Campus de São Carlos

ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA DAS
EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS
PROVENIENTES DE MOTORES DE COMBUSTÃO
INTERNA

SÉRGIO LUCAS FERREIRA

Prof. Dr. Antônio Moreira dos Santos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Sérgio Lucas Ferreira

ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA DAS EMISSÕES DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS PROVENIENTES DE MOTORES DE COMBUSTÃO
INTERNA

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para obtenção
do Título de Mestre em Engenharia
Mecânica.

Prof. Dr. Antônio Moreira dos Santos

<p>Serviço de Pós-Graduação EESC/USP</p> <p>EXEMPLAR REVISADO</p> <p>Data de entrada no Serviço: 29 / 05 / 06</p> <p>Ass.: <i>Maurício R. Cavalcini</i></p>
--

São Carlos
2006

DEDALUS - Acervo - EESC

31100104196

Class.	TESE ✓
Cott.	0825
Tombo	T122/06
Sysno	1519831

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

F383a

Ferreira, Sérgio Lucas

Análise por cromatografia gasosa das emissões de compostos orgânicos voláteis provenientes de motores de combustão interna / Sérgio Lucas Ferreira. -- São Carlos, 2006.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2006.

Área: Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Moreira dos Santos.

1. Poluentes atmosféricos. 2. Combustível fóssil.
3. Combustíveis alternativos. 4. Cromatografia gasosa.
- I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **SÉRGIO LUCAS FERREIRA**

Dissertação defendida e julgada em 27-03-2006 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **ANTONIO MOREIRA DOS SANTOS (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **WAGNER LUIZ POLITO**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

APROVADO

Prof. Dr. **DÉLSON LUIZ MÓDOLO**
(Centro Universitário de Araraquara/UNIARA)

Aprovado

Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

À Deus por estar sempre no meu
coração, dar-me sabedoria,
inteligência, amor, paz e iluminar
o meu caminho.

Aos meus pais, por estarem em todos os momentos tanto de alegria quanto de dificuldade. Agradeço-os por ajudarem a cumprir mais uma etapa de minha vida e por ser um homem honesto. Amo vocês.

Aos meus irmãos, aos meus sobrinhos e
as outras pessoas de minha família.
Muito obrigado, por serem a minha
família. Amo vocês.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Antônio Moreira dos Santos por ter acreditado em orientar o trabalho de mestrado, por colaborar com o desenvolvimento do trabalho na parte de engenharia mecânica e pela grande amizade.
- Ao Prof. Dr. Wagner Luiz Polito por colaborar com o desenvolvimento do trabalho, principalmente na parte química, pelo seu grande intelecto e pela grande amizade.
- Ao Leonardo A. Valentin por colaborar com o procedimento de padronização do cromatógrafo, trazendo a amostra padrão e por ajudar desenvolver o trabalho e pela amizade.
- Aos técnicos do Laboratório de Ensino da Química: Cidinha, Renata, Walter e Glauco pela amizade e também por ajudar em algumas coisas necessárias que foram utilizadas neste Trabalho.
- Aos funcionários do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos pela ajuda e pela amizade.
- Ao grande amigo Douglas W. Miwa por colaborar com alguns materiais e a utilização de algum equipamento para o desenvolvimento deste trabalho e, também, pela grande amizade.
- Ao Isequiel por colaborar com o desenvolvimento na parte de estrutura da dissertação, ou seja, a formatação no computador de algumas partes deste trabalho e pela grande amizade.
- Aos amigos: Gustavo, Marcus e Keyll por ajudarem no procedimento de amostragem deste trabalho, por colaborar com a utilização da impressora e pela grande amizade.
- Aos grandes amigos Délson L. Módolo e Roberto Lourenço pelas conversas, por ajudar com alguns comentários importantes para este trabalho e pela grande amizade.

- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

- Ao Laboratório de Desenvolvimento de tecnologias limpas (LADETEL-USP) e à empresa Soyminas-Biodiesel pelo fornecimento de biodiesel.

