os compostos de uma mistura complexa, coletada nos mais diferentes ambientes, e determinar a sua composição qualitativa e quantitativa. A Figura 5 ilustra a representação esquemática de um aparelho de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

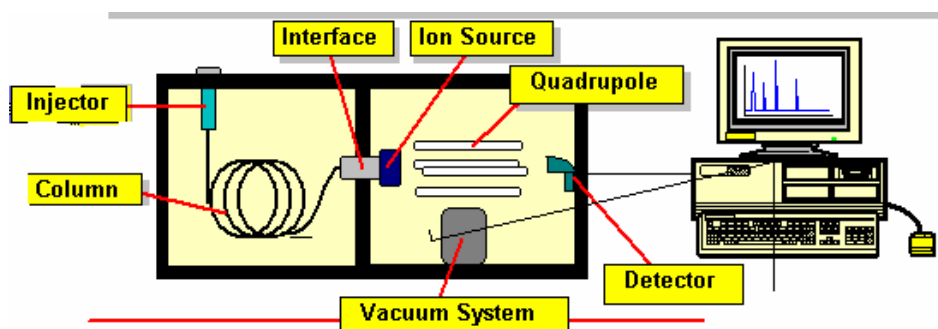


Figura 5. Representação esquemática de um GC/MS.

A cromatografia gasosa tem a função de separar os compostos da amostra. Após serem separados em suas respectivas bandas, os compostos são fragmentados e ionizados em um padrão característico da espécie química. A geração desses íons pode ocorrer basicamente por dois processos: impacto de elétrons ou ionização química. O primeiro desses dois processos é mais comumente utilizado e é ilustrado de duas formas diferentes na Figura 6. As moléculas dos analitos são eluidas da coluna cromatográfica e recebem uma “chuva” de elétrons para sofrerem fragmentações e ionizações características.

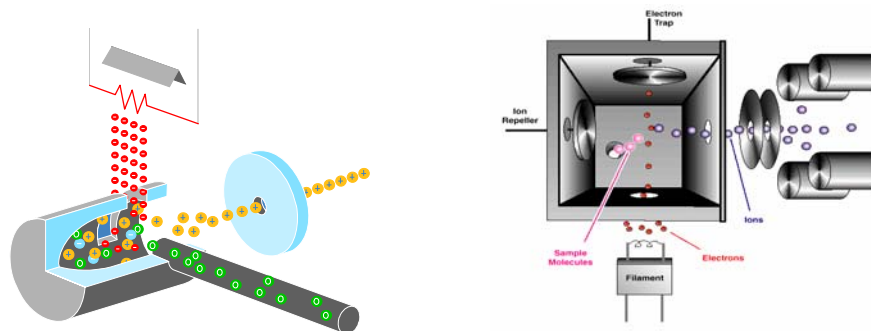
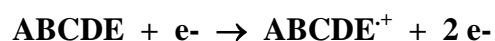
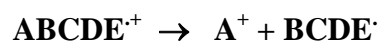
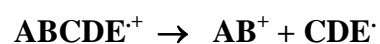
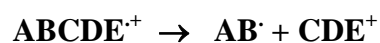


Figura 6. Representações esquemáticas do processo de ionização em GC/MS

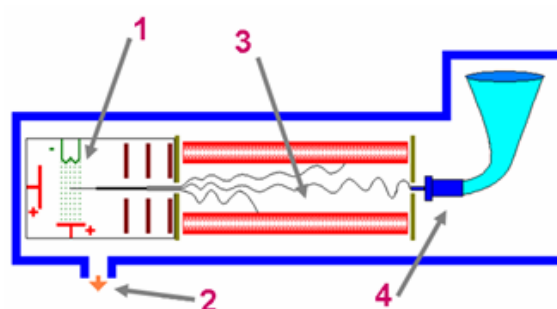
A seqüência no processo de fragmentação/ionização com posterior detecção pode ser sumarizada em três etapas consecutivas. Inicialmente ocorre o bombardeamento por elétrons na molécula. A reação pode ser representada como segue:



Posteriormente o íon formado se fragmenta, como representado pelos três processos a seguir:



Os fragmentos iônicos formados são separados magneticamente (no quadrupolo) de acordo com suas massas moleculares (razão massa/carga) e contados no detector de massas. Uma representação mais detalhada do espectrômetro de massa pode ser visualizada na Figura 7.



- 1- Câmara de Ionização: Elétrons gerados por um filamento aquecido bombardeiam a amostra. Os fragmentos ionizados (carga +1) são repelidos pelo eletrodo positivo e conduzidos ao separador magnético.
- 2- Saída de Vácuo: Todo o interior do MS deve estar sob alto vácuo (10^{-6} Torr).
- 3- Separador Magnético: A ação do campo magnético deixa apenas íons com determinada razão Massa / Carga atravessar esta área do equipamento.
- 4- Detector Uma válvula fotomultiplicadora ou um fotodiodo gera um sinal elétrico proporcional ao número de íons que incide sobre o elemento.

Figura 7. Representação esquemática do espectrômetro de massas.

A partir do espectro de massas obtido para cada um dos compostos (já que se trata de uma “identidade molecular”), pode-se realizar uma pesquisa automática em uma biblioteca de espectros padrões dos equipamentos. A Figura 8 ilustra um pico cromatográfico e o espectro de massas para o composto eluído.

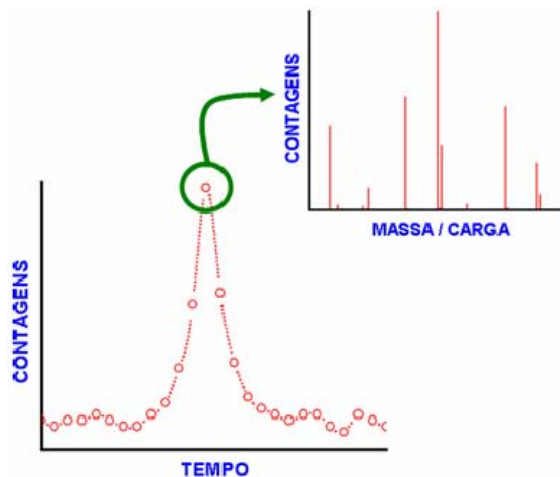


Figura 8. Representação de um cromatograma e o espectro de massas para o composto eluído.

Vários fabricantes oferecem equipamentos de cromatografia gasosa que podem apresentar interface direta com vários tipos de espectrômetros de varredura rápida. A maioria dos espectrômetros de massa, no entanto, é do tipo quadripolar. A Figura 9 mostra uma figura de um GC/MS de última geração (marca Perkin Elmer) e um esquema do seu quadripolo.



Figura 9. GC/MS Clarus 600 da Perkin Elmer e o esquema do quadripolo deste equipamento

Em laboratórios que realizam pesquisas sobre poluição atmosférica, é fundamental a utilização de um sistema apropriado para coleta de grandes volumes.

Para coletas deste gênero, é comum a utilização de cartucho contendo materiais adsorventes específicos para cada tipo de amostra. A amostragem consiste na passagem de um determinado volume de amostra (100-4000 mL) pelo interior do cartucho adsorvente. Para tanto, utiliza-se, convencionalmente, bombas manuais de vácuo. Os compostos orgânicos (VOC) presentes na amostra gasosa ficam adsorvidos no cartucho.

Realizada a amostragem, os cartuchos são então levados ao laboratório para que seja realizada a dessorção térmica (TD)¹². Muitas vezes a dessorção é realizada em equipamentos que contenham amostradores automáticos. Nestes casos, chama-se ao processo, como um todo, de dessorção térmica automática (ATD)¹³. A Figura 10 mostra uma foto de ambos os tipos de dessorvedores térmicos.

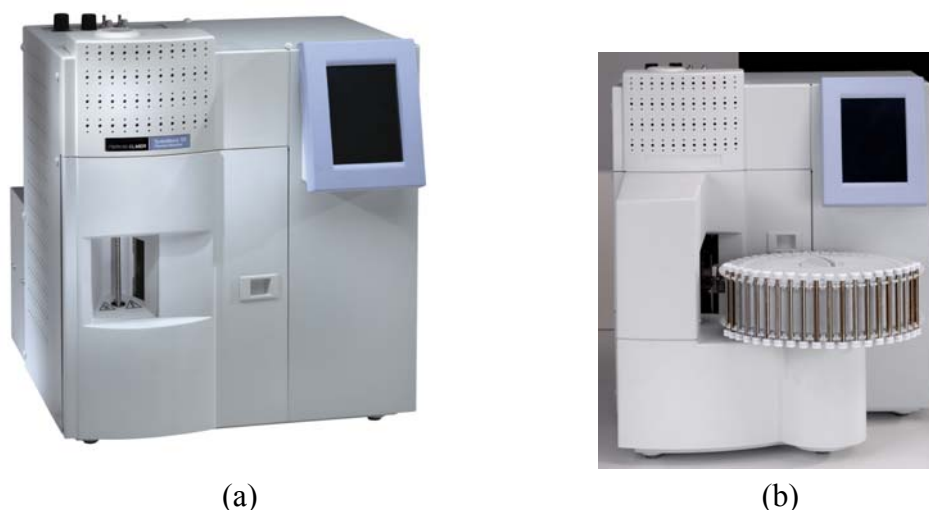


Figura 10. Equipamentos específicos para análises de gases: (a) TurboMatrix TD e (b) Turbo Matrix ATD, ambos da Perkin Elmer.

2.6 – Métodos para análise de VOC no ar

O interesse na determinação de compostos orgânicos voláteis (VOC) tem crescido nas últimas décadas. O VOC é um precursor da formação do *smog* fotoquímico (DERWENT;JENKIN;SAUNDERS,1995). Além disso, muitos VOC são conhecidos pelos seus efeitos danosos sobre o conforto e saúde humana, quando expostos por longos ou curtos períodos. Um efeito que causa desconforto é o mau odor gerado quando alguns desses compostos estão no ambiente. Efeitos adversos à saúde incluem

¹² Do inglês “Thermal Desorber”

¹³ Do inglês “Automated Thermal Desorber”

irritação em membranas mucosas (olhos, nariz e garganta), *stress* psicológico e reações toxicológicas no longo prazo. Consequentemente os VOC têm sido considerados um parâmetro essencial para se avaliar a qualidade do ar em ambientes internos e externos (RIBES, 2007).

A complexidade da ocorrência dos VOC na atmosfera, em termos da composição (compostos polares e não polares, muito voláteis ou semi-voláteis) e da abundância (abaixo do limite de detecção até a saturação do espectrômetro de massa), requer a necessidade de versatilidade dos métodos analíticos (BRANCALEONI et al, 1999). Este fato aumenta significativamente a complexidade do desenvolvimento dos métodos e sua validação.

Métodos de amostragem utilizando adsorventes e *canisters* têm sido empregados com sucesso para coleta de VOC no ar. Nos métodos utilizando adsorventes, o ar é bombeado para o interior dos tubos de vidro ou aço, preenchidos com material adsorvente apropriado para cada tipo de amostra. Os materiais adsorventes são os mais variados, como carvão ativado, Tenax TA, XAD-2, Carbotrap, Carbopack, Carbosieve e Carboxen 569. Estes materiais adsorventes são apropriados para os mais diferentes tipos de VOC. No entanto, a combinação de diferentes tipos de adsorventes pode permitir uma ampla faixa de aplicação de VOC (RIBES, 2007).

As amostras são geralmente analisadas por separação em cromatografia gasosa. Três formas de detecção são comumente usadas: detecção por ionização de chama, captura de elétrons e espectrometria de massas. Apenas a cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas tem a capacidade de identificar os componentes sem a necessidade de injeção de padrões analíticos.

O espectrômetro de massas, através de fragmentação de substâncias separadas anteriormente pela coluna cromatográfica, identifica as substâncias comparando sua sequência de fragmentos com uma biblioteca interna. Os métodos indicados pela USEPA para análise de compostos orgânicos voláteis são: *o Compendium Method TO-1 – Method for the determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* (USEPA,1984a); *Method –TO 2 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* (USEPA,1984b); *Method TO-3 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gás Chromatography with Flame*

Ionization and Electron Capture Detection (USEPA, 1984c); *Method TO-14A-Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography* (USEPA,1999a); *Compendium Method TO-15 – Determination Of Volatile Organic Compounds (VOC) in Air Collected in Specially- Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography Mass-Spectrometry (GC/MS)* (USEPA,1999b) e o *Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes* (USEPA, 1999c).

Sendo que os métodos TO-1, TO-2 e TO-3 datam de 1984, estes foram aperfeiçoados pelos métodos TO-14 A, TO-15 e TO-17 que datam de janeiro de 1999. Os métodos da USEPA citados compreendem amostragem e análise. Porém estes tratam a amostra da mesma forma, ou seja, passa-se um volume de ar por tubo empacotado com adsorvente (TO-1, TO-2 e TO-17), ou sistema de criogenia para análise de compostos altamente voláteis (TO-3), ou coletam a amostra através de um *canister* de aço inoxidável (TO-14A e TO-15) e passam a amostra por um sistema criogenicamente resfriado para concentrar os compostos orgânicos voláteis da amostra. Posteriormente a esta concentração do analitos, o *trap* é aquecido para liberação das substâncias para análise em sistema de cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) ou apenas por cromatografia gasosa (GC), com detetores específicos como ionização de chama, captura de elétrons ou um conjunto com os dois detetores.

Os métodos utilizando *canisters* proporcionam a vantagem de coletar a amostra e analisá-la sem o efeito de diluição, ou seja, pode coletar um volume pequeno de amostra que mesmo assim será representativo. Os métodos TO-1, TO-2 e TO-17 respectivamente indicam a coleta de amostra por tubos com adsorventes *Tenax*, *Carbon Molecular Sieve* (peneira molecular de carbono) e vários tipos de adsorventes. Estes métodos oferecem maior facilidade e praticidade na coleta que os métodos utilizando *canisters*. Além disso, esses métodos oferecem maior facilidade de limpeza do sistema de coleta que os *canisters*. A cada ciclo de análise os matérias adsorventes são renovados, enquanto que os *canisters* estão condicionados a um rigoroso sistema de limpeza depois de cada coleta.

3. Materiais e Métodos

3.1 – Biodiesel e o processo de transesterificação

A reação de transesterificação para a produção de biodiesel pode ser realizada por rotas homogênea, heterogênea, enzimática e térmica. Utilizou-se nos experimentos, a rota homogênea tendo como matéria prima os resíduos gordurosos fornecidos por uma empresa de coleta e transporte de resíduos domésticos e a estrutura experimental do Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP) do Departamento de Engenharia Química da FURB. Esses resíduos apresentam certo grau de degradação em função da sua utilização térmica na produção de alimentos. Devido ao elevado índice de acidez e a presença de umidade nesses resíduos, houve a necessidade de efetuar-se uma secagem inicial para retirada da umidade e determinação do índice de acidez para definir as etapas de reação. Na catálise homogênea utilizou-se álcool etílico anidro, 99,5%, catalisador hidróxido de sódio a 1,0 % e resíduo gorduroso. A reação ocorreu em um reator batelada IKA LR-2 ST, com capacidade de 2 litros na escala de bancada e em um reator batelada multi-propósito com capacidade de 20 litros para escala piloto, conforme Figura 11. A relação resíduo gorduroso para óleo é 1: 6 molar, com um tempo de reação de uma hora (1:00 h). Após a reação, fez-se a destilação do excesso de álcool, lavagem e secagem do biodiesel e separação da glicerina.

a) ESCALA DE BANCADA



(a)

b) ESCALA PILOTO



(b)

Figura 11. Unidades Experimentais do LDP/DEQ: a)Bancada ; b)Piloto.

Os experimentos realizados na escala de bancada serviram para obtenção de dados possibilitando a mudança para a escala piloto. Realizaram-se vários experimentos

para a determinação das variáveis; como percentual de catalisador, umidade, índice de acidez, temperatura, tempo de reação, agitação e álcool em excesso.

O biodiesel produzido nos experimentos da escala piloto a partir de resíduo de óleo de fritura homogeneizado e padronizado em termos de índice de acidez e umidade, foi então acondicionado em quantidade suficiente (40 litros) para os ensaios analíticos de caracterização e de combustão em motor, conforme proposição inicial deste trabalho.

3.2– Diesel e misturas

Uma amostra de diesel, sem biodiesel, de 45 L foi doada pela Petrobrás Distribuidora S.A. Esta quantidade foi transportada para o Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicas (LabCET) da UFSC, onde foram realizados os testes de combustão. Neste mesmo laboratório foram feitas as misturas de biodiesel e diesel. Estas misturas (B2, B5, B10 e B50) foram preparadas com auxílio de provetas e pipetas volumétricas. Todas as proporções de biodiesel e diesel foram nomeados seguindo nomenclatura apropriada para identificar a proporção do biodiesel na mistura. No presente trabalho B2, B5, B10 e B50 representam, respectivamente, misturas de combustíveis com uma proporção volumétrica de 2%, 5%, 10% e 50% de biodiesel no diesel.

3.3 – Análise por GC/MS do biodiesel

A cromatografia gasosa tem por finalidade separar os compostos para posterior identificação. Consta, para tanto, de uma coluna cromatográfica anterior ao sistema de detecção. No caso das análises feitas neste trabalho para as análises diretas dos combustíveis, foram empregados dois tipos de colunas cromatográficas. A variação do tipo coluna visou a melhor separação dos ésteres presentes no biodiesel. As especificações das colunas empregadas estão sumarizadas na Tabela 2. A coluna Ciola-5MS é da marca Cromacon e a Elite-WAX, da Perkin Elmer. Como ambas as colunas apresentam capacidade para separações de ésteres, foram realizados testes empregando-se as duas colunas separadamente e acopladas em série, com a Ciola-5MS ligada ao injetor. O cromatógrafo gasoso (GC) utilizado neste trabalho é da Perkin Elmer, modelo Autosystem XL.

Tabela 2. Características das colunas cromatográficas empregadas na análise do biodiesel.

Nome	Dimensões	Temperatura	Característica	Aplicações
Ciola-5MS 5% fenil-dimetilpoli siloxano	30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro externo; 0,25 µm de espessura do filme	-60°C a 350°C	<ul style="list-style-type: none"> • Fase apolar • Quimicamente ligada • Alta estabilidade térmica • Alta resistência à oxidação e à hidrólise 	<ul style="list-style-type: none"> • Alcalóides • Aromáticos • Drogas de abuso • Herbicidas • Hidrocarbonetos • Compostos Halogenados • Pesticidas • Ésteres metílicos de ácidos graxos
Elite-WAX Polietileno glicol	30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro externo; 0,25 µm de espessura do filme	20°C a 250°C	<ul style="list-style-type: none"> • Fase moderadamente polar • Quimicamente ligada • Lavável com solventes para retirar contaminantes não voláteis • Não recomendável para reagentes sililantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Álcoois • Aromáticos • Óleos essenciais • Glicóis • Solventes polares • Ésteres metílicos

Uma vez separados, os compostos foram detectados no espectrômetro de massas (MS). Neste trabalho, o espectrômetro utilizado também é da PE, modelo Turbo Mass. Uma foto do equipamento completo, com dessorção térmica automática (ATD), utilizado em todas as análises físico-químicas deste trabalho é apresentada na Figura 12.

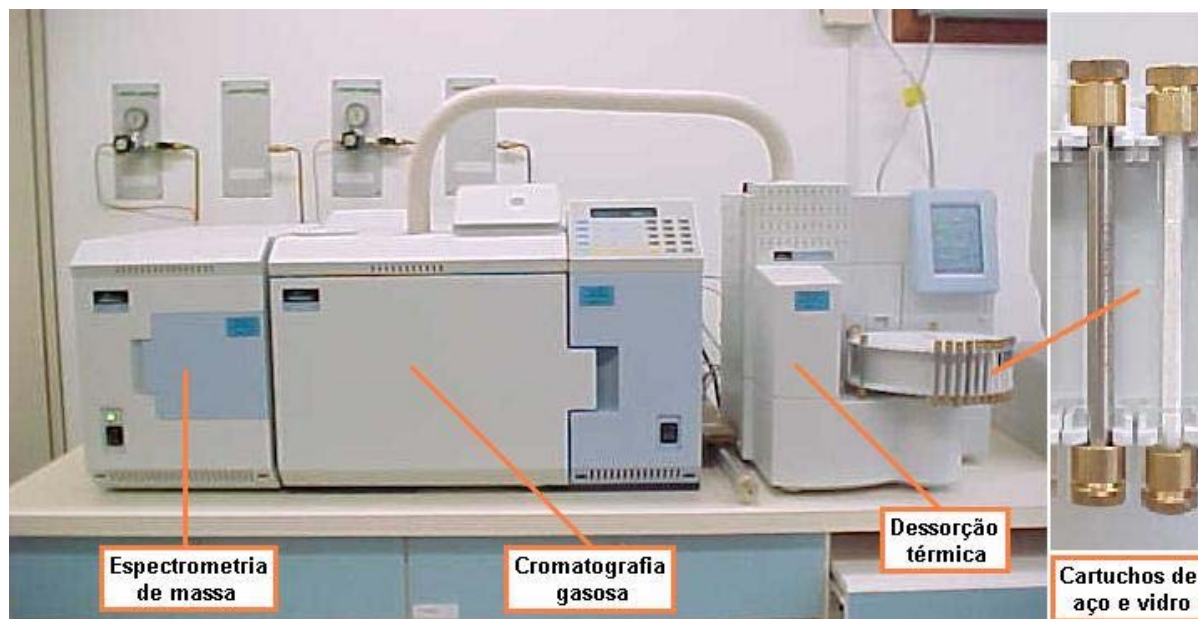


Figura 12 – Equipamento de análise: dessorção térmica automática (ATD), cromatógrafo gasoso (GC), espectrômetro de massa (MS).

3.3.1 – Parâmetros de análise por GC/MS do biodiesel

Devido a limitações de temperatura do ATD, esta parte do equipamento não foi empregada para as análises dos combustíveis líquidos. As injeções dos líquidos foram realizadas diretamente no injetor. A Tabela 3 sumariza os principais parâmetros utilizados nas análises físico-químicas dos combustíveis. Visando o maior aproveitamento na identificação dos compostos, evitando-se também possíveis reações dos ésteres com solventes (substituição do radical etila pela metila do metanol) e contaminação da amostra pela vidraria, foi preferida metodologia com injeção direta do biodiesel.

As condições cromatográficas foram avaliadas, para o estabelecimento do método analítico, através da realização de diversas análises preliminares. Nessas análises, foram testados diferentes parâmetros, entre eles: a programação da temperatura do forno, o tipo de injeção (split e splitless) com variação das razões de divisão e o tipo de coluna cromatográfica.

Tentativas de otimização do programa de temperatura do forno foram realizadas visando sempre à separação mais efetiva para o biodiesel, devido à complexidade de

separação dos ésteres presentes neste combustível. Esta metodologia analítica foi adaptada daquela descrita por Peng, Lan e Daí (2006, *in press*).

Tabela 3. Condições do sistema GC/MS para análise do biodiesel.