Sumário

Índice de Tabelas.....	i
Índice de Figuras.....	iv
Glossário.....	vi
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1. Introdução	1
1.1. Os combustíveis e os motores de combustão interna.....	2
1.2. Combustíveis tradicionais.....	5
1.2.1. Diesel	5
1.2.2. Gasolina	6
1.3. Combustíveis alternativos.....	7
1.3.1. Biodiesel	7
1.3.2. Álcool	13
1.3.3. Gás Natural	15
1.4. Compostos orgânicos voláteis (COV): um dos precursores do smog fotoquímico ..	18
1.5. Emissões em motores de combustão interna	20
1.6. Cromatografia gasosa	24
1.6.1. Equipamento para cromatografia gasosa	26
1.6.1.1. Fonte do gás de arraste	26
1.6.1.2. Controladores de vazão e pressão	27
1.6.1.3. Sistema de injeção da amostra	27
1.6.1.4. Coluna cromatográfica	28
1.6.1.5. Sistema de detecção.....	29

1.6.1.6. Registrador.....	31
1.6.2. Análise Qualitativa	31
1.6.3. Análise Quantitativa	32
1.6.4. Aplicações e vantagens.....	35
2. Objetivos.....	37
3. Estado da arte.....	39
4. Revisão da Literatura	44
4.1. Emissões de motores movidos com uma mistura diesel-biodiesel	44
4.2. Emissões de motores a álcool	47
4.3. BTEX no ambiente.....	49
5. Parte Experimental	53
5.1. Equipamentos.....	53
5.2. Materiais	53
5.3. Procedimento Experimental.....	56
5.3.1. Padronização do cromatógrafo com os compostos BTEX.....	56
5.3.2. Determinação do tempo de retenção	57
5.3.3. Construção das curvas de padronização	57
5.3.4. Amostragem.....	58
5.3.5. Análise dos combustíveis álcool, biodiesel, diesel e dos óleos lubrificantes (motor a álcool e motor a diesel) para avaliar BTEX.....	61

5.3.6. Análise das amostras gases provenientes da combustão do álcool, do diesel e da mistura diesel-biodiesel no motor e os gases blow-by.....	62
5.4. Definições e terminologia na análise estatística utilizadas para os resultados analíticos e procedimento de padronização deste trabalho	63
5.4.1. Aplicação da estatística aos erros randômicos.....	63
5.4.2. Rejeição de resultados em Química Analítica: Teste de comparação de precisão analítica	65
5.4.3. Incerteza da média.....	66
6. Resultados e discussões	68
6.1. Padronização do cromatógrafo com os compostos BTEX.....	68
6.1.1. Determinação do tempo de retenção para os BTEX.....	68
6.1.2. Cálculos do volume para diluição e preparação das soluções	69
6.1.3. Determinação da área do pico para os BTEX para cada valor de concentração...	70
6.1.4. Construção das curvas de padronização para os BTEX.....	72
6.2. Análise dos combustíveis álcool, biodiesel, diesel e dos óleos lubrificantes (motor a álcool e motor a diesel) para avaliar BTEX	76
6.3. Análise das emissões de BTEX provenientes do motor a álcool.....	81
6.4. Análise das emissões de BTEX provenientes do motor alimentado com diesel, com mistura diesel/biodiesel-Soyminas (B10), com mistura diesel/biodiesel-Ladetel (B10) e do blow-by.....	84
7. Conclusões	91
8. Sugestões para trabalhos futuros.....	94

Referências	96
Anexo 1	111
Anexo 2	114
Anexo 3	115
Anexo 4	116
Anexo 5	118
Anexo 6	122

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Emissões média do biodiesel comparado ao diesel segundo o EPA.....	9
Tabela 2 - Propriedades físicas de óleos vegetais comparadas com o óleo diesel	11
Tabela 3 - Principais Mercados de GNV no Mundo	16
Tabela 4 – Condições cromatográficas utilizadas na padronização do cromatógrafo	56
Tabela 5 – Limites de exposição dos compostos BTEX por 8 horas	57
Tabela 6 – Parâmetros utilizados na coleta de gases emitidos por motor a álcool.....	59
Tabela 7 – Condições cromatográficas utilizadas na análise das amostras dos combustíveis álcool, biodiesel, diesel e do óleo lubrificante	61
Tabela 8 – Condições cromatográficas utilizadas na análise das amostras gases provenientes da combustão do álcool, o diesel e da mistura diesel-biodiesel no motor e os gases blow-by	62
Tabela 9 – Tempo de retenção dos compostos orgânicos voláteis utilizando o método de padronização externa.....	69
Tabela 10 – Concentração e área do pico do benzeno utilizadas para a construção da curva de padronização.....	70
Tabela 11 – Concentração e área do pico do tolueno utilizadas para a construção da curva de padronização.....	70
Tabela 12 – Concentração e área do pico do etilbenzeno utilizadas para a construção da curva de padronização.....	71
Tabela 13 – Concentração e área do pico do m-xileno utilizadas para a construção da curva de padronização.....	71
Tabela 14 – Concentração e área do pico do p-xileno utilizadas para a construção da curva de padronização.....	71

Tabela 15 – Concentração e área do pico do o-xileno utilizadas para a construção da curva de padronização.....	72
Tabela 16 - Equações das curvas de padronização, coeficientes de correlação e intervalo de concentrações.....	76
Tabela 17 – Análise do combustível álcool etílico.....	77
Tabela 18 – Análise do combustível biodiesel: Soyminas (50 % naboforrageira/50 % soja) e Ladetel de soja.....	77
Tabela 19 – Análise do combustível óleo diesel.....	79
Tabela 20 – Análise do óleo lubrificante – motor a álcool.....	80
Tabela 21 – Análise do óleo lubrificante – motor a diesel.....	81
Tabela 22 – Emissões de BTEX do motor a álcool variando-se o parâmetro carga.....	82
Tabela 23 – Emissões de BTEX do motor a álcool variando-se o parâmetro rotação....	83
Tabela 24 – Emissões de BTEX do motor a álcool variando-se o parâmetro qualidade da mistura.....	84
Tabela 25 – Emissões de BTEX do blow-by do motor de ignição por compressão com rotação de 2500 rpm.....	85
Tabela 26 – Emissões de BTEX do motor a diesel variando-se o parâmetro momento de força (rotação: 2500 rpm).....	86
Tabela 27 – Emissões de BTEX do motor à mistura diesel/biodiesel-Soyminas (B10) variando-se o parâmetro momento de força (rotação: 2500 rpm).....	87
Tabela 28 – Emissões de BTEX do motor à mistura diesel/biodiesel-Ladetel (B10) variando-se o parâmetro momento de força (rotação: 2500 rpm).....	88
Tabela 29 – Características da especificação de gasolinas automotivas.....	111
Tabela 30 – Características da especificação do AEAC e o AEHC.....	114
Tabela 31 – Características da especificação do óleo diesel.....	115

Tabela 32 – Especificações do biodiesel.....	116
Tabela 33 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores- veículos leve de passageiros.....	118
Tabela 34 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores- veículos leves comerciais - massa referência	118
para ensaio menor que 1700 kg	118
Tabela 35 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores- veículos leves comerciais - massa referência para ensaio maior que 1700 kg.....	119
Tabela 36 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores- veículos pesados - Ciclo Diesel – Convencional e com Pós-tratamento (Ciclo de testes ESC/ELR).....	119
Tabela 37 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores- veículos pesados - Ciclo Diesel – Convencional e Pós-tratamento (Ciclo de testes ETC)	120
Tabela 38 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores- veículos pesados - Ciclo Diesel – Com Pós-tratamento (Ciclo de testes ESC/ELR) ...	120
Tabela 39 – Contém todos os resultados obtidos nas análises por cromatografia gasosa neste trabalho	122

Índice de Figuras

Figura 1 - Relações entre a estrutura molecular dos combustíveis parafínicos e a razão crítica de compressão. Fonte: (SANTOS, 2005)	3
Figura 2 - Relações entre a estrutura molecular das olefinas, dos combustíveis aromáticos e a razão crítica de compressão. Fonte: (SANTOS, 2005).....	4
Figura 3 – Veículos convertidos 1996-2004. Fonte: (GASNET, 2005)	16
Figura 4 – Cromatograma típico.....	31
Figura 5 – Cromatógrafo a gás SHIMADZU GC –17A	54
Figura 6 – Motor de ignição por centelha movido a álcool	54
Figura 7 – Motor de ignição por compressão movido a diesel e mistura diesel-biodiesel	55
Figura 8 – Sacos Tedlar para coleta de gases	55
Figura 9 – Coleta de gases do motor de ignição por compressão utilizando sacos Tedlar	60
Figura 10 – Coleta de gases do motor de ignição por centelha utilizando sacos Tedlar	60
Figura 11– Cromatograma dos BTEX (amostra padrão)	69
Figura 12 – Curva de Padronização do Benzeno.....	72
Figura 13 – Curva de Padronização do Tolueno	73
Figura 14 – Curva de Padronização do Etilbenzeno.....	73
Figura 15 – Curva de Padronização do m-xileno	74
Figura 16 – Curva de Padronização do p-xileno	74
Figura 17 – Curva de Padronização do o-xileno	75
Figura 18 – Cromatograma obtido combustível álcool etílico	77
Figura 19 – Cromatograma obtido biodiesel-Ladetel	78
Figura 20 – Cromatograma obtido biodiesel-Soyminas	78