GC/MS	Injetor	Split, temperatura 250 °C Razão do split 100:1 0,3 µL do combustível
	Colunas	Ciola-5MS e Elite-WAX
	Pressão	15 psi
	Modo de ionização	EI+ (70 eV)
	Faixa de massa	33-350 UMA
	Velocidade do scan	1 Scan. S ⁻¹
	Temperatura da fonte do MS	220 °C
	Temperatura da interface	230 °C

A Figura 13 demonstra alguns cromatogramas obtidos em testes realizados com o intuito de otimizar o programa de temperatura do forno, para separação efetiva dos ésteres presentes no biodiesel. Os melhores programas de temperatura do forno encontrados para cada tipo de coluna cromatográfica, baseando-se na qualidade da identificação da biblioteca NIST, são aqueles descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Programas de temperatura otimizados para a separação dos ésteres presentes no biodiesel.

Coluna	Programa de temperatura
Ciola-5MS	100 °C; 20 °C/min até 170 °C; 0,5 °C/min até 230 °C; 10 °C/min até 300 °C Tempo total de 130 min
Elite-WAX	80 °C; 3 °C/min até 200 °C por 10 min; 6 °C/min até 230 °C por 5 min Tempo total de 60 min
Acopladas em série ¹⁴	100 °C; 1 °C/min até 200 °C por 10 min; 6 °C/min até 230 °C por 10 min Tempo total de 125 min

¹⁴ Com a Ciola-5MS conectadas ao injetor

O gás de arraste utilizado foi o hélio, devido a sua inércia química em relação às substâncias analisadas, respeitando o fluxo recomendado pelo fabricante para as características da coluna capilar. O volume de injeção foi padronizado em 0,3 μ L.

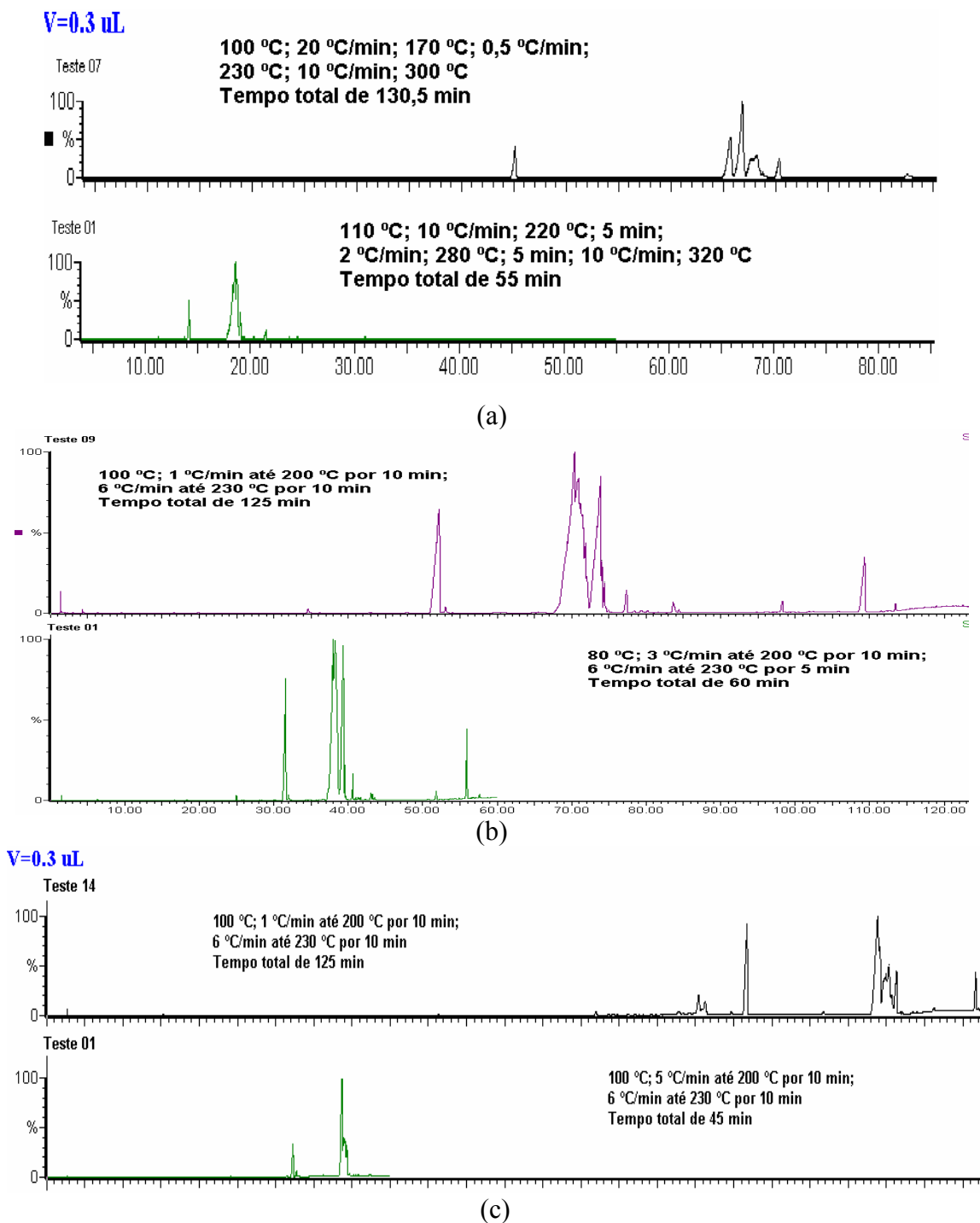


Figura 13. Cromatogramas obtidos da análise, por GC/MS, de injeções diretas de biodiesel utilizando-se diferentes programas de temperaturas do forno; (a) Ciola-5MS, (b) Elite-WAX e (c) Acopladas em série (*continuação*).

3.4 – Condições de operação e motor empregado

Os experimentos de combustão foram realizados no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Antes do motor ser utilizado nas coletas, foram realizados ajustes no mesmo. A Tabela 5 relaciona os principais reparos realizados no motor com o intuito de garantir seu perfeito funcionamento durante os ensaios.

Tabela 5. Reparos realizados no motor antes de serem realizados os ensaios.

Descrição	Quantidade
Troca de guias de válvula	2
Substituição do assento válvula	2
Retífica dos assentos	2
Retífica das válvulas	2
Substituição da bucha biela	1
Plainamento do cabeçote	1
Montagem de cabeçote	2
Teste magna-flux do virabrequim	1
Polimento do virabrequim	1

A Figura 14 mostra fotos realizadas do processo de retífica e limpeza das partes do motor antes que os ensaios fossem realizados.

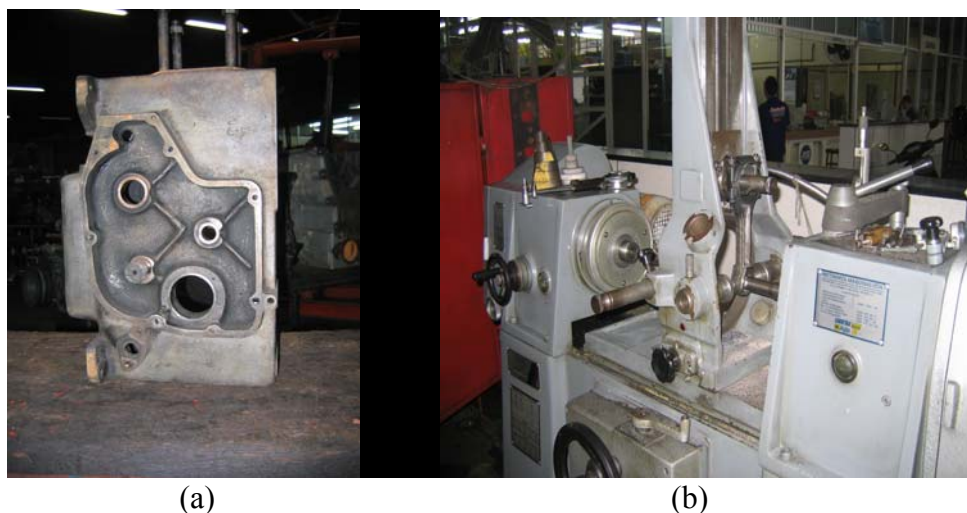


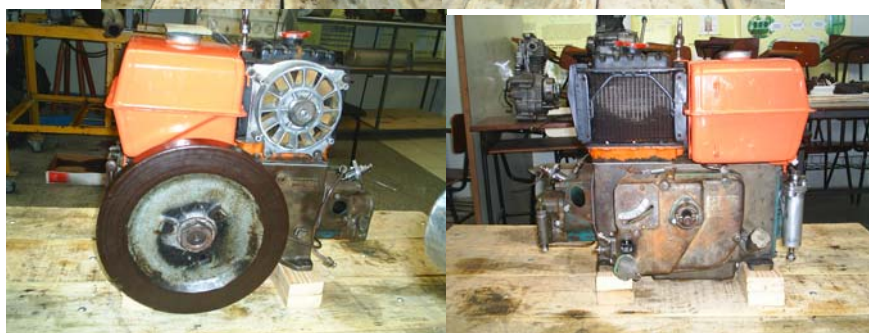
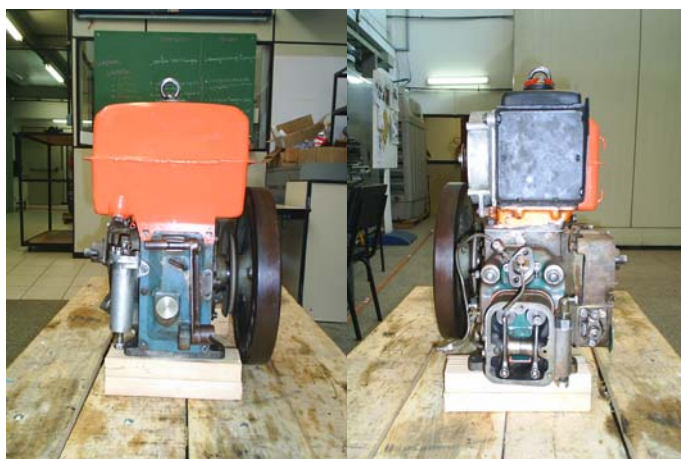
Figura 14. Reparos no motor antes de sua utilização nos ensaios.: (a) Bloco no motor na retífica e (b) Retífica do virabrequim.

Depois de realizados os devidos reparos na retífica, as partes foram transportadas para o LabCET, onde deu-se início a montagem das peças retificadas. A Figura 15 mostra fotos do processo de montagem das partes do motor, já retificadas, no

LabCET. O motor foi montado em bancada móvel para facilitar o seu deslocamento para locais arejados, onde foram realizadas as coletas.



(a)



(b)



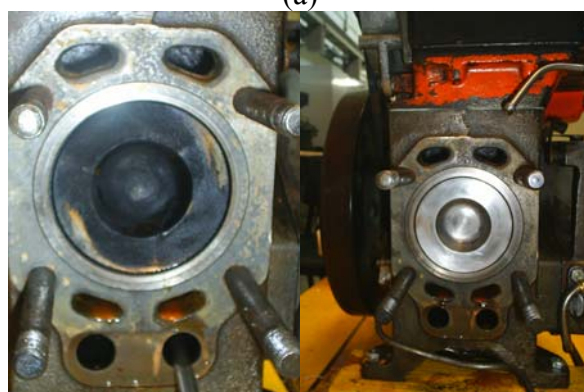
(c)

Figura 15. Fotos das etapas da montagem do motor no LabCET: (a) internas ao bloco, (b) periféricas ao bloco e (c) motor na bancada móvel

Além disso, antes de abastecer o motor com qualquer mistura de combustível, a câmara de combustão e as demais partes que continham algum tipo de resíduo de ensaios anteriores foram limpas. A Figura 16 mostra fotos retiradas entre as coletas, durante o processo de limpeza das partes do motor que, eventualmente, continham algum resíduo de combustível de ensaio anterior. Entre os ensaios foi trocado o filtro da bomba de combustível e todos os canos foram esvaziados e limpos com injeções de ar comprimido.



(a)



(b)



(c)

Figura 16. Fotos da limpeza das partes do motor entre os ensaios: (a) Limpeza do comando de válvulas (direita limpo, esquerda sujo), (b) Limpeza do pistão (direita limpo, esquerda sujo) e (c) Limpeza das demais partes.

Todos os ensaios iniciaram-se com o emprego de diesel puro (B0), para evitar a geração de resíduos da combustão de biodiesel na câmara de combustão e com isso, possivelmente, causar interferências na fidelidade das emissões. Os testes, portanto, começaram com o emprego de B0 até biodiesel puro (B100), passando por B2, B5, B10 e B50. Os ensaios foram realizados adotando-se como carga de referência, aproximadamente, 60% do débito máximo da bomba injetora, o que representa a grande maioria da carga de trabalho do microtrator em condições normais de utilização. O ponto de injeção foi regulado em $25^\circ \pm 5^\circ$, antes do ponto morto superior. A pressão de injeção foi de $125 \pm 5 \text{ kgf/cm}^2$ e a rotação em 1.000 rpm.

3.5 – Amostragem das emissões da combustão

As coletas foram realizadas em locais onde existem frequentes trocas de ar, facilitando a dispersão dos poluentes exauridos da combustão. A Figura 17 mostra fotos tiradas durante o experimento de coleta dos gases na exaustão do motor.

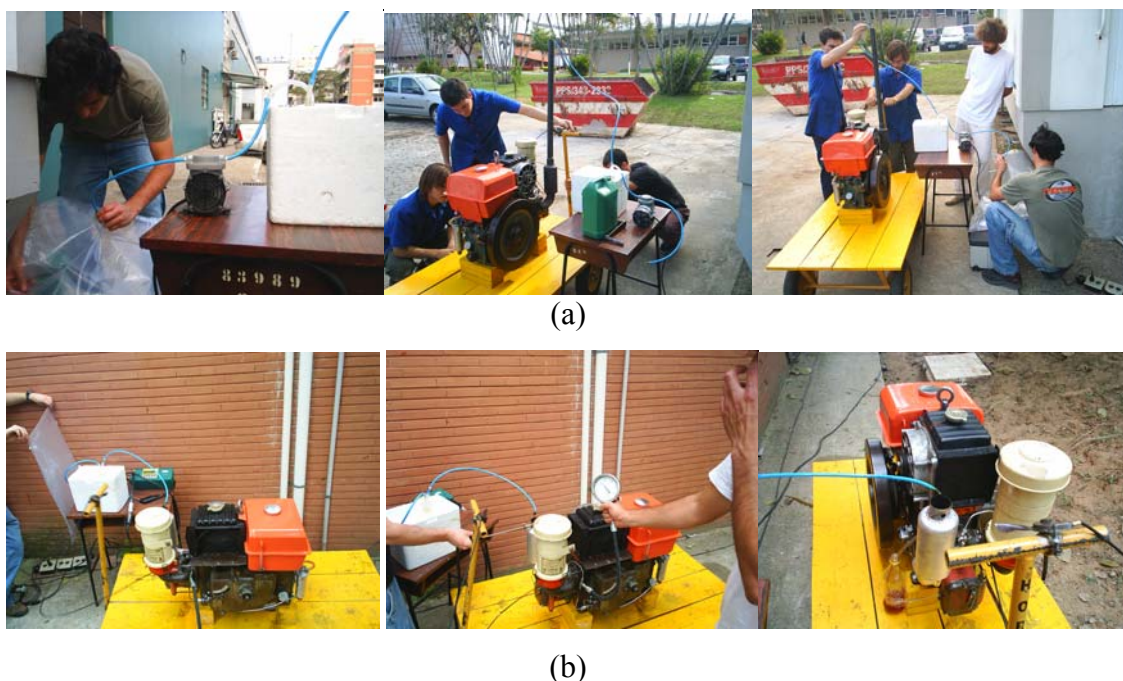


Figura 17^A. Fotos das coletas de gases na exaustão do motor: (a) Experimentos preliminares, (b) Amostragem preliminar e (c) Amostragem para quantificação.

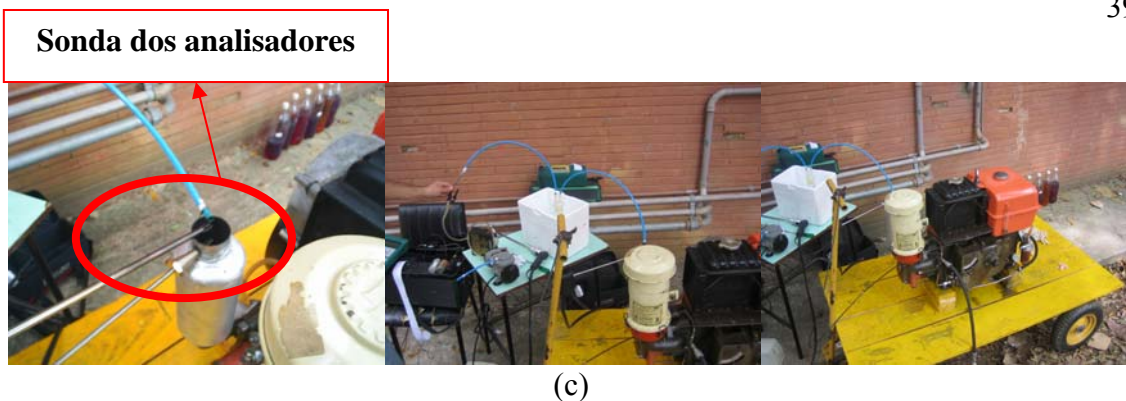


Figura 17^B. Fotos das coletas de gases na exaustão do motor: (a) Experimentos preliminares, (b) Amostragem preliminar e (c) Amostragem para quantificação, *continuação*.

3.5.1 – Coleta das emissões para análises cromatográficas

As amostras foram coletadas em sacos Tedlar (material inerte), específicos para coletas desta natureza. Neste caso, a amostra passa por uma bomba diafragma pressão/vácuo, que possui interior revestido de inox, para não absorver odores. Para amostragem de pontos com concentração odorante muito diferente, porém, a bomba deve ser limpa entre uma amostragem e outra, ou lavada com ar limpo. Antes de atingir o saco Tedlar, porém, o gás passa por um sistema de resfriamento para condensação dos vapores de água contidos na corrente da exaustão do motor. A

Figura 18 ilustra, esquematicamente, o sistema de coleta das amostras de gases de combustão no cano de descarga do motor.

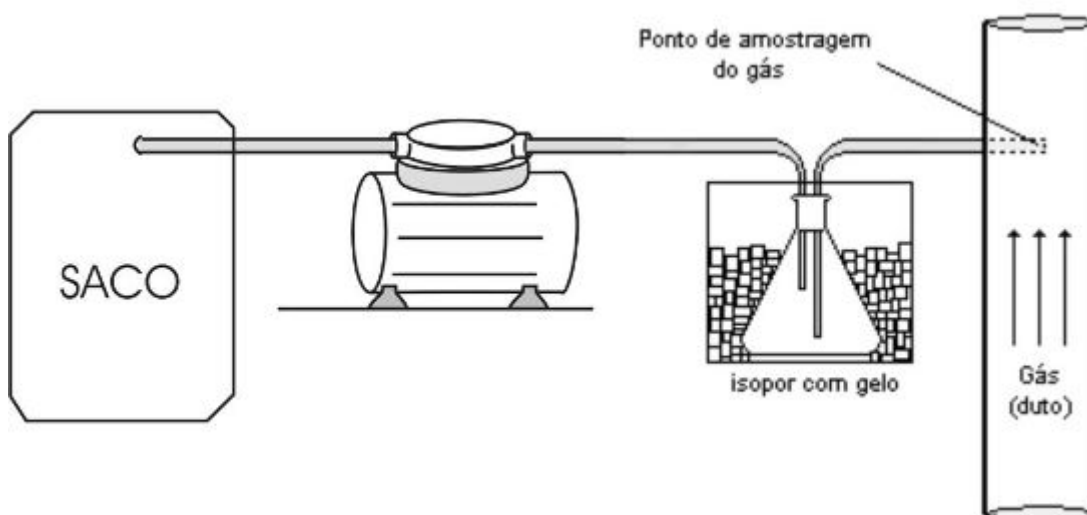


Figura 18. Sistema de coleta das amostras de exaustão do motor (em sacos de Tedlar)

Foram coletados, ao todo, 18 sacos (6 misturas combustíveis, em triplicata) nas coletas. Essas coletas dividiram-se em duas etapas. A primeira para aperfeiçoar os parâmetros de coleta no laboratório e identificação dos principais compostos exauridos na combustão das diferentes misturas. Na segunda etapa foram quantificados os BTEX e realizados os estudos de qualificação com diferentes materiais adsorventes (CarbotrapTM, Tenax TATM e mistura de ambos)¹⁵.

Conforme apresentado na Figura 19, a amostragem no laboratório para análises cromatográficas, a partir dos sacos Tedlar coletados na exaustão do motor, foram feitas em cartuchos em cartuchos adsorventes utilizando-se uma bomba manual.

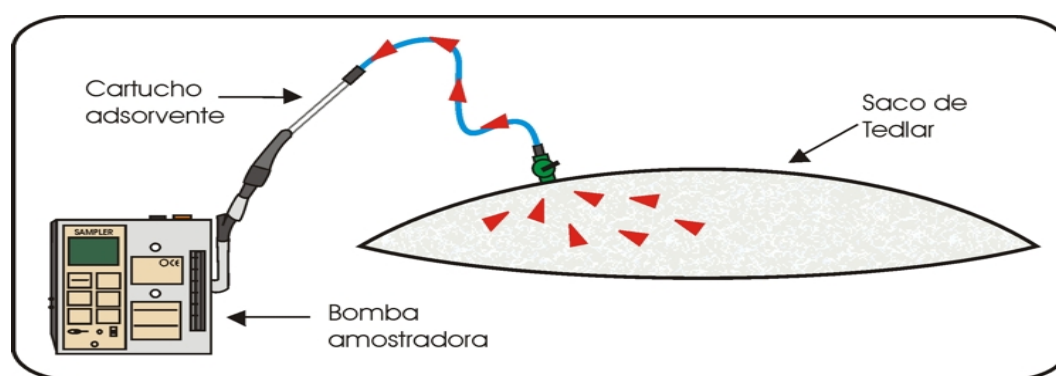


Figura 19. Esquema de amostragem dos gases do saco em cartuchos adsorventes.

O procedimento de amostragem no laboratório seguiu a metodologia TO-17 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997), que se baseia na amostragem ativa dos gases através da passagem do ar contaminado por cartuchos (tubos) preenchidos com material adsorvente. Os cartuchos utilizados foram fornecidos pela Supelco, construídos em aço inoxidável. Os materiais adsorventes selecionado, no caso, para amostragem específica de compostos orgânicos voláteis (VOC), foram o CarbotrapTM e Tenax TATM. Os tubos foram preenchidos com três diferentes composições de materiais adsorventes. O primeiro deles apenas com 300 mg de Tenax TATM. O segundo com 400 mg de CarbotrapTM. E o terceiro, com uma combinação de materiais adsorventes, empregou-se 150 mg de CarbotrapTM e 150 mg de Tenax TATM no mesmo tubo e separados por lã de vidro. Uma representação esquemática de cada um dos três tubos empregados nas coletas de laboratório pode ser vista na Figura 20. A Tabela 6 relaciona as principais propriedades dos materiais adsorventes.

¹⁵ Ver Figura 20

Tabela 6. Características dos materiais adsorventes empregados.

Adsorvente	Faixa de volatilidade dos analitos	Temperatura máxima (°C)	Área superficial específica (m ² /g)	Exemplos de analitos
Carbotrap TM	(n-C ₄) n-C ₅ até n-C ₁₄	400	100	Grande faixa de VOC incluindo alcenos, álcoois e aldeídos (p.e.>75°C) e todos os compostos polares com volatilidade nesta faixa.
Tenax	n-C ₇ até n-C ₂₆	350	35	Aromáticos exceto benzeno. Componentes não polares (p.e.>100°C) como hidrocarbonetos alifáticos a partir do n-C ₇ e compostos polares menos voláteis (p.e.<150°C)

Fonte: Manual de instrução do ATD, TurboMatrix da Perkin Elmer.

Estudaram-se seis misturas de biodiesel e diesel. Para cada material adsorvente, foram realizadas coletas em duplicata. Como se empregou três tipos de cartuchos adsorventes, no total coletou-se 36 amostras dos sacos Tedlar.

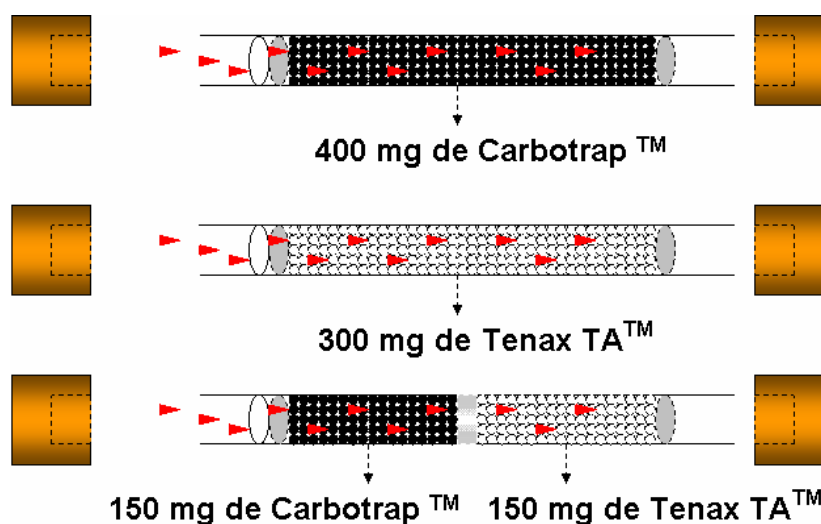


Figura 20. Representação esquemática dos três tipos de tubos empregados na coleta de laboratório.

Na coleta em laboratório, os gases foram succionados por uma bomba (de vácuo) da marca SKC, modelo 224-PCXR8 sob identificação SN633438, previamente

regulada através de um calibrador eletrônico DC-Lite (marca Drycal) para uma vazão de 100,0 mL/min¹⁶. Este procedimento ocorreu durante 3 minutos dando um volume total amostrado de 300 mL, em cada cartucho.

3.6 – Análise dos gases da combustão

As análises dos gases inorgânicos foram realizadas durante as coletas das amostras para análises cromatográficas. Como pode-se verificar na fotografia (c) da Figura 17 as sondas dos analisadores de gases foram colocadas transversalmente ao fluxo de exaustão dos gases de combustão, conforme recomendações do fabricante.

Para as análises cromatográfica dos gases de combustão, após a coleta nos sacos Tedlar (material inerte), os sacos foram transportados para o Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQAr) do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS). O sistema de análises cromatográficas é o mesmo descrito na seção 3.2 e ilustrado na foto da Figura 12. No caso das análises de VOC a partir dos sacos Tedlar, o sistema de dessorção térmica automática foi empregado, diferentemente das análises do biodiesel líquido.

3.6.1 – Parâmetros dos analisadores de gases inorgânicos

Neste trabalho foram utilizados dois analisadores de gases de combustão. Estes equipamentos foram calibrados pelos seus respectivos fornecedores e equilibrados antes de cada coleta, para verificar se as medidas de oxigênio condiziam com a composição química média da atmosfera.

Para análises de CO, NO e NOx utilizou-se um analisador Tempest 100 da marca Telegan. Já para o SO₂ utilizou-se um analisador Quintox modelo KM9106. A Tabela 7 relaciona as especificações, dos aparelhos utilizados no experimento.

¹⁶ Vazão ideal para este caso, de modo a evitar difusão molecular (conforme TO-17, USEPA, 1997).

Tabela 7. Especificações dos analisadores empregados.

Parâmetros medidos	Range	Resolução	Precisão	Analisador
Monóxido de carbono (CO)	0-1000 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm	Tempest 100
Óxido de Nitrogênio (NO)	0-1000 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm	Tempest 100
Óxido de Nitrogênio (NOx)	0 – 200 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm	Tempest 100
Dióxido de enxofre (SO ₂)	0-2000 ppm	1 ppm	< 100 ppm: ± 5 ppm	Quintox da KM9106

3.6.2 – Parâmetros de análise por ATD-GC/MS das emissões da combustão

Dessorção térmica automática (ATD): Tanto o condicionamento dos cartuchos (limpeza dos cartuchos para a amostragem) quanto a dessorção dos compostos retidos no adsorvente durante uma amostragem foram realizados no ATD. Os “splits” do dessorvedor foram ajustados de modo a permitir que apenas 3,7 % dos compostos dessorvidos chegassem à coluna.

Cromatografia gasosa (GC): O forno do cromatógrafo teve a seguinte programação: temperatura inicial de 30 °C mantida por 4 min; aquecimento a uma taxa de 25,0 °C/min até 130 °C por 5 min; aquecimento a uma taxa de 7,0 °C/min até 230 °C por 3,5 min, completando a rampa de aquecimento. As colunas empregadas na separação foram Elite-Wax da PE e Ciola-5ms da Cromacon agrupadas em série.

Espectrometria de massas (MS): Os parâmetros utilizados na detecção dos compostos foram: Mass range (m/z) = 33-350 (*full scan*, ou seja, varredura completa dos compostos). Tempo de aquisição: 30 min.

A Tabela 8 sumariza as condições do sistema de análises cromatográficas empregado na qualificação dos VOC e quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). O programa de temperatura foi testado para diversas amostras visando sempre otimizar a separação dos compostos e minimizar o tempo de análise.

Tabela 8. Condições do sistema ATD-GC/MS para análise dos gases de exaustão do motor.

GC/MS	Colunas	Ciola-5MS, 5% fenil Metilpolisiloxisano, 30 m, 0,25 mm (ID) e 0,25 µm de comprimento do filme. Elite Wax, polietileno glicol, 30 m, 0,25 mm (ID) e 0,25 µm de comprimento do filme.
	Pressão	15 psi
	Programa de temperatura do forno	30 °C inicialmente por 4 min, 25 °C/min até 130 °C por 5 min, 7 °C/min até 230°C por 3,5 min. Tempo total de 30 min
	Modo de ionização	EI+ (70 eV)
	Faixa de massa	33-350 uma
	Velocidade do scan	1 Scan. S ⁻¹
	Temperatura da fonte do MS	210 °C
	Temperatura da interface	230 °C

Para as análises dos VOC no LCQAr, foram otimizados os volumes de coleta. Para tanto, conforme recomendado pela TO-17 (USAPE), realizou-se extrações com tubos conectados em série. A Figura 21 mostra uma foto do sistema, com os cartuchos em série, empregado para otimizar o volume de extração.



Figura 21. Foto do sistema de extração dos compostos com tubos em série.

A Figura 22 apresenta os cromatogramas obtidos pela otimização dos volumes amostrados nos cartuchos em série. Nos testes, no entanto, foram empregados tubos

contendo 400 mg CarbotrapTM, 300 mg de Tenax TATM e adsorventes em série. Para exaustão da combustão de B0 e B100 a quantidade de compostos no segundo tubo não excedeu, para nenhum cartucho, 5 % da quantidade total de compostos adsorvidos no primeiro tubo (da frente). Este cálculo foi realizado levando-se em conta as áreas cromatográficas de cada um dos cromatogramas (frente e trás).

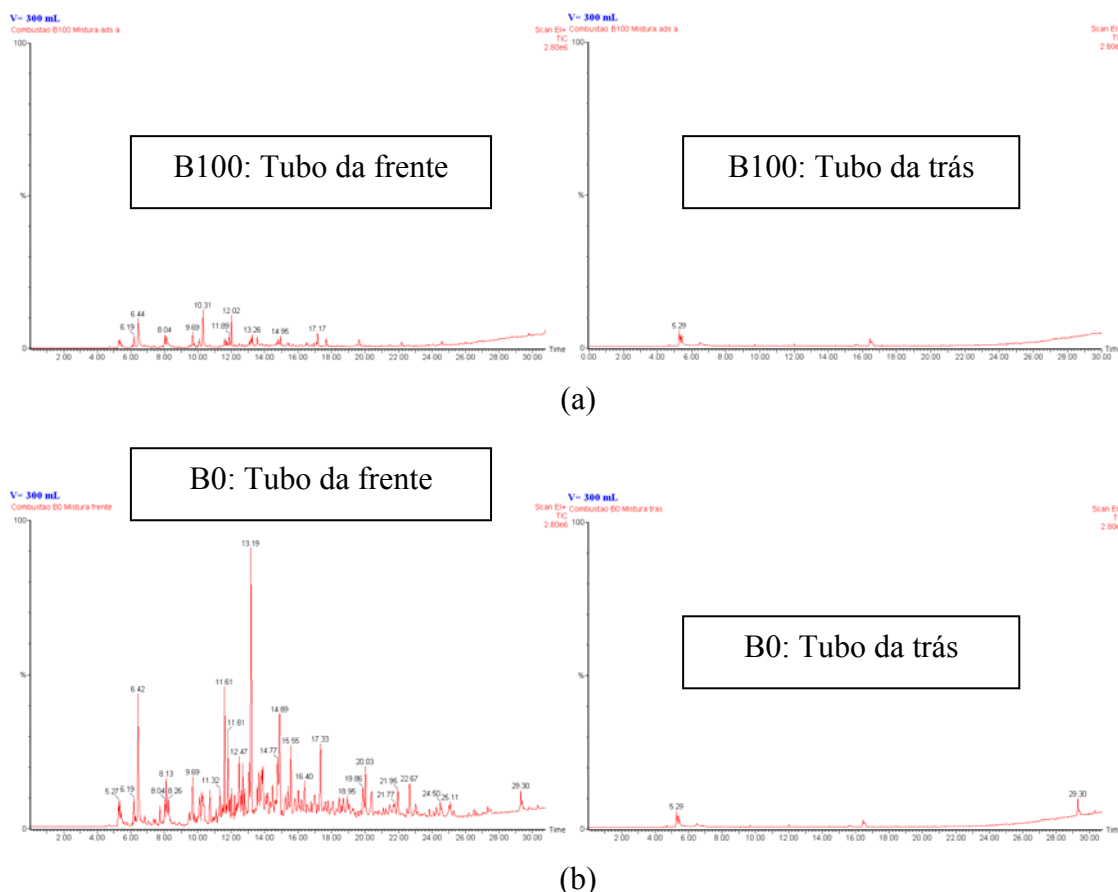


Figura 22. Otimização dos volumes amostrados para quantificação em tubo com adsorventes em série: (a) B100 (esquerda, tubo da frente e direita, tubo de trás) e (b) B0 (mesma ordem de (a)).

3.6.3 – Controle de qualidade das quantificações dos BTEX

Para quantificação dos BTEX, foram realizadas calibrações externas com 15 pontos para cada curva de calibração dos compostos. Os coeficientes de correlação (R) das curvas apresentaram ótimos ajustes das curvas com os pontos ($R > 0,999$). O limite de detecção para cada composto foi determinado empregando-se uma curva de calibração em baixas concentrações. Seguindo as recomendações de Ribani et al (2004), considera-se limite de detecção o valor gerado pela multiplicação de 3,3 vezes a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração (s), em baixas

concentrações, dividido pelo coeficiente angular da curva (S). Os limites de detecção para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram respectivamente, 3 ppb, 4 ppb, 7 ppb e 5 ppb .

O limite de quantificação, também seguindo a mesma recomendação de Ribani et al (2004), é definido como 10 vezes a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração, em baixas concentrações, dividido pelo coeficiente angular da curva. Os limites de quantificação para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram respectivamente, 8 ppb, 11 ppb, 21 ppb e 16 ppb. Brancos de campo foram analisados e os resultados não indicaram contaminação significativa.

Além disso, uma ferramenta de controle de qualidade (QC)¹⁷ do equipamento foi utilizada. Injetou-se um padrão cromatográfico que continha uma concentração intermediária na faixa de concentração da curva de calibração. Este padrão foi lido como amostra para verificar se a concentração determinada era diferente daquela do padrão. Os resultados não apresentaram diferenças maiores que 5 % para nenhum BTEX.

¹⁷ Linguagem do equipamento derivada do inglês “Quality Control”.

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Composição química do biodiesel de óleo de fritura

A identificação apresentou similaridade dos compostos para as três combinações de coluna (Ciola-5MS, Elite-WAX e estas colunas acopladas em série). No entanto, o tempo do ciclo de análise foi menor, com uma identificação satisfatória, quando se utilizou somente a coluna Elite-WAX.

Como se pode ver na Figura 23, as separações, quando se utilizou as colunas acopladas em série, foram similares às obtidas com a coluna Elite-WAX. No entanto, devido ao tamanho da coluna em série (60 metros), o tempo das análises utilizando-se este sistema torna-se inviável. Além disso, uma análise com duas colunas cromatográficas acopladas em série gera despesas adicionais, já que se tratam de materiais de consumo. Portanto, apenas seria justificável a utilização deste sistema se as separações cromatográficas fossem melhoradas significativamente.

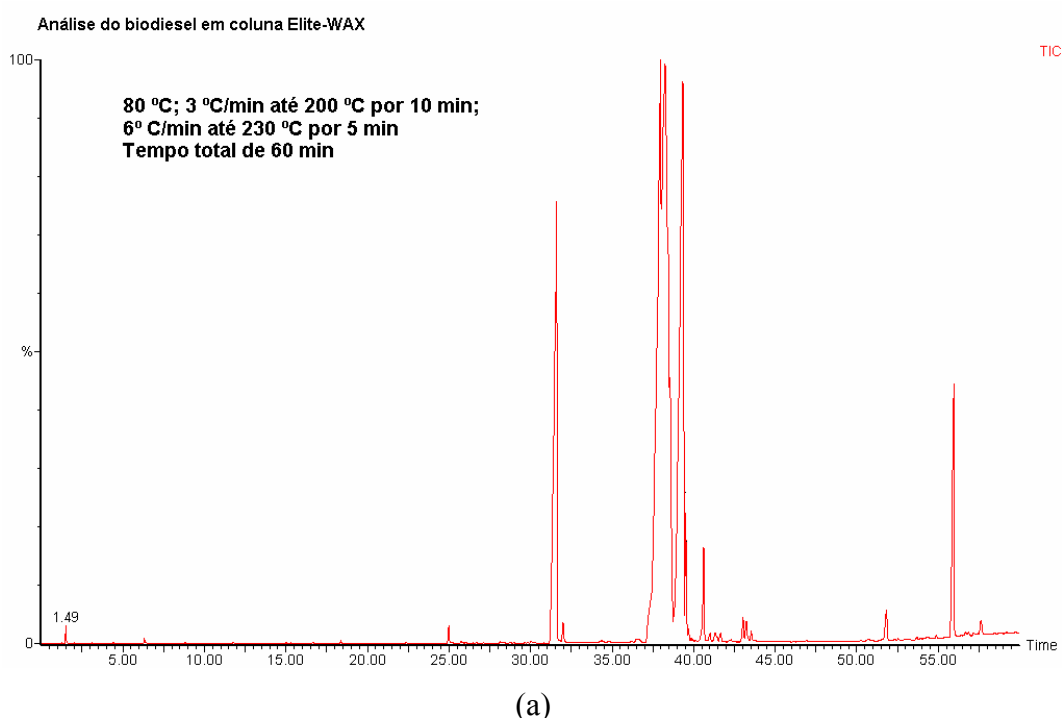


Figura 23^A. Cromatogramas obtidos para a separação do biodiesel com (a) coluna Elite-WAX e (b) colunas Ciola-5MS e Elite-WAX acopladas em série.

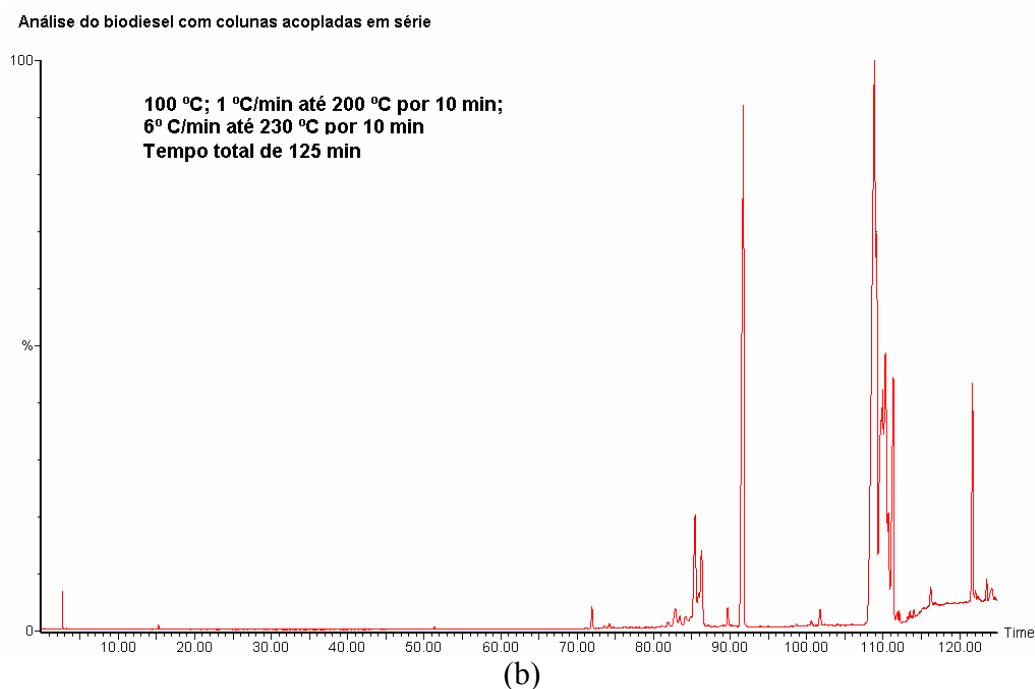


Figura 23^B. Cromatogramas obtidos para a separação do biodiesel com (a) coluna Elite-WAX e (b) colunas Ciola-5MS e Elite-WAX acopladas em série, *continuação*.

Identificou-se nas análises do biodiesel 35 compostos com probabilidade maior que 75 %, segundo a biblioteca NIST. A Figura 24 mostra o cromatograma obtido para a melhor separação com a coluna Elite-WAX e a relação de 20 compostos presentes em todas as análises do biodiesel. A Tabela A 1, no Apêndice, relaciona uma listagem contendo nome, tempo de retenção, massa molecular, fórmula molecular e probabilidade na identificação dos principais compostos presentes no biodiesel.

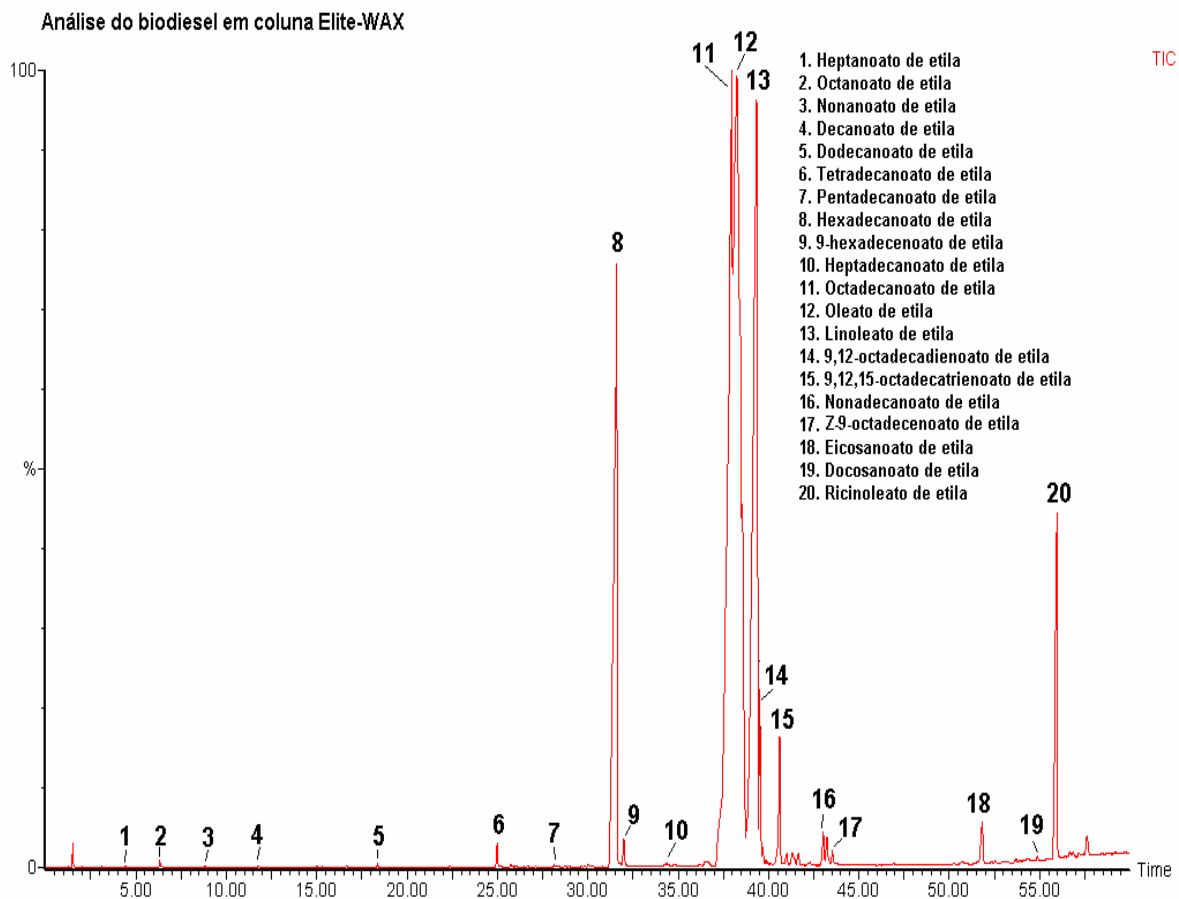


Figura 24. Cromatograma de identificação do biodiesel com análise em coluna Elite-WAX.