Figura 21 – Cromatograma obtido combustível óleo diesel 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno.....	79
Figura 22 – Cromatograma obtido do óleo lubrificante utilizado no motor a álcool – 1 – benzeno.....	79
Figura 23 – Cromatograma obtido óleo lubrificante utilizado no motor a diesel – 1 – benzeno	81
Figura 24 – Cromatograma obtido emissões motor a álcool-carga 50, 75 e 100 %.....	82
Figura 25 – Cromatograma obtido emissões motor a álcool-rotação 1700, 2200 e 2700 rpm. 1 – benzeno.....	83
Figura 26 – Cromatograma obtido emissões motor a álcool-qualidade da mistura 0,8; 1,0 e 1,2. 1 – benzeno.....	84
Figura 27 – Cromatograma obtido emissões evaporativas do carter do motor de ignição por compressão: 1 – benzeno	85
Figura 28 – Cromatograma obtido emissões motor a diesel-momento de força 36,1; 45,2 e 57,6 N.m. 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno	86
Figura 29 – Cromatograma obtido emissões motor à mistura diesel/biodiesel-Soyminas momento de força 36,1; 45,2 e 57,6 N.m. 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno	87
Figura 30 – Cromatograma obtido emissões motor à mistura diesel/biodiesel-Ladetel momento de força 36,1; 45,2 e 57,6 N.m. 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno	88

AEAC – álcool etílico anidro combustível

AEHC – álcool etílico hidratado combustível

AIHA – American Industrial Hygiene Association

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ASHRAE – American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers

Blow-by – respiro do cárter

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

B10 – mistura diesel-biodiesel 90:10 % (v/v)

CCR – California Code Regulations

CGAR ou HRGC – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução

CG/EM – Cromatografia gasosa com espectrometria de massas

CI – motor de ignição por compressão

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COV – compostos orgânicos voláteis

Cromatografia Gasosa – é um método de separação dos componentes de uma mistura, consistindo de duas fases em contato. Uma fase permanece imóvel (denominada fase estacionária) enquanto que a outra movimenta-se através dela (denominada fase móvel).

DEC – detector de elétron-captura

DCT – detector por condutividade térmica

DIC ou FID – detector por ionização em chama

EPA – Environment Protection Agency

GNL – gás natural liquefeito

GNC – gás natural comprimido

GNV – gás natural veicular

IPCS – International Programme on Chemical Safety

LGN – gasolina de gás natural

MCI – motor de combustão interna

MP – material particulado

MPFI – injeção de combustível multiponto

NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health

NTP – National Toxicology Program

OHD – Oregon Health Division

OSHA – Occupational Safety and Health Administration

PLOT – colunas capilares com camada porosa

Prato Teórico – é considerado a uma etapa de equilíbrio entre as duas fases (móvel e estacionária). E assim, quanto maior o número de pratos, mais equilíbrios existirão, maior será a eficiência e, portanto, melhor a separação.

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

Repetibilidade – são aquelas em que resultados independentes são obtidos usando o mesmo método para a mesma amostra no mesmo laboratório, pelo mesmo operador usando o mesmo equipamento em um curto intervalo de tempo

Reprodutibilidade – são aquelas em que os resultados são obtidos usando o mesmo método e mesma amostra em diferentes laboratórios, por diferentes operadores, usando diferentes equipamentos

RON – research octane number

SCAN – modo de varredura em que se estabelece um intervalo de relação massa carga (m/z) do cromatograma do íon total (TIC)

SCOT – colunas capilares com suporte recoberto

SI – motor de ignição por centelha

Smog fotoquímico – quando quantidades de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de COV provenientes de fontes de combustão são emitidos numa área urbana e expostos à radiação solar, desenvolve-se uma cadeia complexa de reações fotoquímicas que podem transformar em altas concentrações de: ozônio, peroxiacetilnitrato (PAN), aldeídos, peróxido de hidrogênio, ácidos nítrico e sulfúrico e materiais particulados constituídos de sulfatos, nitratos e orgânicos e deteriorar a qualidade do ar