Os resultados da identificação do biodiesel, gerado de resíduos de óleo de fritura, demonstram que o combustível utilizado no teste de emissão era formado, prioritariamente, por ésteres etílicos. Os compostos encontrados são característicos de óleos de fritura, provenientes de óleo de soja, e foram identificados em trabalho recente da literatura (PENG;LAN;DAI, 2006). Desta forma, pode-se verificar que o processo de transesterificação foi realizado com sucesso e que o biodiesel empregado nos testes é formado por ésteres etílicos.

4.2 – Resultados das emissões

4.2.1 – Emissões inorgânicas

Os compostos inorgânicos determinados na exaustão da combustão de diferentes combustíveis (B0, B2, B5, B10, B50 e B100) foram CO, NO, NO_x e SO₂. A Tabela 9 relaciona os valores de proporção, para estes compostos, encontrados na emissão da exaustão do motor.

Tabela 9. Média (n=5)¹⁸ e desvio padrão (95% de confiança) das análises de CO, NO, NO_x e SO₂ exauridos da combustão de misturas de diesel e biodiesel

Combustível	Emissão, ppm			
	CO	NO	NO _x	SO ₂
B0	1800,4 ± 140,4	10,8 ± 1,6	11,6 ± 1,9	259,0 ± 12,6
B2	1809,4 ± 101,7	11,8 ± 1,8	12,8 ± 1,8	237,4 ± 10,7
B5	1814,2 ± 110,1	14,9 ± 0,4	16,1 ± 0,6	207,0 ± 8,7
B10	1783,2 ± 130,8	16,2 ± 1,6	17,2 ± 1,6	122,0 ± 9,2
B50	1361,9 ± 152,1	17,2 ± 1,5	18,8 ± 1,9	106,8 ± 9,4
B100	1141,3 ± 54,9	19,4 ± 0,5	20,4 ± 0,5	77,6 ± 22,0

A Figura 25 mostra, de forma esquemática, os resultados das proporções de CO, NO, NO_x e SO₂ na combustão de diferentes de combustíveis.

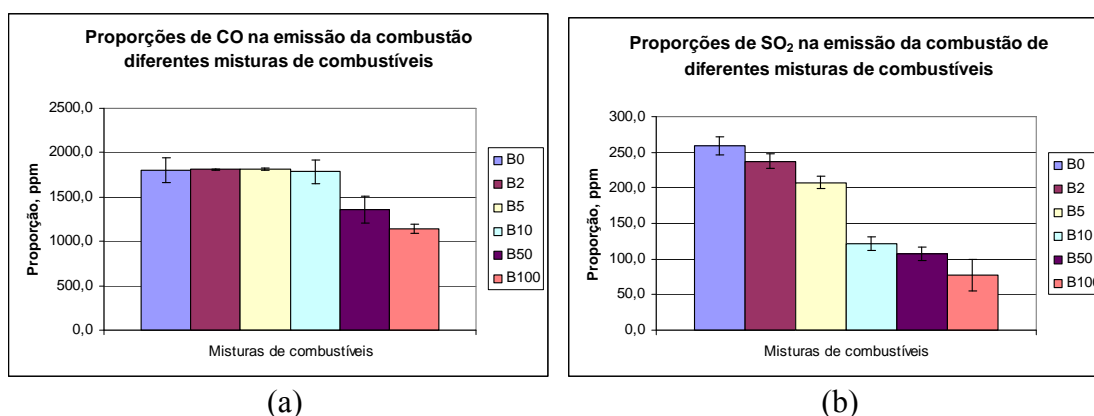
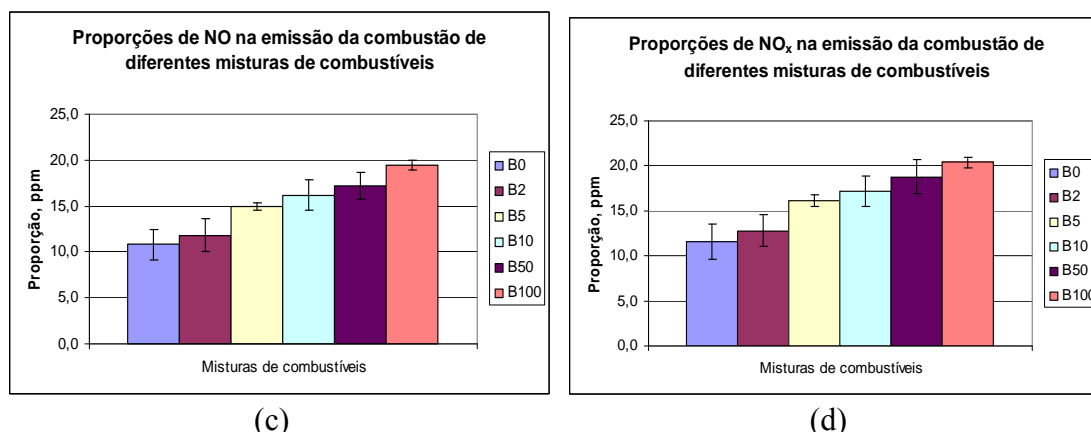


Figura 25^A. Média (n=5) e desvio padrão (95% de confiança) das análises de (a) CO, (b) SO₂, (c) NO e (d) NO_x exauridos da combustão de misturas de diesel e biodiesel

¹⁸ n = número de replicatas



(c) (d)
 Figura 25^B. Média (n=5) e desvio padrão (95% de confiança) das análises de (a) CO, (b) SO₂, (c) NO e (d) NO_x exauridos da combustão de misturas de diesel e biodiesel, *continuação*.

4.2.1.1 – Monóxido de Carbono (CO)

Os resultados da quantificação de monóxido de carbono (CO) mostraram-se em concordância com trabalhos da literatura, como o de Usta et al (2005, p.751) e Tashtoush, Al-Widyan e Ai-Shyoukh (2003, p.290), que realizaram testes em bancada dinamométrica com condições similares às empregadas neste trabalho. Em rotações próximas a 1000 rpm e alimentação de oxigênio próxima àquela empregada nos testes deste trabalho (18 %), a faixa de proporção de CO na exaustão encontrada por estes autores é similar àquela aqui encontrada.

Um comportamento similar ao observado em diversos estudos (USTA et al, 2005; TASHTOUSH, AL-WIDYAN E AI-SHYOUKH, 2003; DOURADO et al, 2003; TURRIO-BALDASSARI et al, 2004; CANAKCI, 2007) foi encontrado para o CO neste trabalho. Sua proporção na emissão reduziu em cerca de 35 %, em relação ao diesel, quando se alimentou o motor com biodiesel puro (B100). A Figura 26 mostra um comparativo das emissões de CO na combustão de B2, B5, B10, B50 e B100 em relação as encontradas para o diesel (B0). Percebe-se que variações significativas na proporção de CO foram encontradas para misturas contendo maior quantidade de biodiesel (B50 e B100).

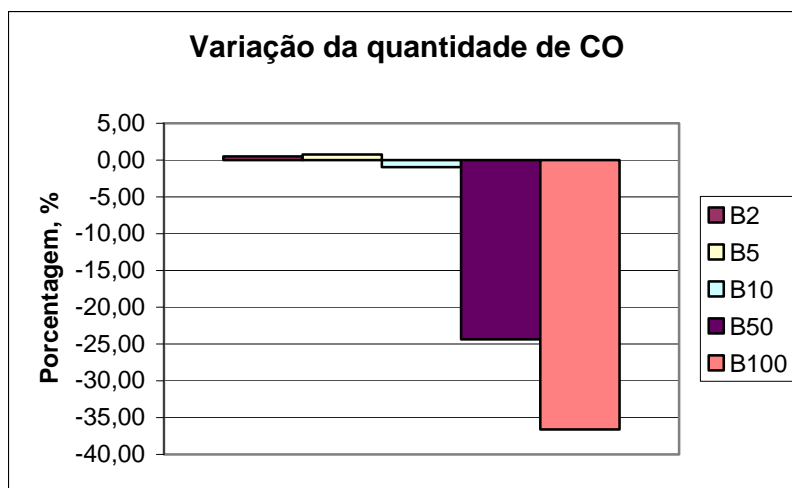
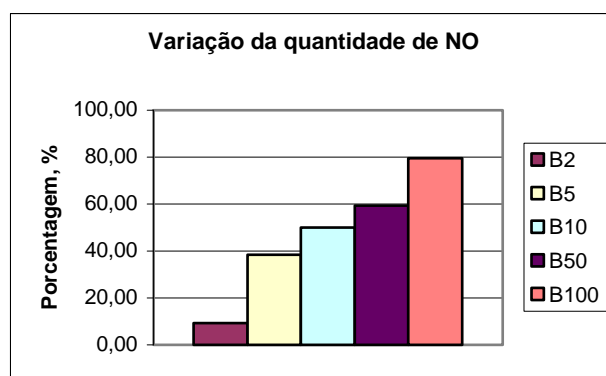


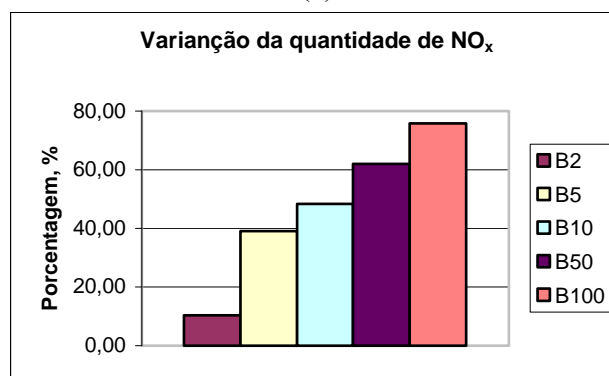
Figura 26. Variação da quantidade de CO, em relação ao B0, exaurida da combustão de misturas de diesel e biodiesel.

4.2.1.2 – Óxidos de nitrogênio (NO e NO_x)

Os resultados de NO e NO_x (NO + NO₂) estão em concordância com o estudo de Dourado et al (2003, p.1314), que utilizou biodiesel de óleo de fritura. Houve um aumento de aproximadamente 80 % na emissão de NO e 75 % na emissão de NO_x.



(a)



(b)

Figura 27. Variação da quantidade de (a) NO e (b) NO_x, em relação ao B0, exaurida da combustão de misturas de diesel e biodiesel.

Duas interpretações divergem quanto a explicação do comportamento das emissões de NO_x (USTA et al, 2005, p.742). Alguns trabalhos, como Lin e Huang (2003 apud USTA et al, 2005, p.742), relatam a redução na emissão de NO_x para motores alimentados com biodiesel. Aumento de oxigênio na mistura encurta o tempo de ignição. Desta forma, reduz a quantidade de combustível premisturado e a temperatura máxima de combustão. Reduzir a temperatura máxima de combustão, significa a redução na emissão de NO_x . No entanto, a maioria dos estudos, como o de Gonzalez et al (2000) e Agarwal et al (2001 apud USTA et al, 2005, p.742), defende que maior temperatura de combustão do biodiesel causa um aumento na emissão de NO_x . Maior temperatura de exaustão dos gases provenientes da combustão do biodiesel indicam maior concentração de NO_x .

Estudos mais recentes, como o de Canakci (2007, p.1172), defendem que a maior quantidade oxigênio no biodiesel pode propiciar um aumento deste elemento na câmara de combustão e com isso facilitar a formação de NO_x . No entanto, sua formação está associada a outros fatores, como a concentração de oxigênio e a temperatura de combustão.

4.2.1.3 – Dióxidos de enxofre (SO_2)

Os resultados demonstraram uma significativa diminuição (70%) na emissão de SO_2 (Figura 28). Estes resultados mostram concordância com diversos trabalhos na literatura e pode ser justificado pela pequena quantidade de enxofre presente no biodiesel comparativamente ao diesel (TASHTOUSH;AL-WIDYAN;AL-SHYOUKH,2003; DOURADO et al, 2003). A redução da emissão de SO_2 reduz o risco de chuva ácida. Conseqüentemente, a redução de potênciais chuvas ácidas é um motivador mundial ao aumento da quantidade biodiesel adicionado ao diesel.

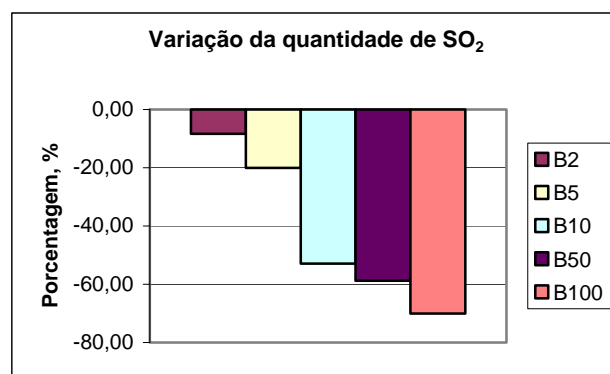


Figura 28. Variação da quantidade de SO_2 , em relação ao BO, exaurida da combustão de misturas de diesel e biodiesel.

4.2.2 – Emissões orgânicas

Neste trabalho consideram-se como emissões orgânicas aquelas provenientes dos chamados compostos orgânicos voláteis (VOC). São enquadrados como VOC aqueles compostos que são adsorvidos nos materiais adsorventes, tais quais aqueles empregados nestes experimentos, quais sejam, Tenax TATM e CarbotrapTM.

4.2.2.1 – Qualificação dos VOC

A qualificação dos VOC foi realizada para todas as emissões das misturas de combustível nos três tipos de cartuchos utilizados (300 mg de Tenax TATM, 400 mg de CarbotrapTM e 150 mg de ambos os adsorventes em série)¹⁹. Consideraram-se como compostos identificados apenas aqueles compostos cuja probabilidade de identificação, seguindo a biblioteca NIST, foi igual ou superior a 75 %.

Nessas condições, foram identificados nas emissões da combustão, para todos os materiais adsorventes empregados, um número total de 120, 117, 116, 121, 114 e 100 compostos referentes às misturas de combustíveis, B0, B2, B5, B10, B50 e B100. Pequenas mudanças foram detectadas para os diferentes materiais adsorventes empregados.

Teoricamente, o tubo que contém ambos os adsorventes, CarbotrapTM e Tenax TATM, teria a capacidade de adsorver uma grande quantidade compostos (n-C₄ até n-C₂₆)²⁰ e identificar compostos que, eventualmente, não ficariam retidos em um dos adsorventes isoladamente. Desta forma, os resultados de qualificação apresentados referem-se apenas aos experimentos realizados com os cartuchos que continham estes dois adsorventes em série.

Os compostos identificados nos principais picos cromatográficos estão indicados na Figura 29, para B0, e relacionados na Tabela A 2 (Apêndice) por classes de compostos.

¹⁹ Para maiores esclarecimentos a respeito de preenchimentos dos tubos, ver Figura 20.

²⁰ Ver Tabela 6 para maiores detalhes.

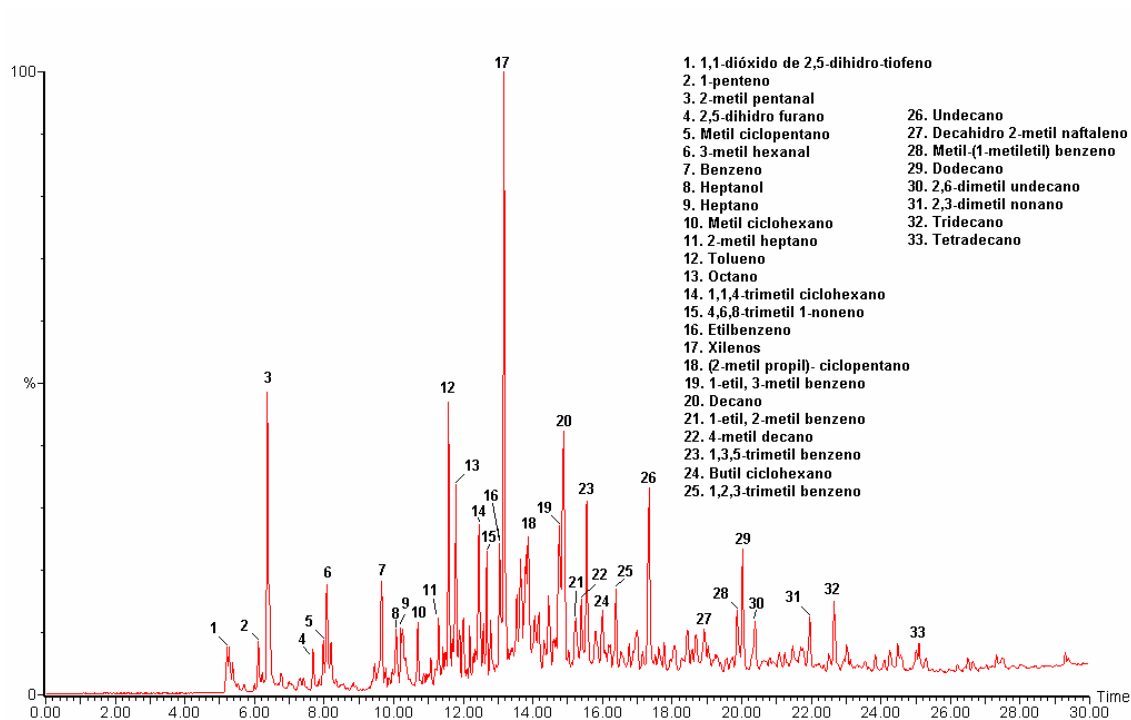


Figura 29. Cromatograma de identificação das emissões da combustão de B0

Os compostos identificados na combustão do B0 são prioritariamente hidrocarbonetos. Dos 33 maiores picos cromatográficos, 28 são hidrocarbonetos (9 aromáticos e 19 hidrocarbonetos alifáticos e ciclano). Desta forma, percebe-se uma predominância de hidrocarbonetos nas emissões da combustão de diesel.

A Figura 30 mostra o cromatograma obtido para as análises das emissões da combustão de B2. A Tabela A 3 relaciona os compostos identificados nos principais picos cromatográficos nas análises das emissões desta mistura.

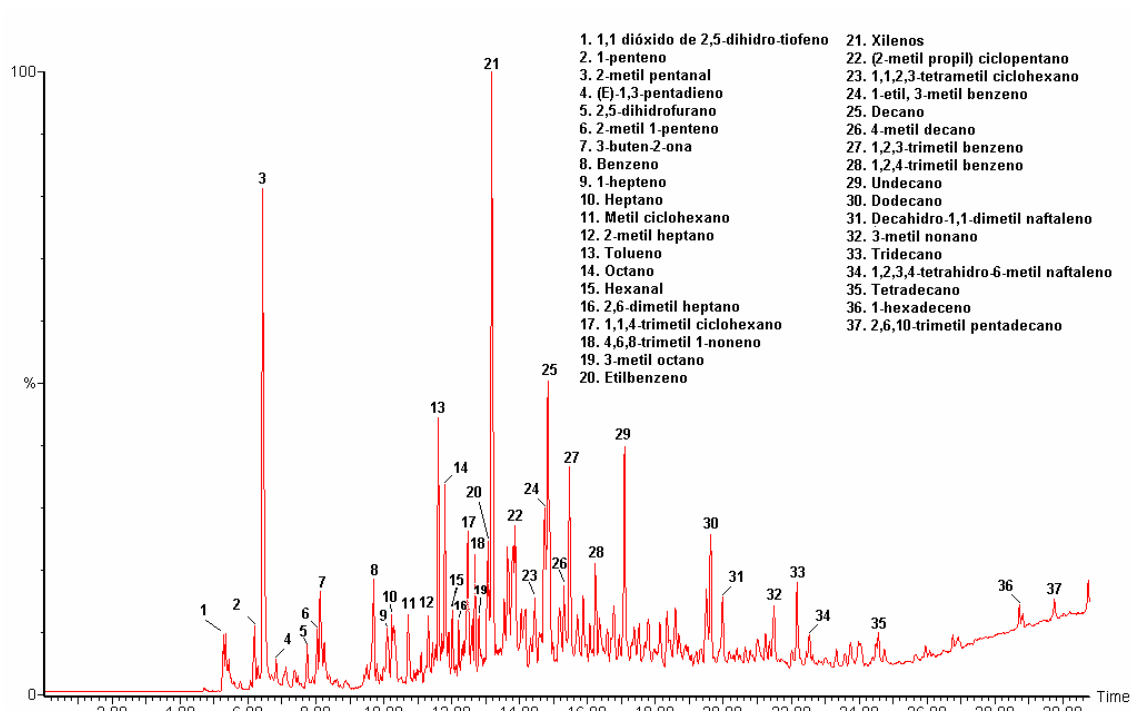


Figura 30. Cromatograma de identificação das emissões da combustão de B2

De forma geral as emissões da combustão do B0 e do B2 apresentam grande similaridade, já que a quantidade de biodiesel na mistura B2 é relativamente pequena (2 % em volume). Assim grande parte dos compostos identificados para o B0 estão presentes também nas emissões da combustão do B2. A função química mais presente na identificação das emissões do B2 continuou sendo os hidrocarbonetos, com 24 compostos dos 37 prioritariamente identificados.

A Figura 31 demonstra o cromatograma obtidos para as análises das emissões provenientes da combustão do B5. O maior pico do cromatograma (composto 21) é dos xilenos, compostos monoaromáticos. A Tabela A 4 relaciona a listagem dos principais compostos identificados na combustão desta mistura.

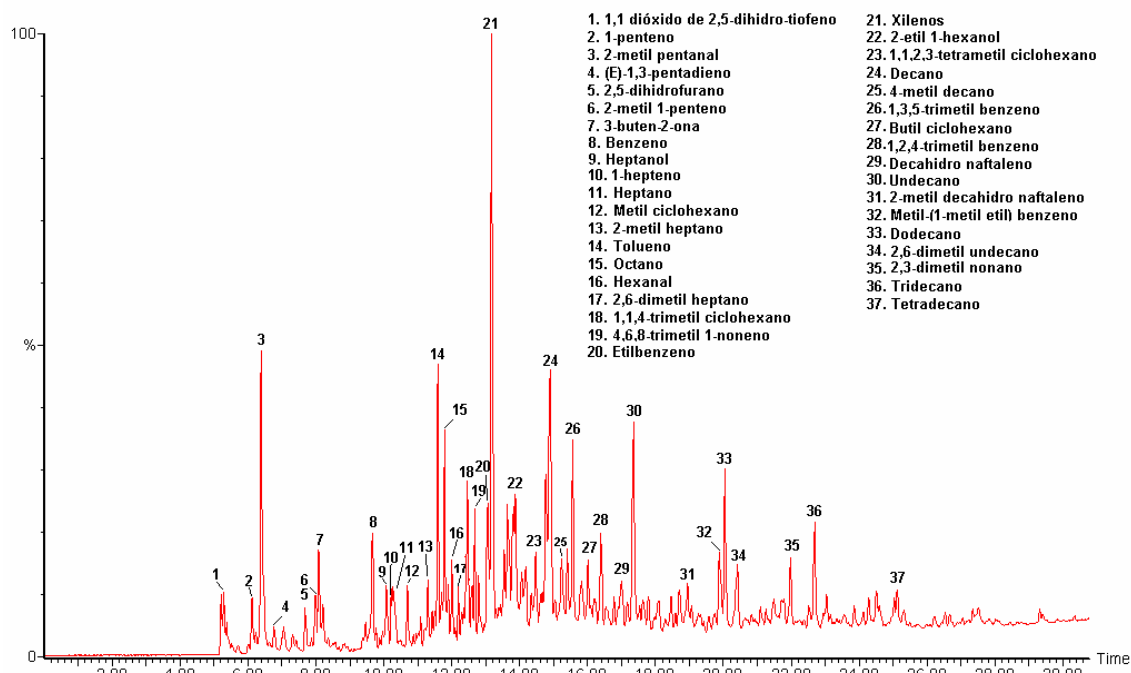


Figura 31. Cromatograma de identificação das emissões da combustão de B5

A identificação das emissões provenientes da combustão de B5 apresenta compostos também similares aos identificados nas misturas anteriores (B0 e B2). No entanto, para o B5 foi identificado o 2-etil 1-hexanol. Devido à presença de mais oxigênio na câmara de combustão do motor (o biodiesel apresenta, aproximadamente, 11 % em massa de oxigênio), compostos oxigenados são gerados com maior frequência. Desta forma, é justificável a presença de funções orgânicas oxigenadas, como álcoois, nas emissões de misturas que contenham biodiesel.

A Figura 32 mostra o cromatograma obtido para as análises das emissões provenientes da combustão do B10. O composto com o maior pico cromatográfico identificado continua sendo os xilenos. Percebe-se que mesmo com adição de 10% em volume do biodiesel ao diesel, continua-se tendo emissão significativa de monoaromáticos (benzeno, etolueno, etilbenzeno e xilenos).

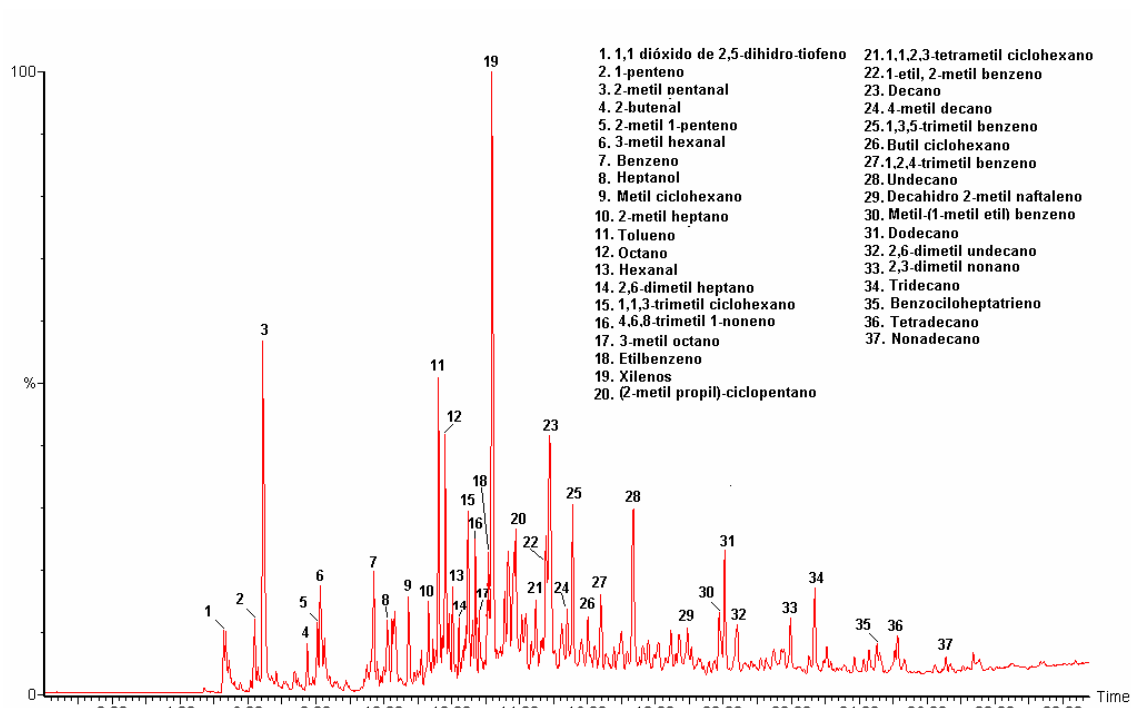


Figura 32. Cromatograma de identificação das emissões da combustão de B10.

A Tabela A 5 relaciona os principais compostos identificados na combustão do B10. Percebe-se a presença de aldeído (3-metil hexanal) e aldeído com ligação dupla na cadeia carbônica (2-butenal) nas emissões da combustão desta mistura. Desta forma, evidencia-se o aumento da presença de compostos com funções químicas oxigenadas quando se aumenta a quantidade de biodiesel ao diesel.

A Figura 33 demonstra o cromatograma obtido para as análises das emissões provenientes da combustão de B50. O cromatograma destaca 43 compostos identificados. Os picos demonstram um perfil característico de emissão de diesel, já que os picos cromatográficos do biodiesel encontram-se em menor quantidade. Desta forma, provavelmente, existe uma sobreposição dos picos característicos da emissão do diesel sobre os do biodiesel, mesmo estando em iguais proporções no combustível.

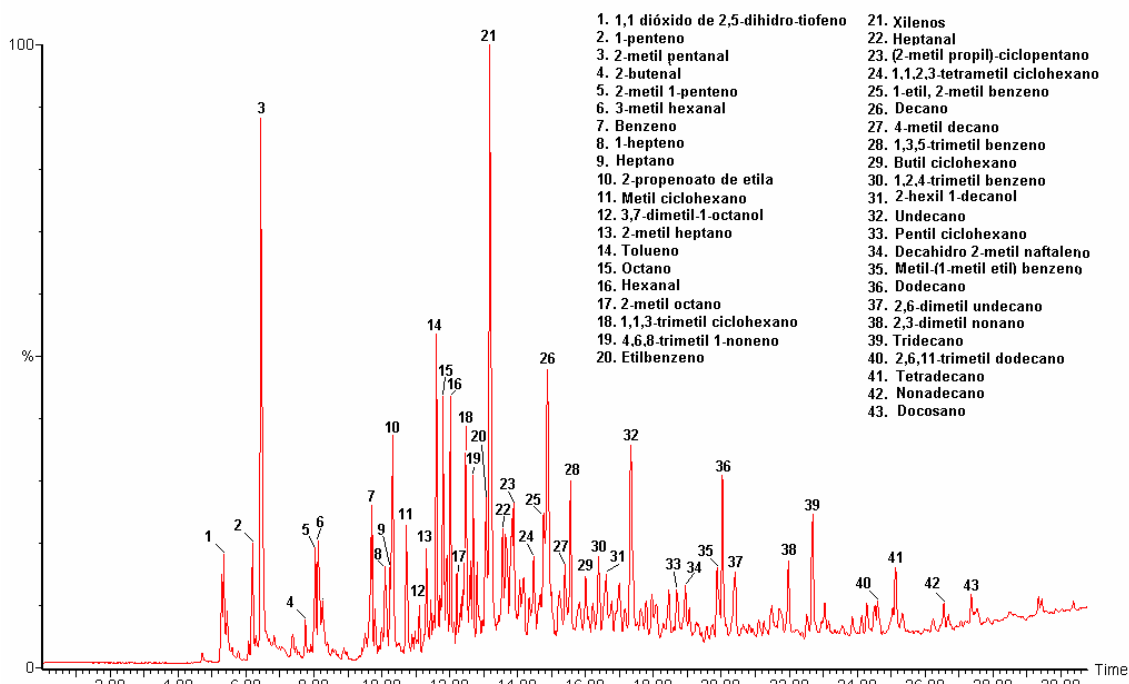


Figura 33. Cromatograma de identificação das emissões da combustão de B50.

A Tabela A 6 relaciona os principais compostos obtidos da combustão do B50. Percebe-se um aumento no número de compostos identificados com a função aldeídos em relação do B10. O composto hexanal é identificado com um pico cromatográfico (16 da Figura 33) relativamente grande para o B50.

Além disso, percebe-se o aparecimento de um composto contendo a função éster. O 2-propenoato de etila (pico 10 da Figura 33) foi identificado na emissão do B50 com um pico cromatográfico relativamente grande.

A Figura 34 mostra o cromatograma obtido para as análises das emissões provenientes da combustão do B100. Foram identificados 29 compostos dos quais apenas 10 são hidrocarbonetos alifáticos ou cíclicos e 6 contém a função ester. Como no trabalho de Sidhu, Graham e Striebich (2001), a adição de biodiesel ao diesel proporciona nas emissões do biodiesel um aumento no número de compostos oxigenados e diminuição de hidrocarbonetos. Similaridades existiram entre os compostos encontrados por estes autores e os qualificados neste trabalho.

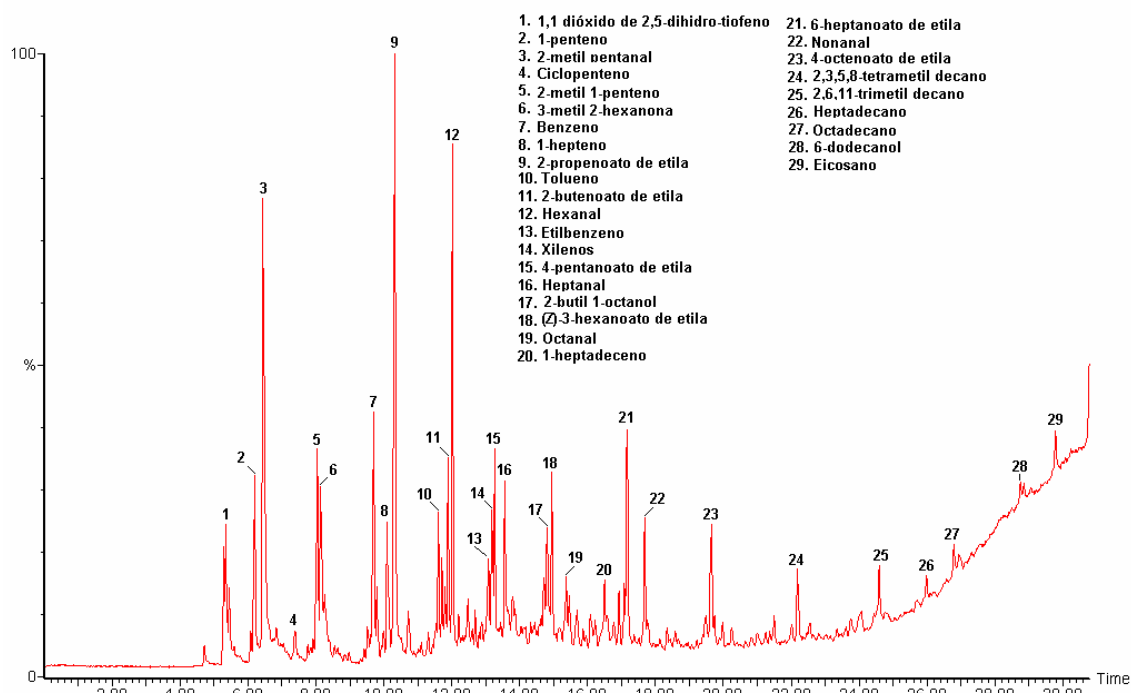


Figura 34. Cromatograma de identificação das emissões da combustão de B100.

A Tabela A 7 relaciona os principais compostos identificados na emissão da combustão do B100. Diferenças significativas foram encontradas nas emissões do B100 em relação às demais misturas de combustível. Primeiramente existiu a diminuição significativa do número de hidrocarbonetos identificados. Foram identificados 28 hidrocarbonetos para as emissões do B0. Para o B100 foram identificados apenas 14 hidrocarbonetos (4 aromáticos e 10 alifáticos e cíclicos). Os ésteres (6 compostos, ver Tabela A 7) estão presentes nas emissões do B100 e não do B0. Além disso, foram identificados 9 monoaromáticos nas emissões da combustão do B0 e apenas 4 na do B100. Lembrando que a formação dos monoaromáticos é derivada da combustão, já estes compostos não estão presentes no biodiesel puro, como pode ser visto na Tabela A 1. Os aldeídos foram identificados em maior número (6 compostos, ver Tabela A 7) para as emissões provenientes do B100 em relação às demais misturas.

Para facilitar a visualização das diferenças nas emissões das diferentes misturas, dividiram-se todos os compostos identificados em três classes principais: hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos; aromáticos e oxigenados. A Figura 35 mostra os resultados obtidos pelo agrupamento dos compostos identificados nessas três principais classes. A classe dos hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos, como o próprio nome induz, contém todos os hidrocarbonetos, com exceção dos aromáticos. A classe dos aromáticos é formada por poli e monoaromáticos. Os oxigenados são todos os compostos, sem anel

aromático, que contenham um oxigênio em sua estrutura (álcoois, aldeídos, cetonas, éter e ésteres)

A análise do gráfico da Figura 35 evidencia a presença de maior número de oxigenados nas emissões provenientes do B100 em relação às outras misturas. Este aumento está associado a maior presença de oxigênio na câmara de combustão devido à estrutura química dos ésteres graxos, característicos do biodiesel. Biodiesel contém 10-12 %, em massa, oxigênio em sua composição. (USTA et al, 2005, p.742). Desta forma as formações de compostos como aldeídos, álcoois e ésteres são potencializadas na combustão de B100.

Outra observação que pode ser feita deste mesmo gráfico é a diminuição do número de hidrocarbonetos (aromáticos ou não) emitidos pela combustão do biodiesel. Percebe-se relativa diminuição do número de hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos identificados na emissão da combustão do B100 em relação do B0. Como o diesel é formado, prioritariamente, por estes compostos, provavelmente, a combustão incompleta deste combustível na câmara de combustão contribui para que ocorra este aumento.

Além da diminuição dos alifáticos e ciclanos, percebe-se também a diminuição do número de aromáticos emitidos pela combustão do B100 em relação ao B0. Ambientalmente, a diminuição da emissão do número de aromáticos na combustão do biodiesel, em relação ao diesel, é também um incentivo à utilização deste combustível.

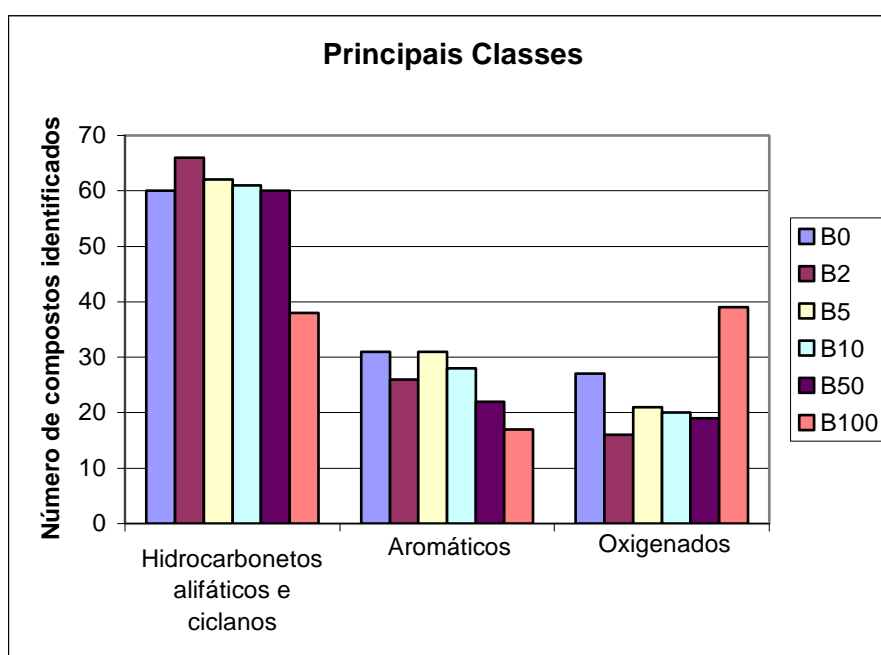


Figura 35. Avaliação das diferenças existentes entre as principais classes de compostos existentes nas emissões de diferentes misturas de biodiesel e diesel.

4.2.2.2 – Avaliação das classes de compostos

As análises físico-químicas utilizando-se os três materiais adsorventes evidenciaram uma diminuição na quantidade de VOC emitidos com o aumento da adição do biodiesel ao diesel. A Figura 36 demonstra a variação na intensidade dos picos cromatográficos para as análises das emissões provenientes combustão dos seis combustíveis estudados (B0, B2, B5, B10, B50 e B100). O material adsorvente utilizado para reter os VOC foi uma mistura de CarbotrapTM e Tenax TATM em série. O comportamento dos outros materiais adsorventes (CarbotrapTM e Tenax TATM utilizados isoladamente) demonstrou um comportamento similar.

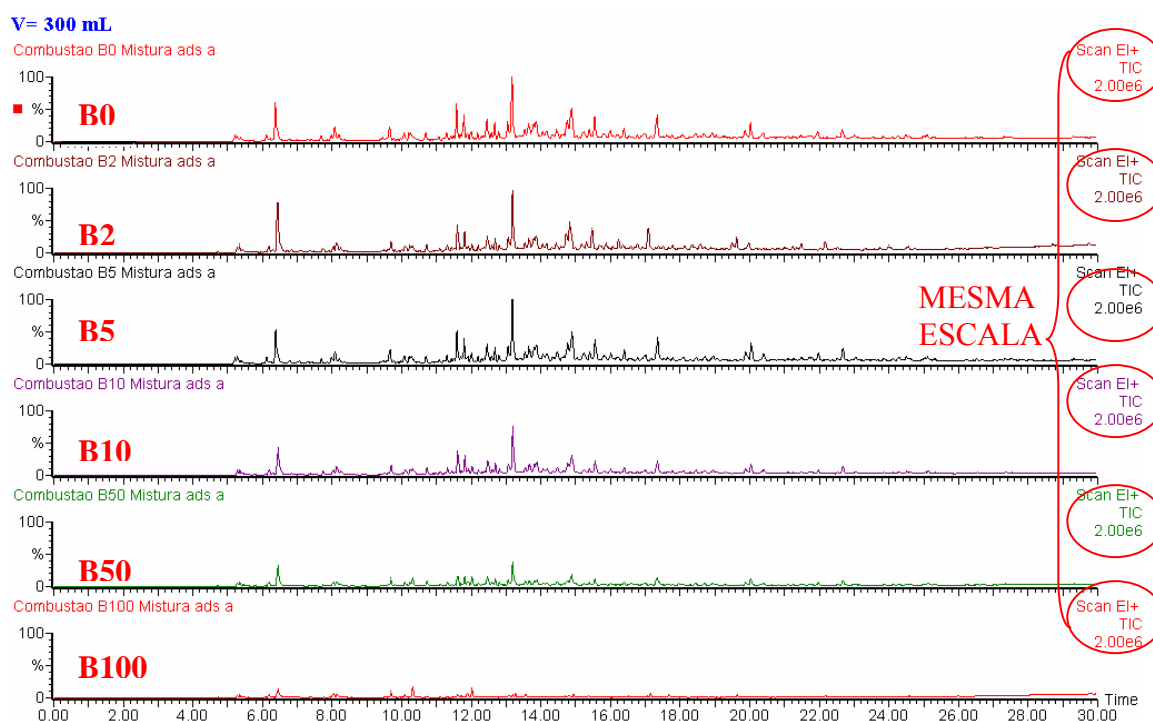


Figura 36. Cromatogramas, na mesma escala, para as análises das emissões de VOC adsorvidos de CarbotrapTM e Tenax TATM em série.

A Figura 37 ressalta os cromatogramas obtidos pela análise das emissões de B0 e B100 retidos em mistura de CarbotrapTM e Tenax TATM em série, por amplificação da escala nos extremos das misturas. Percebe-se, mais claramente, a diminuição da intensidade dos picos cromatográficos das análises do biodiesel em relação ao diesel. O comportamento observado foi o mesmo para as análises utilizando-se os materiais adsorventes isoladamente.