SNC – sistema nervoso central

SPLIT – modo utilizado no injetor em cromatografia gasosa em que uma parte da amostra vai para a coluna e a outra é descartada

Teste de Ames – teste utilizado para detecção de mutação gênica

THC – hidrocarbonetos totais

UNEP – United Nations Environment Programme

UPGN – Unidades de Processamento de Gás Natural

WBOT – colunas capilares com fase estacionária imobilizada quimicamente ligada às paredes dos tubos

WCOT – colunas capilares com parede recoberta

$\bar{x}$ – valor médio dos resultados individuais

x_i – resultados individuais

n – número de determinações

s – estimativa do desvio padrão

x – valores obtidos experimentalmente

t – constante Teste “t” (intervalo de confiança 95 %)

λ – razão ar-combustível ou dosificação da mistura

f_A – fator resposta

% A – comparação entre a área obtida no cromatograma com a porcentagem da composição da mistura

C_1 – concentração referência

V_1 – volume desejado

C_2 – concentração desejada

V_2 – volume da diluição

M – momento de força

LD – leitura digital

ND – não detectado

FERREIRA, S. L. (2006). Análise por cromatografia gasosa das emissões de compostos orgânicos voláteis provenientes de motores de combustão interna. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

O problema da poluição do ar se constitui em uma das mais graves ameaças à qualidade de vida de homens, animais, vegetais e a todo ambiente. O aumento da concentração de poluentes atmosféricos é gerado devido à crescente urbanização e ao aumento da frota de veículos automotores, principalmente. As emissões causadas por veículos carregam diversas substâncias tóxicas como: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e outros que produzem vários efeitos negativos sobre a saúde. Tendo em vista essa situação, o objetivo deste trabalho foi a análise de gases poluentes emitidos por motores por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR). Foram analisados compostos orgânicos voláteis (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno) nas emissões de motores empregando diesel de petróleo como combustível, B10 e etanol. Para estes combustíveis, compararam-se os teores dessas emissões (substâncias poluentes) variando-se alguns parâmetros dos motores. Também, foram feitas determinações dessas substâncias tóxicas nas emissões de motores empregando etanol como combustível. Nas emissões deste tipo de motor variando-se os parâmetros qualidade da mistura e rotação detectou-se benzeno na concentração $0,129 \pm 0,021$, $0,124 \pm 0,020$ e $0,132 \pm 0,007$ $\mu\text{g mL}^{-1}$ (mistura rica, estequiométrica e pobre, respectivamente); $0,134 \pm 0,017$, $0,129 \pm 0,007$ e $0,133 \pm 0,044$ $\mu\text{g mL}^{-1}$ (1700 rpm, 2200 rpm e 2700 rpm, respectivamente) que podem ser provenientes do óleo lubrificante. Em geral, para o motor de ignição por compressão, comparando-se as emissões tanto por diesel de petróleo como com mistura B10 observou-se uma redução significativa nas emissões dos poluentes aromáticos quando se emprega a mistura B10. Principalmente, para o benzeno, notou-se diminuição nas concentrações de até 24,5 %. Apesar de ter obtido um valor de concentração abaixo de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ tanto na utilização do diesel quanto na de B10, esta redução é extremamente significativa, por ser o benzeno, um composto carcinogênico. Além disso, a adição de biodiesel ao diesel mostrou-se eficiente na redução das emissões de poluentes.

Palavras-chave: Poluentes atmosféricos, Combustível fóssil, Combustíveis alternativos, Cromatografia Gasosa.