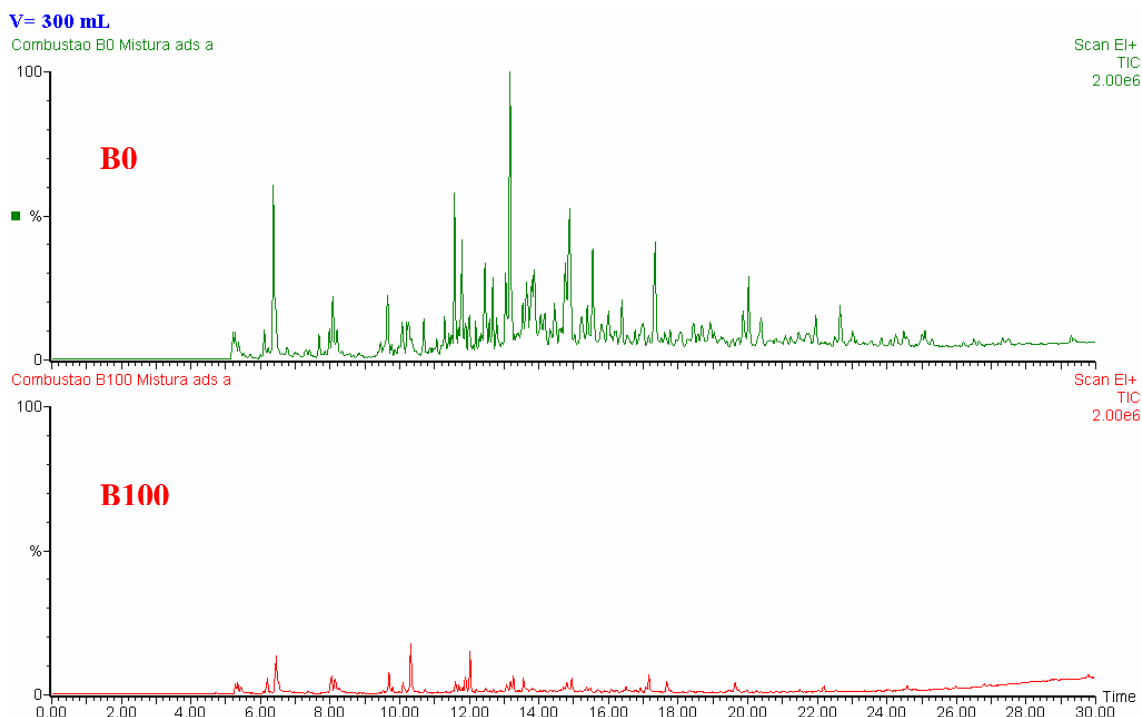
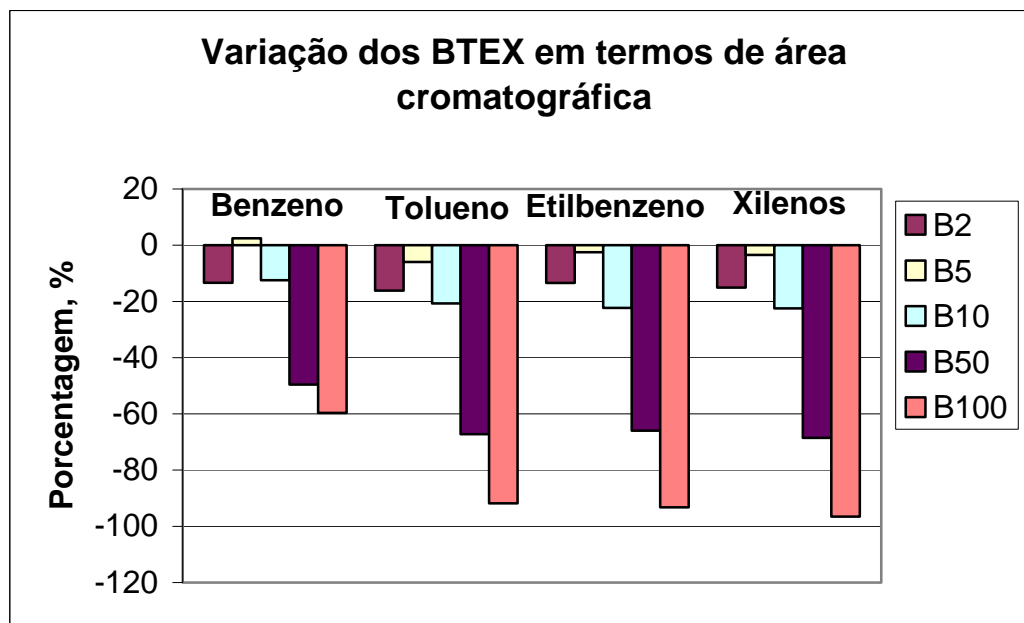


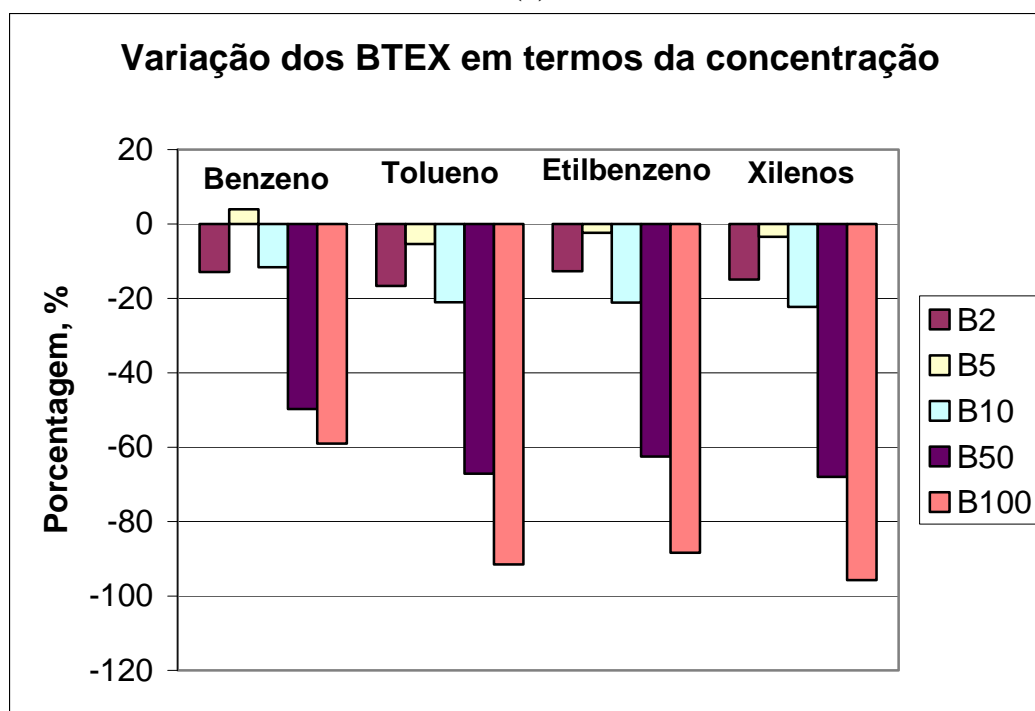
Figura 37. Cromatograma, na mesma escala, das emissões de VOC na combustão de B0 e B100 e retidos em CarbotrapTM e Tenax TATM em série

A evidência de que a redução dos BTEX é similar efetuando-se o cálculo através das áreas cromatográficas ou as concentrações quantificadas, possibilita o cálculo da redução da emissão para outros compostos identificados nas análises físico-químicas (demonstrado na seqüência). A Figura 38 mostra um comparativo de cálculo de redução dos BTEX utilizando para o cálculo área cromatográfica e concentração. Pequenas diferenças existiram por uma questão de arredondamentos do programa de cálculo (Microsoft Office Excel 2003). Os dados foram calculados para as análises em que foi empregada a mistura de adsorventes para a coleta. Desta forma é possível avaliar-se a redução dos compostos identificados utilizando-se apenas a área cromatográfica e não necessariamente a concentração dos compostos.

A avaliação da variação dos compostos foi realizada após ter-se dividido os compostos em três classes, como foi realizado na seção anterior (Figura 35). Os compostos foram divididos em aromáticos (qualquer composto com anel aromático), hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos) e oxigenados (qualquer molécula, sem anel aromático, que contenha um oxigênio). As análises foram realizadas para os três tipos de cartuchos adsorventes (preenchidos com CarbotrapTM, Tenax TATM e ambos em série).



(a)

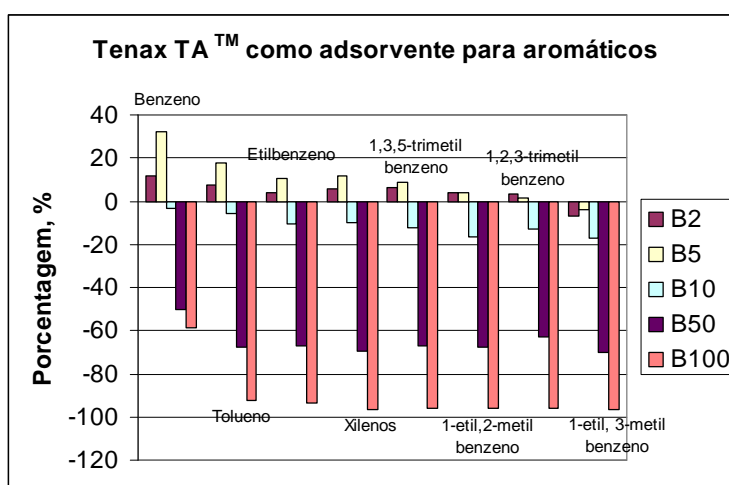


(b)

Figura 38. Variação da quantidade dos BTEX, em relação ao B0, utilizando-se (a) área cromatográfica e (b) concentração para o cálculo da redução.

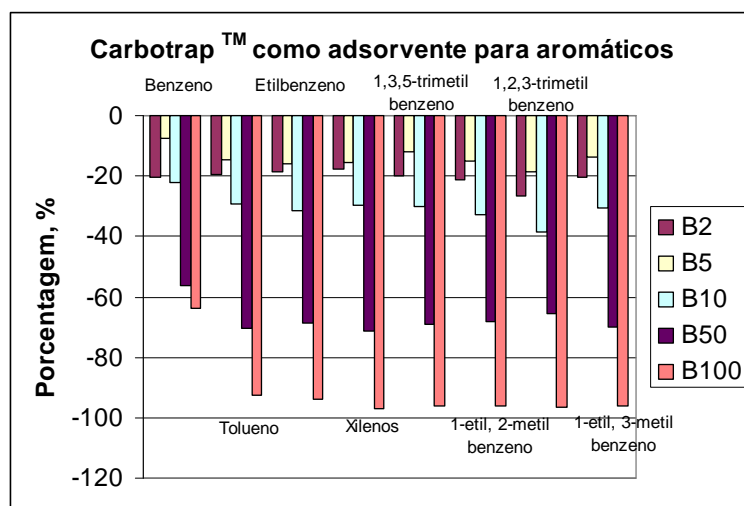
Para as três classes de compostos, foram selecionados 8 compostos para se avaliar a variação característica de cada classe de compostos na emissão da combustão de diferentes misturas de diesel e biodiesel.

Para explicar a redução dos compostos, evidenciadas nas figuras a seguir (Figura 39 até Figura 42), um estudo detalhado da engenharia do motor empregado e mecanismos de redução dessas moléculas em altas temperaturas durante o processo de combustão é necessário (CORREA;ARBILLA, 2006). Para explicar essas reduções, existem três principais caminhos: a destruição termodinâmica dessas moléculas (TANCELL et al, 1995), a emissão direta por combustão incompleta (WILLIAMS et al, 1989, apud CORREA;ARBILLA, 2006,p.6825) e a síntese das moléculas nessas condições (alta pressão e alta temperatura). A combustão do diesel inicia-se com a atomização do líquido, evaporação, mistura e combustão do ar em elevadas temperaturas e pressões (CORREA;ARBILLA, 2006). Todas essas etapas são complexas e a adição do biodiesel ao diesel modifica parâmetros fundamentais, como densidade, viscosidade, pressão de vapor e outras propriedades físico-químicas, deste processo (CORREA;ARBILLA, 2006).

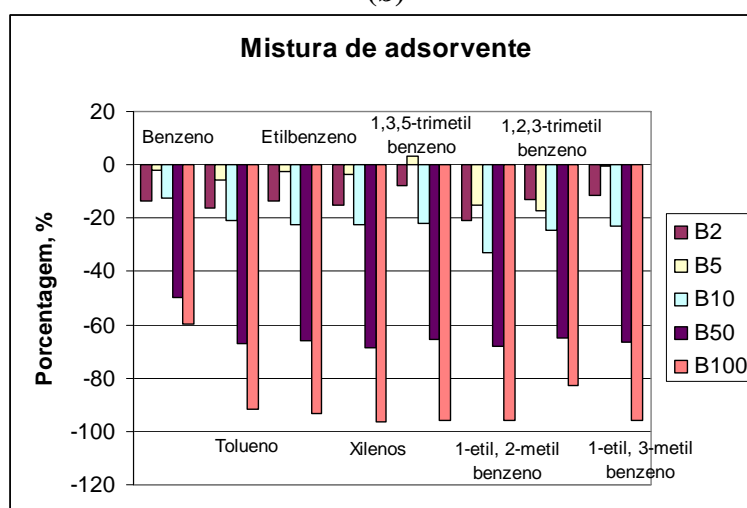


(a)

Figura 39^A. Variação da quantidade de aromáticos, em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série.



(b)



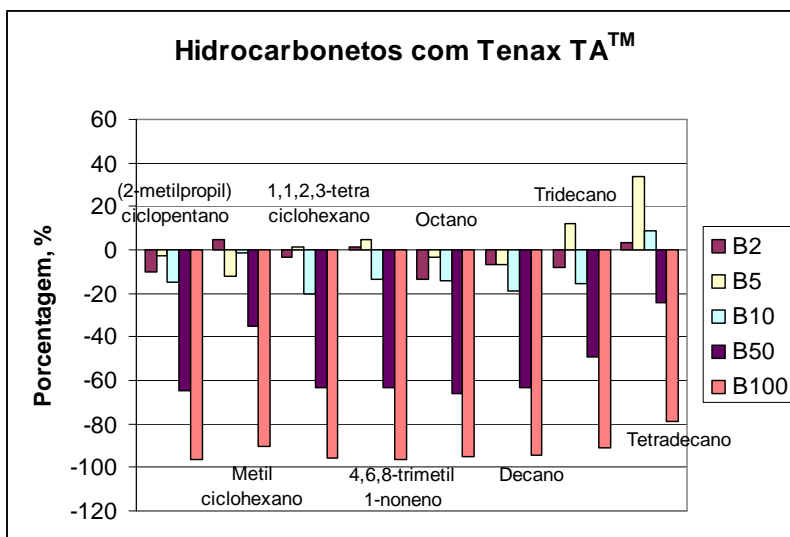
(c)

Figura 39^B. Variação da quantidade de aromáticos, em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série, *continuação*.

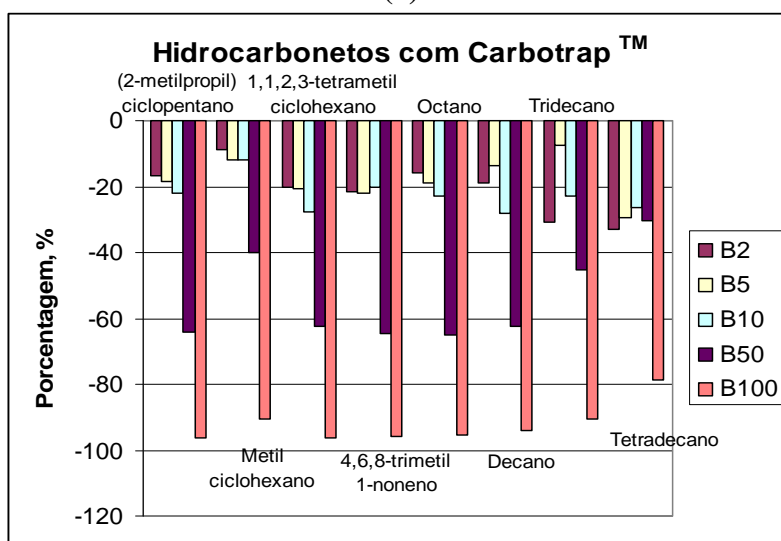
A Figura 39 mostra o gráfico de variação da quantidade dos aromáticos. Percebe-se que o material adsorvente Tenax TATM demonstrou diferença na variação da quantidade dos compostos em relação aos outros dois tipos de adsorventes. Este fato deve estar associado à incapacidade do Tenax TATM em adsorver compostos com baixa massa molecular²¹. Os outros adsorventes, que continham CarbotrapTM, apresentaram variações de quantidade dos compostos similares. O CarbotrapTM é um material adsorvente mais indicado para compostos de baixa massa molecular, como pode ser visto na Tabela 6 deste trabalho.

²¹ Maiores detalhes sobre o Tenax TATM ver na Tabela 6.

Os três cartuchos mostraram uma redução da quantidade dos aromáticos significativa quando o motor foi abastecido com B50 e B100. Para a maioria dos monoaromáticos avaliados, exceção ao benzeno, a redução foi maior que 80% com os três tipos de adsorventes para a combustão do B100.

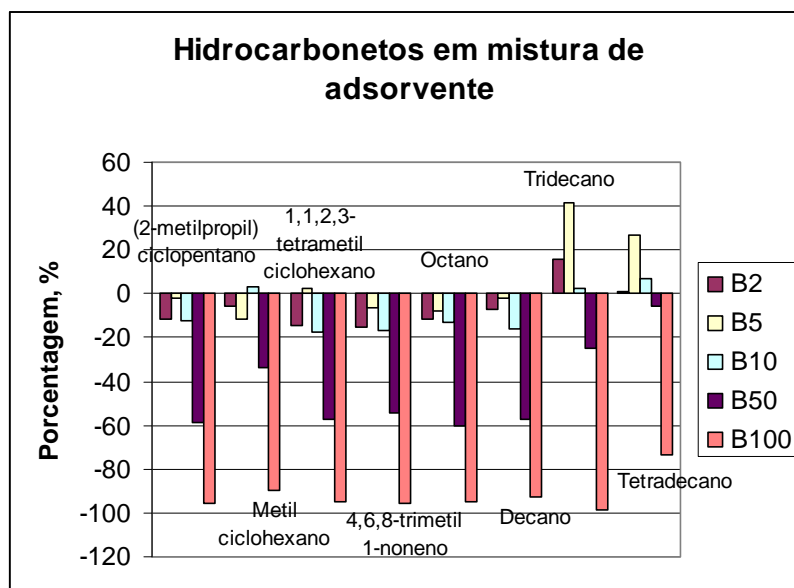


(a)



(b)

Figura 40^A. Variação na quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos), em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TA™, (b) Carbotrap™ e (c) Carbotrap™ e Tenax TA™ em série.



(c)

Figura 40^B. Variação na quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos), em relação ao B0, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série, *continuação*.

A Figura 40 mostra a variação da quantidade de 8 hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos) na emissão da combustão dos diferentes combustíveis. A variação para os três primeiros compostos estudados (cíclicos), (2-metilpropil)-ciclopentano, metil ciclohexano e 1,1,2,3-trimetil ciclohexano, foram similares para os três tipos de adsorventes nos diferentes combustíveis. Já para as misturas com menos biodiesel, B2, B5 e B10, os adsorventes Tenax TATM e mistura de adsorventes mostraram variações mais similares. Provavelmente isto pode ser uma evidência da importância da Tenax TATM na adsorção de compostos cíclicos.

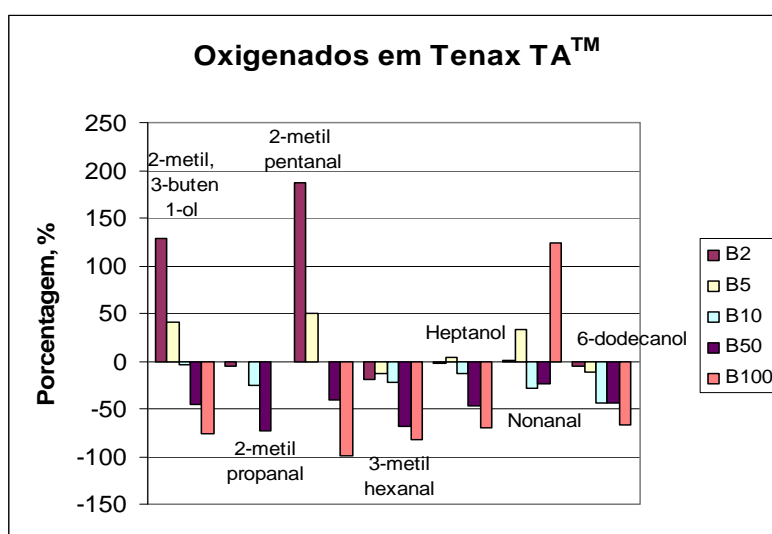
Para o quarto composto, da esquerda para a direita, na Figura 40, o 4,6,8-trimetil 1-noneno, o seu comportamento, para os diferentes adsorventes, demonstrou similaridades para os combustíveis contendo maior quantidade biodiesel (B10, B50 e B100) e diferença para o B5. Na mistura B2, este composto demonstrou similaridade na variação para os materiais adsorventes CarbotrapTM e misturas de adsorventes.

Os compostos com cadeia linear, octano e decano, demonstraram um comportamento similar para os três materiais adsorventes. Isto é justificado pela capacidade dos dois materiais adsorventes de reterem compostos com cadeia molecular com oito e dez carbonos. Desta forma, compostos de cadeia molecular que contenham

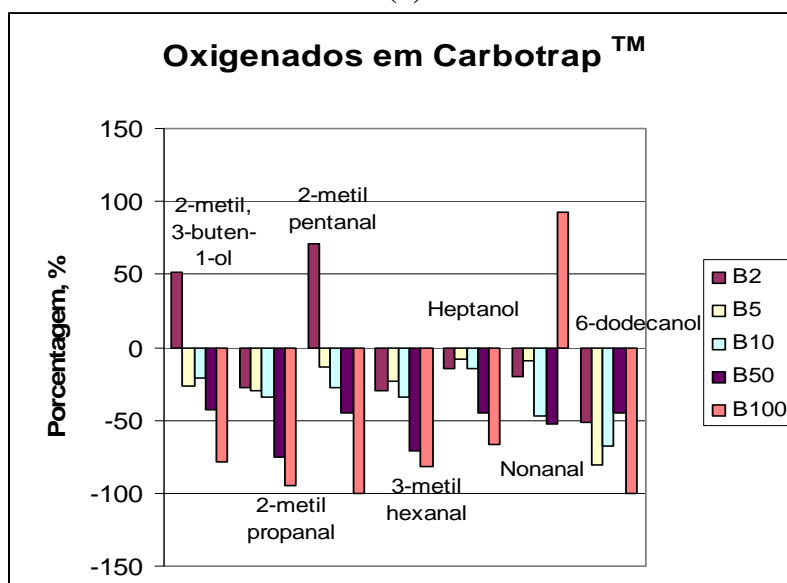
número de carbonos nessa faixa (C_8 - C_{10}) podem ser adsorvidos por qualquer um dos materiais adsorventes.

Para os dois compostos com cadeia molecular com mais de dez carbonos, como o tridecano e tetradecano, observou-se maior similaridade para os adsorventes Tenax TATM e mistura de adsorventes. O Tenax TATM demonstra importância na retenção de compostos com cadeia molecular relativamente grande.

De forma geral, a redução média quantidade dos hidrocarbonetos (tanto aromáticos como alifáticos e cíclicos) mostrou-se em concordância com os dados da literatura (redução média de 92%). Os trabalhos recentes, como o de Agarwal (2007, *in press*), demonstram uma redução de 93 % dos hidrocarbonetos.

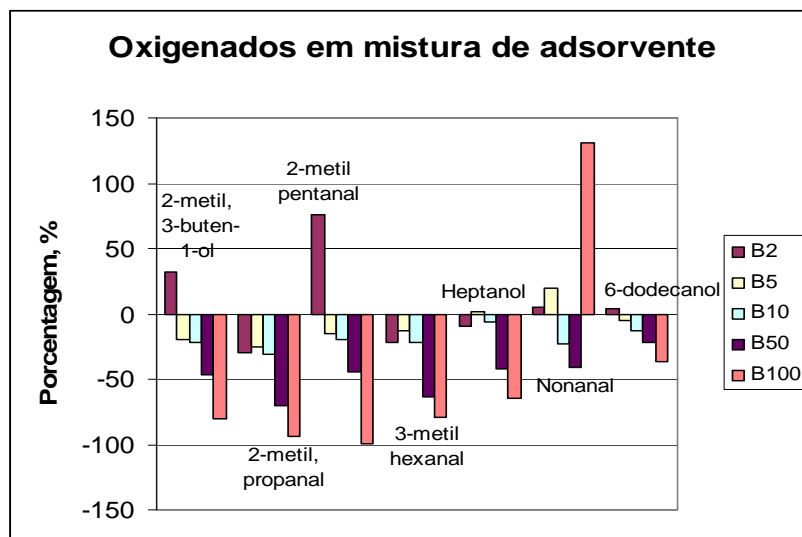


(a)



(b)

Figura 41^A. Variação da quantidade dos oxigenados, em relação ao BO, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série.



(c)

Figura 41^B. Variação da quantidade dos oxigenados, em relação ao BO, analisados com três tipos de materiais adsorventes; (a) Tenax TATM, (b) CarbotrapTM e (c) CarbotrapTM e Tenax TATM em série, *continuação*.

Para os compostos oxigenados, demonstrados na Figura 41, os comportamentos foram os mais variados. Para os compostos de relativa baixa massa molecular, 2-metil,3-buten-1-ol, 2-metil propanal e 2-metil pentanal, o comportamento das variações foram mais similares para os adsorventes CarbotrapTM e mistura de adsorventes. O CarbotrapTM apresenta-se como um importante adsorvente dos compostos de baixa massa molecular (C₄-C₇).

Estudos comparativos na literatura a respeito de compostos carbonilados²² demonstram resultados discordantes. Sharp et al (2000, apud TURRIO-BALDASSARRI et al, 2004, p.156) reportou uma substancial diminuição da emissão de compostos carbonilados com biodiesel puro (B100) e uma redução menor com com B20.

Os compostos de massa molecular intermediária (C₇-C₉) apresentaram variações relativamente similares para os três tipos de materiais adsorventes. Desta forma os dois adsorventes (Tenax TATM e CarbotrapTM) parecem adsorver compostos com cadeia carbônica nesta faixa, como foi evidenciado também para os hidrocarbonetos.

²² Compostos que contém pelo menos uma carbonila (C=O) em sua estrutura.

Para o 6-dodecanol, composto com cadeia carbônica de 12 carbonos, o Tenax TATM mostrou-se o material adsorvente ideal. Desta forma, mais uma vez é verificada a importância do adsorvente Tenax TATM nas coletas contendo compostos com massa molecular acima de 12 carbonos. Percebe-se um aumento na quantidade deste composto (que é um oxigenado) na emissão da combustão do B100.

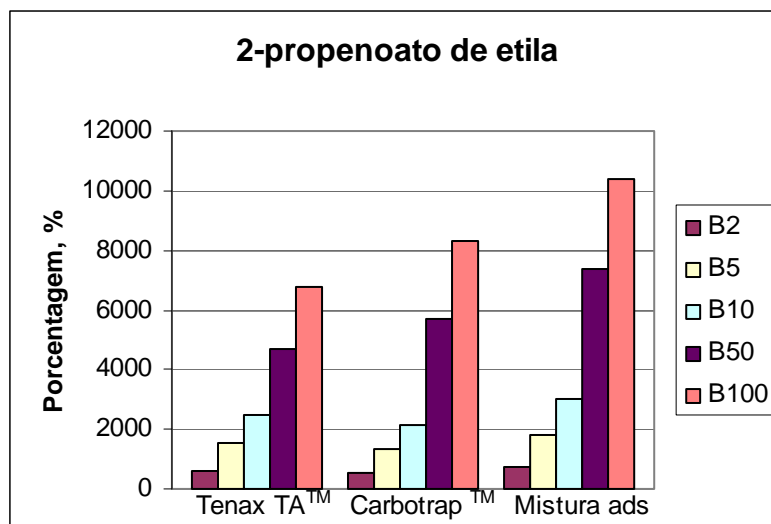


Figura 42. Variação de 2-propenoato de etila, em relação ao B0, com três tipos diferentes de adsorventes, CarbotrapTM, Tenax TATM e mistura de CarbotrapTM e Tenax TATM em série

A Figura 42 demonstra a variação da quantidade emitida de 2-propenoato de etila na combustão dos diferentes combustíveis. Colocou-se esse composto separado dos demais oxigenados para não prejudicar a avaliação desses compostos (visto a diferença na escala de variação). Percebe-se claramente o grande aumento deste composto com a adição de biodiesel ao diesel. O 2-propenoato de etila foi o oxigenado (éster) de maior aumento nas emissões da combustão quando se adicionou biodiesel ao diesel. No entanto, a maior parte dos oxigenados tiveram uma redução na quantidade emitida com aumento do biodiesel no diesel.

Além do significativo aumento da quantidade do 2-propenoato de etila, percebe-se que a mistura de adsorventes foi a que reteve a maior quantidade desse composto, já que o aumento foi maior para esse adsorvente.

Desta forma, a mistura de adsorventes mostrou-se importante na adsorção de um grande número de compostos (n-C₄ até n-C₁₄). Esta mistura de adsorventes reteve compostos de baixa massa molecular, como 2-metil propanal, devido à presença de

CarbotrapTM e compostos de relativa alta massa molecular, como o tetradecano e o 6-dodecanol.

4.2.2.3 – Quantificação dos BTEX

Os monoarômáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, apresentaram relativa diminuição com a adição do biodiesel ao diesel. A Figura 43 mostra os resultados obtidos, usando diferentes adsorventes, para a determinação da proporção de benzeno na exaustão de diferentes misturas combustíveis. Para o CarbotrapTM e mistura de adsorventes os valores de proporção estão muito próximos. Já para o Tenax TATM os valores foram discrepantes dos outros adsorventes. Desta forma, percebe-se que os resultados foram similares para dois dos materiais adsorventes, em todas as misturas. Considerando-se, no entanto, o grande desvio padrão para as determinações empregando-se somente o Tenax TATM, percebe-se que a faixa de resultados está dentro daquela dos outros adsorventes.

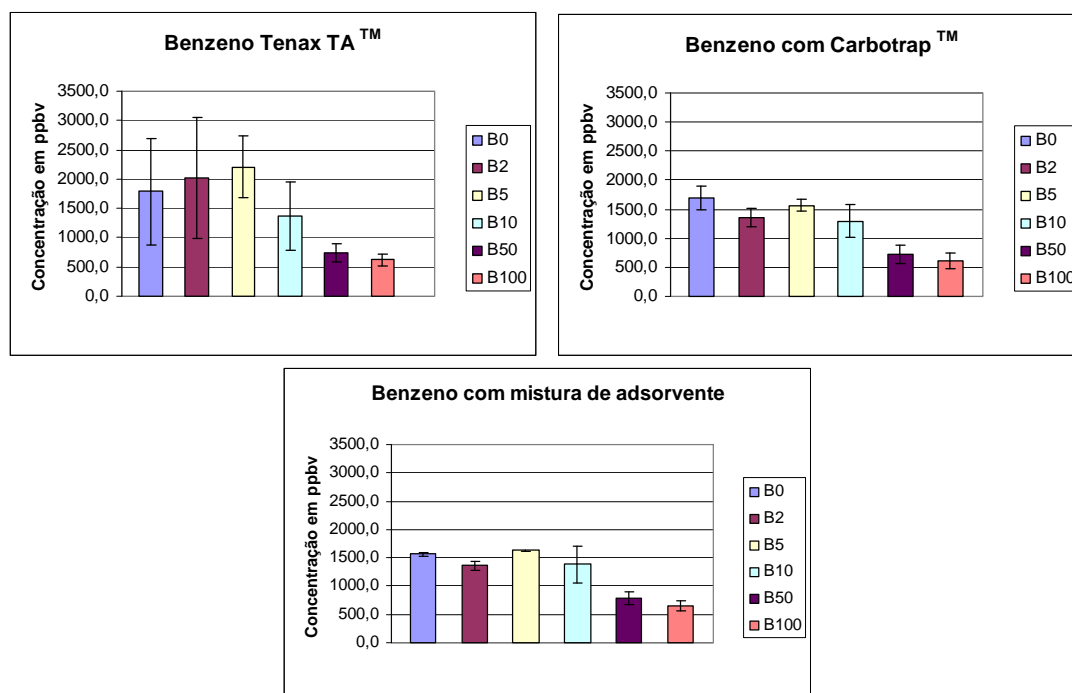


Figura 43. Resultados de quantificação do Benzeno com três tipos de adsorventes, CarbotrapTM, Tenax TATM e mistura de CartotrapTM e Tenax TATM em série.

A Figura 44 relaciona os resultados obtidos para a quantificação do tolueno. Um comportamento similar ao benzeno foi encontrado para o tolueno no que se refere aos

adsorventes. A concentração do tolueno é maior que a do benzeno, como foi verificado também por Corrêa e Arbilla (2006, p.6825).

A razão entre os monoaromáticos (MAH)²³ é geralmente utilizada para caracterizar a fonte de emissão do diesel.(CORRÊA E ARBILLA , 2006).. As razões de benzeno/tolueno, benzeno/etilbenzeno e benzeno/xilenos encontradas por Turrio-Baldassarri et al (2004) foram, respectivamente, de 0,30, 2,47 e 0,45. No presente trabalho as mesmas razões para as coletas em Tenax TATM foram 0,72, 2,29 e 0,48. Para o material adsorvente CarbotrapTM essas razões foram de 0,72, 2,33 e 0,50. Já para as coletas onde se empregou a mistura de adsorventes, as razões foram 0,72, 2,35 e 0,51. Com exceção à razão benzeno/tolueno, todas as demais razões, para os três materiais adsorventes estão em pleno acordo com os valores relatados na literatura.

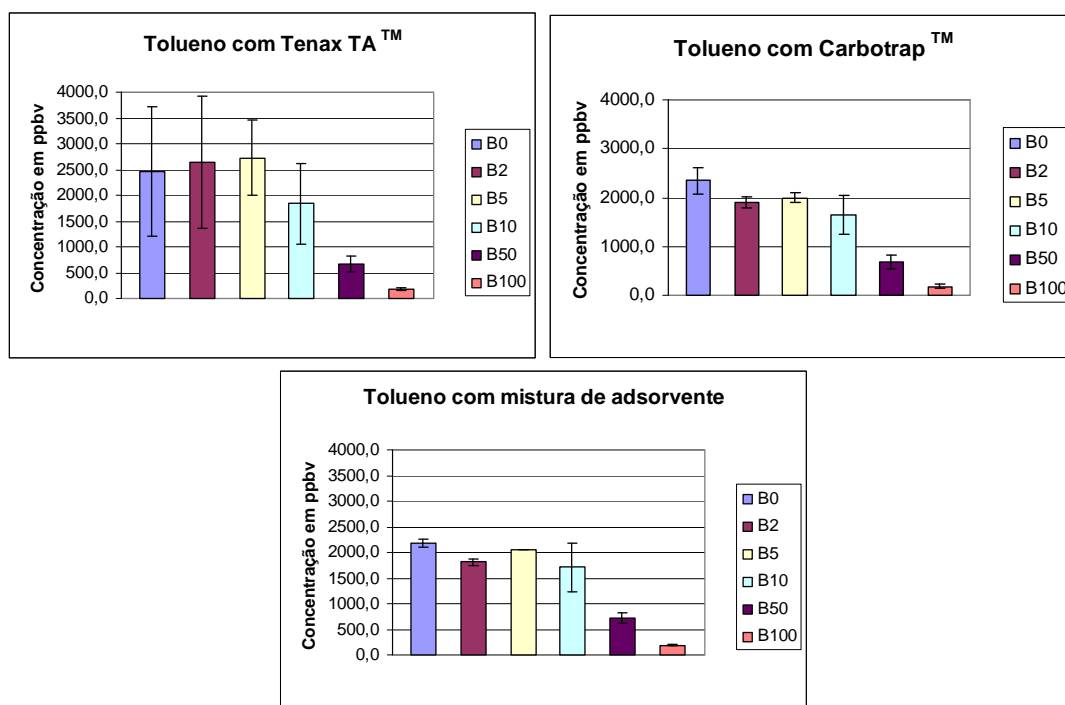


Figura 44. Resultados de quantificação do Tolueno com três tipos de adsorventes, CarbotrapTM, Tenax TATM e mistura de CartotrapTM e Tenax TATM em série.

A Figura 45 relaciona os resultados obtidos para a quantificação do etilbenzeno na emissão das diferentes misturas de combustível. Este composto apresentou a menor quantificação entre os compostos quantificados. O mesmo comportamento foi encontrado por Corrêa e Arbilla (2006). A razão entre benzeno/etilbenzeno,

²³ Do inglês “Mono-aromatic hydrocarbons”

determinada para a mistura de adsorventes (2,35), foi muito próxima daquela encontrada na literatura (2,45).

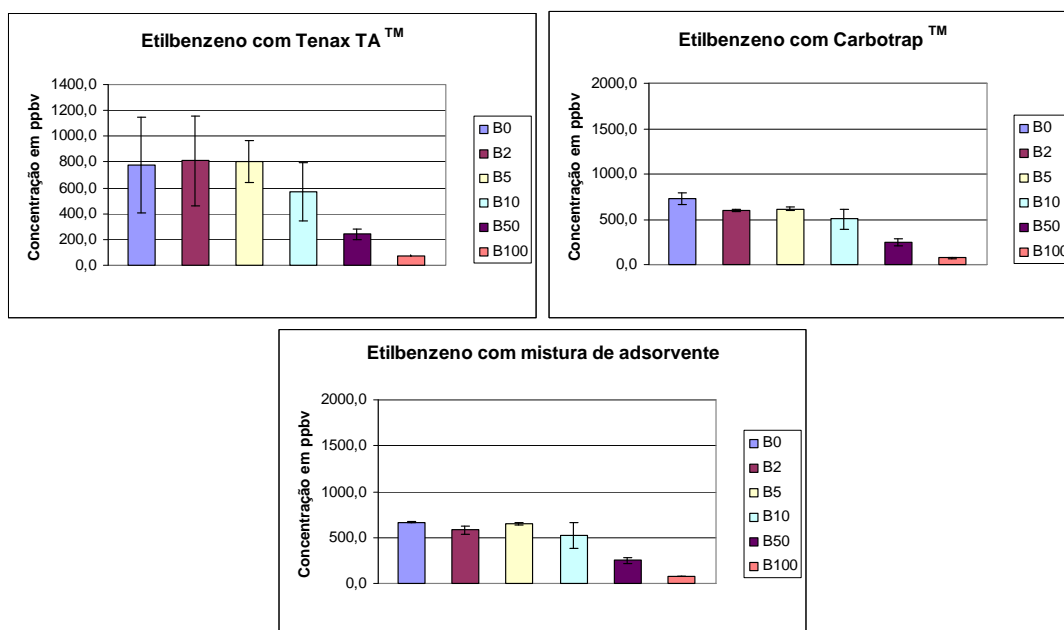
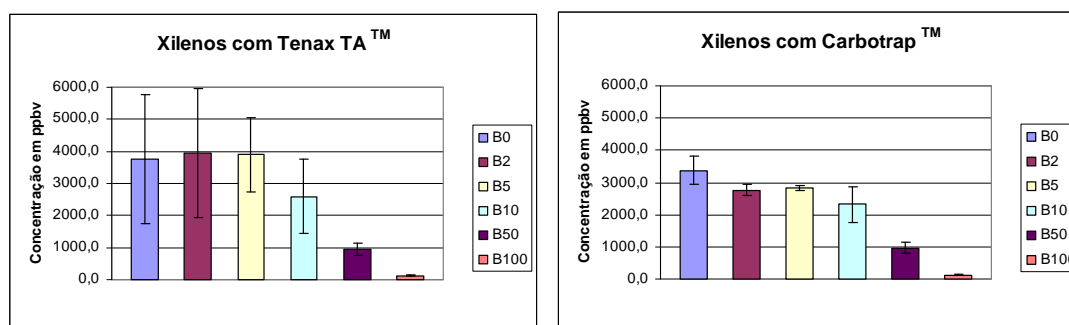


Figura 45. Resultados de quantificação do Etilbenzeno com três tipos de adsorventes, Carbotrap™, Tenax TA™ e mistura de Cartotrap™ e Tenax TA™ em série.

Os resultados de quantificação dos xilenos, Figura 46, evidenciaram o que os cromatogramas da seção 4.2.2.1 (Qualificação dos VOC) demonstravam. A Figura 29, por exemplo, tem como maior pico aquele referenciado com número 17, que são os xilenos. A sua concentração foi a maior entre os BTEX. As relações benzeno/xilenos encontrada (0,48-0,51) foram, também, muito próximas às referenciadas na literatura.



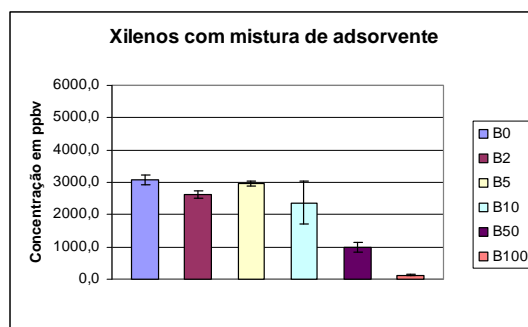


Figura 46. Resultados de quantificação dos Xilenos com três tipos de adsorventes, CarbotrapTM, Tenax TATM e mistura de CartotrapTM e Tenax TATM em série.

5 – Conclusões e Recomendações

A partir dos resultados obtidos se pode concluir, especificamente, que:

- O biodiesel proveniente de resíduos de óleos de fritura, foi caracterizado com a rotina analítica proposta no trabalho. Conclui-se que o processo de transesterificação adotado no trabalho foi efetivo na conversão dos triglicerídeos em seus respectivos ésteres (biodiesel).
- As diferenças qualitativas nas emissões provenientes da combustão dos diferentes combustíveis foram verificadas. Pode-se concluir que os compostos presentes nestas emissões são, basicamente, pertencentes a três classes: hidrocarbonetos (alifáticos e cíclicos), aromáticos e oxigenados (qualquer molécula que contenha oxigênio). Percebeu-se uma diminuição significativa na quantidade de hidrocarbonetos (aromáticos ou não) emitidos quando se aumenta a quantidade de biodiesel no combustível. Em contrapartida, existe um aumento de emissão de oxigenados quando se aumenta a quantidade de biodiesel na mistura com diesel. O composto oxigenado que teve o maior aumento foi o 2-propenoato de etila.
- A metodologia proposta para quantificação dos BTEX, CO, NO, NO_x e SO₂ foi efetiva. A proporção determinada para esses compostos, com pequenas diferenças para o tolueno, está de acordo com os valores relatados em outros trabalhos da literatura, onde se empregou condições

de combustão similares às empregadas neste trabalho. Entre as emissões do diesel e do biodiesel puros, existiram significativas reduções na quantidade emitida para os BTEX (cerca de 60%, 90%, 85% e 95% para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente), CO (35%) SO₂ (70%). Para NO e NO_x, no entanto, observou-se um aumento de aproximadamente 80% para as emissões do biodiesel em relação a do diesel.

Embora todos os objetivos do trabalho tenham sido alcançados, diversas recomendações podem ser feitas visando à melhoria da qualidade de trabalhos futuros. Entre estas, pode-se citar:

- Estudos mais detalhados sobre a separação cromatográfica dos ésteres presentes no biodiesel (como a otimização da vazão de hélio, por exemplo). Um tema atual e que desafia pesquisadores da área de química.
- Repetições dos experimentos realizados com ensaios do motor em bancada dinamométrica, para levantamento das curvas características do desempenho do motor. As mudanças em parâmetros como carga, torque e rotação, interferem diretamente na composição e quantidade dos gases emitidos.
- Realização de testes de concentração odorante juntamente com as análises físico-químicas. Desta forma se pode determinar qual a composição do *bulk* odorante, utilizando os dados físico-químicos e a sua respectiva concentração odorante.
- Realizar testes de toxicidade das emissões, de forma a definir uma escala de melhoria dos impactos ambientais sobre a exposição humana, decorrentes da substituição do biodiesel pelo diesel.

- Angariar novos recursos para pesquisa com a iniciativa privada e pública, visando colocar as universidades catarinenses no eixo de desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao biodiesel e assim reverter a atual “distância” de nossos pesquisadores em relação a este tema, que mais do que nunca, é mundialmente discutido.

A presente dissertação alcançou os objetivos (geral e específicos) propostos inicialmente. Progressos metodológicos foram alcançados visando à melhoria na qualidade das análises das emissões provenientes da combustão de diesel, biodiesel e suas misturas. Portanto, os estudos realizados durante o período de desenvolvimento deste trabalho, contribuíram para o conhecimento dos impactos ambientais causados pela mudança da atual matriz energética, baseada no diesel, para uma matriz renovável, como o biodiesel.

6 – Referências bibliográficas

AGARWAL,A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in energy and combustion science**, 2007, *in press*.

ALTIPARMAK,D.;KESKIN, A.; KOCA,A.;GURU,M. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. **Bioresource Technology**, n. 98, p.241-246, 2007.

ANS, V.G.; MATTOS, E.S.;JORGE,N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Vol. 19, n. 3, Sept/Dec.1999.

BARCZA, V.. **Processo Unitários Orgânicos–Esterificação**, Disponível em: <http://www.dequi.fauenquil.br/~barcza/Esterificacao.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2006.

Biodiesel BR, Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>. Acesso em 15 mar. 2006.

BRANCALEONI, E. et al. Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. **Journal of Chromatography A**, n. 845, p. 317-328, 1999.

BRASIL. Decreto n. 5.297, de 6 de janeiro de 2004. Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências. Ministério de Minas e Energia, 2004.

BRASIL. Decreto n. 5.448, de 20 de maio de 2005. Regulamenta o § 1o do art. 2o da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, e dá outras providências. Presidência da República, Casa Civil, Sub Chefia para Assuntos Jurídicos, 2005 a.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 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. Presidência da República, Casa Civil, Sub Chefia para Assuntos Jurídicos, 2005 b.

BRASIL (2005c). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia**. Brasília, DF, p, 19.

CANAKCI, M. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. **Bioresource Technology**, n. 98, p. 1167-1175, 2007.

CAPRA, F.. **Ponto de Mutação**. 25º Edição. Editora: CULTRIX, 444 pág., 2004, p.27.

CORREA,S.M.;ARBILLA,G.Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, n. 40, p. 6821-6826, 2006.

COUTO, M. G., O Petróleo e as Fontes de Energia do Futuro, **Escola Superior de Guerra**, 2003, p. 7.

CHRISTOPOULOU, C. N., PERKINS, E. G. Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, Vol. 66, n. 9, p. 1360-1370, 1989.

CROMACON CIOLA. Cromatografia a Gás: Guia Cromacon para Colunas Capilares. 2006. 52 p.

DERWENT, R.G.; JENKIN, M.E.; SAUNDERS, S.M. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. **Atmospheric Environment**, Vol. 30, n. 2, p. 181-199, 1995.

DOBARGANES, M. C., PEREZ-CAMINO, M. C. Frying process: selection of fats and quality control. **International Meeting on Fats & Oils Technology Symposium and Exhibition**, p. 58-66, 1991.

DOURADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J.M.; GÓMEZ, J.; LÓPEZ F.L. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. **FUEL**, n. 82, p. 1311-1315, 2003.

EDER K. The effects of dietary oxidized oil on lipid metabolism in rats. **Lipids, Champaign**, Vol. 34. n.7, p.717-725, 1999.

FAIZ, A.; GAUTAM, S.; BURKI, E. Air pollution from motor vehicles: issues and options for Latin American countries. **The Science of the Total Environment**, n. 169, p. 303-310, 1995.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, n. 26, p. 487-494, 2006.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S. e SCABIO A.. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador gerador de energia. **Química Nova**, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

GONZALEZ, G. M.E., et al. Emission and performance characteristics of a 2 litre Toyota Diesel van operating on esterified waste cooking oil and mineral Diesel fuel. *Environ Monitor Asssment*, n. 65, p. 13-20, 2000.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. New York, 2001. Disponível no site: <http://www.ipcc.ch/pub/online.htm>. Acessado em: 02 fevereiro 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), *Climate Change 2007: The Scientific Basis*. New York, 2007. Disponível no site: <http://www.ipcc.ch/pub/online.htm>. Acessado em: 02 fevereiro 2007.

IVIG - Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (2002). **Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transportes**. Disponível em: <http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/cnpq1.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2006.

MÁRQUEZ-RUIZ, G., PÉREZ-CAMINO, M. C., DOBARGANES, M. C. Evaluación nutricional de grasas termoxidadas y de fritura. *Aceites y Grasas*, Vol. 41, p. 432-439, 1990.

National Biodiesel Board (1998). **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**, Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, p. 42.

NETO P. R. C., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F., RAMOS L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras, *Química Nova*, Vol. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

Ministério do Trabalho e do Emprego. **NR-15 ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES (115.000-6)**. 1990. p. 99. Disponível em: http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf. Acessado em 02 de fevereiro de 2007.

PENG, C.Y.; LAN, C.H.; DAI, Y.T. Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. *Chemosphere*, *in press*, 2006.

PERKIN ELMER. **TurboMatrix Thermal Desorbers - Instrment Manual**. Norwalk, 2000. 321p.

PROJETO DE PESQUISA. **Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transportes**. Disponível em: <<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/cnpq1.pdf>> . Acessado em: 22 de janeiro de 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; JARDIM, I. C. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 05, p. 771-780. 2004.

RIBES, A. et al, Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. **Journal of Chromatography A**, n. 1140, p. 44-55, 2007.

SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M. L., GONÇALVES, A. R.. A Indústria Petroquímica no Próximo Século: Como Substituir o Petróleo Como Matéria-Prima, **Química Nova**, Vol. 24, n. 2, 247-251, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M.. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Vol. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SIDHU, S.; GRAHAM, J.; STRIEBICH, R. Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels. **Chemosphere**. n. 42, p. 681-690, 2001.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental. 5ª edição. Porto Alegre : Bookman, 2002. 836 p.

TAKEOKA G. R., FULL G. H., DAO L. T. Effect of Heating on the Characteristics and Chemical Composition of Selected Frying Oils and Fats, **Journal Agriculture and Food Chemistry**, Vol. 45, p. 3244-3249, 1997.

TANCELL,P.J.;RHEAD,M.M.;PEMBERTON,R.D.; BRAVEN,J. Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion. **Environmental Science and Technology**, n.29, p.2871-2876, 1995.

TASHTOUSH,G.;AL-WIDYAN,M.I.;AL-SHYOUKH,A.O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Applied Thermal Engineering*, n. 23, p. 285-293, 2003.

TURRIO-BALDASSARRI, L.et al. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. **Science of the Total Environment**, n. 327, p. 147-162, 2004.

TURRIO-BALDASSARRI, L.et al. Evaluation of emission toxicity of urban bus engines: Compressed natural gas and comparison with liquid fuels. **Science of the Total Environment**, n. 355, p. 64-77, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium Method TO-1 – Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. USA 1984a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium Method TO-2 – Method for the determination of volatile compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. USA 1984b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium Method TO-3 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gas Chromatography with Flame Ionization and Electron Capture Detection**. USA, 1984c.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium Method TO-14A, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air**

Using Specially Prepared Canisters with subsequent Analysis by Gas Chromatography. Second edition, Cincinnati, USA, 1999a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds in Air Collected in Specially Prepared Canisters with subsequent Analysis by Gas Chromatography/Mass Spectrometry.** Second edition, Cincinnati, USA, 1999b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.** Method TO-17, Second edition. Cincinnati, 1999c.

USTA,N.;OZTURK,E.;CAN,O;CONKUR,E.S.;NAS,S.;ÇON,A.H.;CAN,A.Ç.;TOPCU, M.Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. Energy Conversion & Management, n. 46, p. 741-755, 2005.

7 - Apêndice

Tabela A 1. Principais compostos identificados nas análises do biodiesel.

Composto	t_R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Heptanoato de etila	4,40	C ₈ H ₁₈ O ₂	158	96,2
Octanoato de etila	6,31	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	98,3
Nonanoato de etila	8,82	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	94,3
Decanoato de etila	11,78	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	94,5
Dodecanoato de etila	18,36	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	97,0
Tetradecanoato de etila	24,98	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	97,7
Pentadecanoato de etila	28,15	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	94,8
Hexadecanoato de etila	31,61	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	94,6
9-hexadecenoato de etila	31,98	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	98,0
Heptadecanoato de etila	34,36	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	76,7
Octadecanoato de etila	37,96	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	94,6
Oleato de etila	38,52	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	85,5
Linoleato de etila	39,33	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	95,6
9,12-octadecadienoato de etila	39,40	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	94,5
9,12,15-octadecatrienoato de etila	40,62	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	96,6
Nonanoato de etila	43,04	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	85,8
Z-9-octadecenoato de etila	43,50	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	354	84,6
Eicosanoato de etila	51,82	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	91,4
Docosanoato de etila	54,88	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	85,8
Ricinoleato de etila	55,94	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	326	95,7

Tabela A 2. Principais compostos identificados na emissão da combustão do B0.

Composto	t _R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Álcoois				
Heptanol	10,07	C ₇ H ₁₆ O	116	79,3
Aldeídos				
2-metil pentanal	6,37	C ₆ H ₁₂ O	100	75,3
3-metil hexanal	8,07	C ₇ H ₁₄ O	114	77,9
HC alifáticos e cíclicos				
1-penteno	6,11	C ₅ H ₁₀	70	98,9
Metil ciclopentano	7,98	C ₆ H ₁₂	84	82,9
Heptano	10,20	C ₇ H ₁₆	100	91,9
Metil ciclohexano	10,70	C ₇ H ₁₄	98	98,7
2-metil heptano	11,28	C ₈ H ₁₈	114	98,0
Octano	11,78	C ₈ H ₁₈	114	96,6
1,1,4-trimetil ciclohexano	12,46	C ₉ H ₁₈	126	93,5
4,6,8-trimetil 1-noneno	12,68	C ₁₂ H ₂₄	168	89,3
(2-metil propil)-ciclopentano	13,87	C ₉ H ₁₈	126	80,5
Decano	14,88	C ₁₀ H ₂₂	142	98,2
4-metil decano	15,39	C ₁₁ H ₂₄	156	95,6
Butil ciclohexano	15,99	C ₁₀ H ₂₀	140	90,6
Undecano	17,33	C ₁₁ H ₂₄	156	98,8
Decahidro 2-metil naftaleno	18,93	C ₁₁ H ₂₀	152	92,3
Dodecano	20,03	C ₁₂ H ₂₆	170	99,1
2,6-dimetil undecano	20,39	C ₁₃ H ₂₈	184	94,0
2,3-dimetil nonano	21,95	C ₁₁ H ₂₄	156	86,8
Tridecano	22,67	C ₁₃ H ₂₈	156	86,8
Tetradecano	25,09	C ₁₄ H ₃₀	198	99,0
HC aromáticos				
Benzeno	9,65	C ₆ H ₆	78	98,7
Tolueno	11,57	C ₇ H ₈	92	91,0
Etilbenzeno	13,04	C ₈ H ₁₀	106	97,2
Xilenos	13,17	C ₈ H ₁₀	106	83,3

1-etil, 3-metil benzeno	14,75	C ₉ H ₁₂	120	95,2
1-etil, 2-metil benzeno	15,22	C ₉ H ₁₂	120	95,0
1,2,3-trimetil benzeno	15,38	C ₉ H ₁₂	120	89,1
1,3,5-trimetil benzeno	15,55	C ₉ H ₁₂	120	97,0
Metil-(1-metiletil) benzeno	19,86	C ₁₀ H ₁₄	134	87,9
Furanos				
2,5-dihidro furanos	7,67	C ₄ H ₆ O	70	90,7
Sulfurados				
1,1-dióxido de 2,5-dihidro-tiofeno	5,21	C ₄ H ₆ O ₂ S	118	78,6

Tabela A 3. Principais compostos identificados na emissão da combustão do B2.

Composto	t_R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Aldeídos				
2-metil pentanal	6,37	C ₆ H ₁₂ O	100	79,5
Hexanal	12,02	C ₆ H ₁₂ O	100	86,2
HC alifáticos e cíclicos				
1-penteno	6,11	C ₅ H ₁₀	70	98,9
(E)-1,3-pentadieno	6,83	C ₅ H ₈	68	96,5
2-metil 1-penteno	8,04	C ₆ H ₁₂	84	94,9
1-hepteno	10,09	C ₇ H ₁₄	98	95,1
Heptano	10,20	C ₇ H ₁₆	100	92,4
Metil ciclohexano	10,70	C ₇ H ₁₄	98	97,9
2-metil heptano	11,28	C ₈ H ₁₈	114	95,6
Octano	11,78	C ₈ H ₁₈	114	97,0
2,6-dimetil heptano	12,20	C ₉ H ₂₀	128	94,9
1,1,4-trimetil ciclohexano	12,46	C ₉ H ₁₈	126	90,2
4,6,8-trimetil 1-noneno	12,68	C ₁₂ H ₂₄	168	90,0
3-metil octano	12,80	C ₉ H ₂₀	128	92,4
(2-metil propil)-ciclopentano	13,87	C ₉ H ₁₈	126	80,1
1,1,2,3-tetrametil ciclohexano	14,44	C ₁₀ H ₂₀	140	82,9
Decano	14,88	C ₁₀ H ₂₂	142	98,3
4-metil decano	15,39	C ₁₁ H ₂₄	156	96,2
Undecano	17,33	C ₁₁ H ₂₄	156	98,4
Dodecano	20,08	C ₁₂ H ₂₆	170	98,3
Decahidro-1,1-dimetil naftaleno	19,97	C ₁₂ H ₂₂	166	75,6
3-metil nonano	21,49	C ₁₀ H ₂₂	142	91,7
Tridecano	22,69	C ₁₃ H ₂₈	156	98,1
Tetradecano	25,12	C ₁₄ H ₃₀	198	98,9
1-hexadeceno	28,72	C ₁₆ H ₃₂	224	94,5
2,6,10-trimetil pentadecano	29,75	C ₁₈ H ₃₈	254	97,8
HC aromáticos				
Benzeno	9,65	C ₆ H ₆	78	98,7

Tolueno	11,57	C ₇ H ₈	92	89,7
Etilbenzeno	13,04	C ₈ H ₁₀	106	95,2
Xilenos	13,17	C ₈ H ₁₀	106	83,4
1-etil, 3-metil benzeno	14,75	C ₉ H ₁₂	120	94,0
1,2,3-trimetil benzeno	15,38	C ₉ H ₁₂	120	97,7
1,2,4-trimetil benzeno	16,23	C ₉ H ₁₂	120	93,1
1,2,3,4-tetrahidro-6-metil naftaleno	22,54	C ₁₁ H ₁₄	146	91,5
Funções compostas				
3-buten-2-ona	8,13	C ₄ H ₆ O	70	83,7
Furanos				
2,5-dihidro furanos	7,67	C ₄ H ₆ O	70	91,5
Sulfurados				
1,1-dióxido de 2,5-dihidro-tiofeno	5,21	C ₄ H ₆ O ₂ S	118	78,1

Tabela A 4. Principais compostos identificados na emissão da combustão do B5.

Composto	t _R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Álcoois				
Heptanol	10,07	C ₇ H ₁₆ O	116	81,9
2-etil 1-hexanol	13,87	C ₈ H ₁₈ O	130	82,8
Aldeídos				
2-metil pentanal	6,37	C ₆ H ₁₂ O	100	75,0
Hexanal	12,02	C ₆ H ₁₂ O	100	89,1
HC alifáticos e cíclicos				
1-penteno	6,11	C ₅ H ₁₀	70	96,2
(E)-1,3-pentandieno	6,83	C ₅ H ₈	68	98,3
2-metil 1-penteno	8,04	C ₆ H ₁₂	84	94,2
1-hepteno	10,09	C ₇ H ₁₄	98	95,0
Heptano	10,20	C ₇ H ₁₆	100	91,4
Metil ciclohexano	10,70	C ₇ H ₁₄	98	97,2
2-metil heptano	11,28	C ₈ H ₁₈	114	97,3
Octano	11,78	C ₈ H ₁₈	114	97,1
2,6-dimetil heptano	12,20	C ₉ H ₂₀	128	94,2
1,1,4-trimetil ciclohexano	12,46	C ₉ H ₁₈	126	93,3
4,6,8-trimetil 1-noneno	12,68	C ₁₂ H ₂₄	168	88,6
1,1,2,3-tetrametil ciclohexano	14,44	C ₁₀ H ₂₀	140	90,4
Decano	14,88	C ₁₀ H ₂₂	142	98,3
4-metil decano	15,39	C ₁₁ H ₂₄	156	95,2
Butil ciclohexano	15,99	C ₁₀ H ₂₀	140	89,9
Decahidro naftaleno	17,00	C ₁₀ H ₂₈	138	92,8
Undecano	17,33	C ₁₁ H ₂₄	156	98,6
Decahidro 2-metil naftaleno	18,93	C ₁₁ H ₂₀	152	94,0
Dodecano	20,08	C ₁₂ H ₂₆	170	99,2
2,6-dimetil undecano	20,39	C ₁₃ H ₂₈	170	99,2
2,3-dimetil nonano	21,95	C ₁₁ H ₂₄	156	87,0
Tridecano	22,69	C ₁₃ H ₂₈	156	98,7
Tetradecano	25,12	C ₁₄ H ₃₀	198	98,9

HC aromáticos				
Benzeno	9,65	C ₆ H ₆	78	98,0
Tolueno	11,57	C ₇ H ₈	92	89,8
Etilbenzeno	13,04	C ₈ H ₁₀	106	94,6
Xilenos	13,17	C ₈ H ₁₀	106	83,5
1,3,5-trimetil benzeno	15,55	C ₉ H ₁₂	120	96,9
1,2,4-trimetil benzeno	16,23	C ₉ H ₁₂	120	91,9
Metil-(1-metiletil) benzeno	19,86	C ₁₀ H ₁₄	134	87,9
Funções compostas				
3-buten-2-ona	8,13	C ₄ H ₆ O	70	83,7
Furanos				
2,5-dihidro furanos	7,67	C ₄ H ₆ O	70	90,7
Sulfurados				
1,1-dióxido de 2,5-dihidro-tiofeno	5,21	C ₄ H ₆ O ₂ S	118	78,0

Tabela A 5. Principais compostos identificados na emissão da combustão do B10.

Composto	t_R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Álcoois				
Heptanol	10,07	C ₇ H ₁₆ O	116	92,1
Aldeídos				
2-metil pentanal	6,37	C ₆ H ₁₂ O	100	75,0
2-butenal	7,74	C ₄ H ₆ O	70	89,6
3-metil hexanal	8,13	C ₇ H ₁₄ O	114	78,3
Hexanal	12,02	C ₆ H ₁₂ O	100	89,6
HC alifáticos e cíclicos				
1-penteno	6,11	C ₅ H ₁₀	70	97,1
2-metil 1-penteno	8,04	C ₆ H ₁₂	84	93,7
Metil ciclohexano	10,70	C ₇ H ₁₄	98	99,3
2-metil heptano	11,28	C ₈ H ₁₈	114	97,4
Octano	11,78	C ₈ H ₁₈	114	97,2
2,6-dimetil heptano	12,20	C ₉ H ₂₀	128	94,2
1,1,3-trimetil ciclohexano	12,46	C ₉ H ₁₈	126	97,4
4,6,8-trimetil 1-noneno	12,68	C ₁₂ H ₂₄	168	89,8
3-metil octano	12,80	C ₉ H ₂₀	128	92,9
(2-metil propil)-ciclopentano	13,87	C ₉ H ₁₈	126	79,4
1,1,2,3-tetrametil ciclohexano	14,44	C ₁₀ H ₂₀	140	90,7
Decano	14,88	C ₁₀ H ₂₂	142	98,5
4-metil decano	15,39	C ₁₁ H ₂₄	156	95,8
Butil ciclohexano	15,99	C ₁₀ H ₂₀	140	90,6
Undecano	17,33	C ₁₁ H ₂₄	156	98,4
Decahidro 2-metil naftaleno	18,93	C ₁₁ H ₂₀	152	93,9
Dodecano	20,08	C ₁₂ H ₂₆	170	98,8
2,6-dimetil undecano	20,39	C ₁₃ H ₂₈	170	95,3
2,3-dimetil nonano	21,95	C ₁₁ H ₂₄	156	87,4
Tridecano	22,69	C ₁₃ H ₂₈	156	99,1
Tetradecano	25,12	C ₁₄ H ₃₀	198	98,9
Nonadecano	26,55	C ₁₉ H ₄₀	268	91,9

HC aromáticos				
Benzeno	9,65	C ₆ H ₆	78	98,6
Tolueno	11,57	C ₇ H ₈	92	87,6
Etilbenzeno	13,04	C ₈ H ₁₀	106	90,7
Xilenos	13,17	C ₈ H ₁₀	106	82,5
1-etil, 2-metil benzeno	14,75	C ₉ H ₁₂	120	96,2
1,3,5-trimetil benzeno	15,55	C ₉ H ₁₂	120	96,9
1,2,4-trimetil benzeno	16,40	C ₉ H ₁₂	120	92,0
Metil-(1-metiletil) benzeno	19,86	C ₁₀ H ₁₄	134	86,0
Benzocicloheptatrieno	24,52	C ₁₁ H ₁₀	142	91,7
Sulfurados				
1,1-dióxido de 2,5-dihidro-tiofeno	5,21	C ₄ H ₆ O ₂ S	118	78,9

Tabela A 6. Principais compostos identificados na emissão da combustão do B50.

Composto	t_R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Álcoois				
3,7-dimetil-1-octanol	11,10	C ₁₀ H ₂₂ O	158	90,5
2-hexil 1-decanol	16,60	C ₁₆ H ₃₄ O	242	91,7
Aldeídos				
2-metil pentanal	6,37	C ₆ H ₁₂ O	100	75,1
2-butenal	7,74	C ₄ H ₆ O	70	90,8
3-metil hexanal	8,13	C ₇ H ₁₄ O	114	79,2
Hexanal	12,02	C ₆ H ₁₂ O	100	96,5
Heptanal	13,56	C ₇ H ₁₄ O	114	85,8
Ésteres				
2-propenoato de etila	10,31	C ₅ H ₈ O ₂	100	84,9
HC alifáticos e cíclicos				
1-penteno	6,11	C ₅ H ₁₀	70	99,7
2-metil 1-penteno	8,04	C ₆ H ₁₂	84	92,9
1-hepteno	10,09	C ₇ H ₁₄	98	93,6
Heptano	10,20	C ₇ H ₁₆	100	95,1
Metil ciclohexano	10,70	C ₇ H ₁₄	98	98,2
2-metil heptano	11,28	C ₈ H ₁₈	114	98,0
Octano	11,78	C ₈ H ₁₈	114	97,1
2-metil octano	12,21	C ₉ H ₂₀	128	95,3
1,1,4-trimetil ciclohexano	12,46	C ₉ H ₁₈	126	91,5
4,6,8-trimetil 1-noneno	12,68	C ₁₂ H ₂₄	168	89,1
(2-metil propil)-ciclopentano	13,87	C ₉ H ₁₈	126	79,2
1,1,2,3-tetrametil ciclohexano	14,44	C ₁₀ H ₂₀	140	92,2
Decano	14,88	C ₁₀ H ₂₂	142	98,2
4-metil decano	15,39	C ₁₁ H ₂₄	156	94,6
Butil ciclohexano	15,99	C ₁₀ H ₂₀	140	90,3
Undecano	17,33	C ₁₁ H ₂₄	156	98,2
Decahidro 2-metil naftaleno	18,93	C ₁₁ H ₂₀	152	94,7
Pentil ciclohexano	18,69	C ₁₁ H ₂₂	154	90,8
Dodecano	20,08	C ₁₂ H ₂₆	170	98,5
2,6-dimetil undecano	20,39	C ₁₃ H ₂₈	170	89,7

2,3-dimetil nonano	21,95	C ₁₁ H ₂₄	156	89,4
Tridecano	22,69	C ₁₃ H ₂₈	156	98,8
2,6,11-trimetil dodecano	24,59	C ₁₅ H ₃₂	212	96,6
Tetradecano	25,12	C ₁₄ H ₃₀	198	98,6
Nonadecano	26,55	C ₁₉ H ₄₀	268	93,9
Docosano	27,36	C ₂₂ H ₄₆	310	93,4
HC aromáticos				
Benzeno	9,65	C ₆ H ₆	78	98,4
Tolueno	11,57	C ₇ H ₈	92	80,0
Etilbenzeno	13,04	C ₈ H ₁₀	106	94,4
Xilenos	13,17	C ₈ H ₁₀	106	83,3
1-etil, 2-metil benzeno	14,75	C ₉ H ₁₂	120	95,6
1,3,5-trimetil benzeno	15,55	C ₉ H ₁₂	120	97,4
1,2,4-trimetil benzeno	16,40	C ₉ H ₁₂	120	92,0
Metil-(1-metiletil) benzeno	19,86	C ₁₀ H ₁₄	134	86,4
Sulfurados				
1,1-dióxido de 2,5-dihidro-tiofeno	5,21	C ₄ H ₆ O ₂ S	118	80,5

Tabela A 7. Principais compostos identificados na emissão da combustão do B100.

Composto	t _R (min)	Fórmula	PM	% Prob
Álcoois				
2-butil 1-octanol	14,80	C ₁₂ H ₂₆ O	186	93,1
6-dodecanol	28,75	C ₁₂ H ₂₆ O	186	77,1
Aldeídos				
2-metil pentanal	6,37	C ₆ H ₁₂ O	100	75,2
3-metil 2-hexanona	8,15	C ₇ H ₁₄ O	114	75,0
Hexanal	12,02	C ₆ H ₁₂ O	100	97,1
Heptanal	13,56	C ₇ H ₁₄ O	114	97,8
Octanal	15,37	C ₈ H ₁₆ O	128	97,2
Nonanal	17,68	C ₉ H ₁₈ O	142	96,9
Ésteres				
2-propenoato de etila	10,31	C ₅ H ₈ O ₂	100	93,0
2-butenato de etila	11,89	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	94,8
4-pentanoato de etila	13,26	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	98,5
(Z)-3-hexanoato de etila	14,95	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	83,2
6-heptanoato de etila	17,17	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	97,9
4-octenoato de etila	19,64	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	85,7
HC alifáticos e cíclicos				
1-penteno	6,11	C ₅ H ₁₀	70	99,0
Ciclopenteno	7,38	C ₅ H ₈	68	92,4
2-metil 1-penteno	8,04	C ₆ H ₁₂	84	92,7
1-hepteno	10,09	C ₇ H ₁₄	98	95,4
1-heptadeceno	16,51	C ₁₇ H ₃₄	238	97,9
2,3,5,8-tetrametil decano	22,19	C ₁₄ H ₃₀	198	93,0
2,6,11-trimetil dodecano	24,59	C ₁₅ H ₃₂	212	93,7
Heptadecano	25,99	C ₁₇ H ₃₆	240	91,3
Octadecano	26,79	C ₁₈ H ₃₈	254	94,4
Eicosano	29,78	C ₂₀ H ₄₂	282	91,8
HC aromáticos				

Benzeno	9,65	C ₆ H ₆	78	98,5
Tolueno	11,57	C ₇ H ₈	92	79,9
Etilbenzeno	13,04	C ₈ H ₁₀	106	76,1
Xilenos	13,17	C ₈ H ₁₀	106	78,3
Sulfurados				
1,1-dióxido de 2,5-dihidro-tiofeno	5,21	C ₄ H ₆ O ₂ S	118	82,0