FERREIRA, S. L. (2006). Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the internal combustion engines by gas chromatography. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Air Pollution's is one of the most serious environment problems concerning human animals and vegetables life. The increase of concentration of atmospheric pollutants is generated mainly due to increasing urbanization and the increase on the number of motor vehicles. The emissions caused by vehicles contain several toxic substances as: carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds (VOC), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and others substances ending quite negative effect on health. Considering this situation, this study described the procedures of analysis of pollutant gases emitted by engines, such as volatile organic compounds (benzene, toluene, ethilbenzene, o-xylene, m-xylene and p-xylene) by using High Resolution Gas Chromatography (HRGC) applied to diesel, B10 mixture, and ethanol emissions analysis. Considering the use of diesel and B10 as fuel, a comparative studies has been performed for fossil fuel (diesel) and biodiesel by varying some parameters of the engines.. Also, determination of these toxic substances in the emissions of engines had been made using ethanol as fuel. In the emissions of this type of engine varying the parameters as mixture quality and rotation had been detected benzene at concentration values $0,129 \pm 0,021$, $0,124 \pm 0,020$ e $0,132 \pm 0,007 \mu\text{gmL}^{-1}$ (rich, stoichiometry and lean mixture); $0,134 \pm 0,017$, $0,129 \pm 0,007$ e $0,133 \pm 0,044 \mu\text{gmL}^{-1}$ (1700 rpm, 2200 rpm and 2700 rpm, respectively) that can be proceeding from the lubricant oil. In general, for CI engine burning diesel or B10 mixture it has been observed drastically reduction in the emissions of the aromatic compounds by using B 10. Especially for benzene the reduction of concentrations occurs on the level of about 24.5%. Although, it has obtained a concentration value below $1 \mu\text{gmL}^{-1}$ as much as in the using diesel and B10, this reduction is, extremely significant, to being benzene a carcinogenic compound. Moreover, the addition of biodiesel to the diesel has been showed efficient in the reduction of the pollutants emissions.

Keywords: Atmospheric pollutants, Fossil fuel, Alternative fuels, Gas chromatography.

Capítulo 1

“O homem é...indissoluvelmente ligado a toda realidade, conhecida e incognoscível...plâncton, uma fosforescência brilhante no mar e os planetas que brilham e um universo em expansão, todos ligados pelo cordão elástico do tempo. É recomendável olhar da água das marés até as estrelas e então de volta à água das marés”

John Steinberk

1. Introdução

Com o progresso, urbanização, crescimento da população, desenvolvimento de novas tecnologias e uma elevada frota de veículos automotores observa-se um progressivo aumento na taxa de emissões de poluentes atmosféricos e, em consequência, isto gera grandes problemas ambientais.

A identificação de uma fonte de poluição atmosférica depende, antes de tudo, dos referenciais para definir os agentes poluidores e seus efeitos sobre homens, animais, vegetais ou outros materiais, assim como dos critérios para medir a frequência da ocorrência dos poluentes e seus efeitos (CICCIOLI et al., 1986).

Elevadas quantidades dos poluentes resultantes de atividades humanas são lançadas na atmosfera. Hoje em dia, nas cidades, as emissões veiculares desempenham um papel de destaque no nível de poluição do ar na RMSP (Região Metropolitana de São Paulo), pois emitem gases como: compostos orgânicos voláteis (COV), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), gases ácidos entre outros, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), (2005).

Desse modo, as pessoas estão expostas a poluentes em concentrações suficientes e duradouras que podem causar um aumento na probabilidade de adquirir câncer ou sentir outros efeitos sérios de saúde, Environmental Protection Agency (EPA), (2004). Estes efeitos de saúde podem trazer danos ao sistema imunológico, e assim como neurológico, reprodutivo (fertilidade reduzida), respiratório e outros problemas (Martins et al., 2002; EPA, 2004).

Entre os compostos orgânicos voláteis, salientam-se os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno) que, além disso, podem ser carcinogênicos e de modo não comprovado (como citado anteriormente) podem ter efeitos mutagênicos.

Muitos estudos como emissão, transporte e deposição dos poluentes atmosféricos são feitos buscando-se soluções para o controle e a diminuição da poluição do ar dos grandes centros urbanos (ANDRADE et al., 1994; SOUZA et al., 2000).

Também nas últimas décadas, grande parte das pesquisas está voltada para responder questões relacionadas aos efeitos dos poluentes sobre ecossistemas de florestas (PETERSON et al., 1994).

Neste contexto, é imprescindível notar que a identificação e a quantificação, dos gases poluentes (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno) emitidos diretamente dos motores, serão de grande importância no estudo comparativo utilizando combustíveis alternativos e combustível tradicional, demonstrando claramente a necessidade de estudos interdisciplinares englobando a química e a engenharia.

1.1. Os combustíveis e os motores de combustão interna

Os motores de combustão interna operam pela transformação de energia calorífica resultante da queima ou da explosão de uma mistura ar/combustível em energia mecânica e se baseiam no princípio de expansão dos gases quando aquecidos.

Estes motores podem trabalhar com combustíveis líquidos voláteis (óleos pesados, diesel, querosene, gasolina, álcool, benzol entre outros) ou com gases (butano, propano, gás natural e outros).

Das duas fases, a que apresenta maior facilidade de formação da mistura com o ar e melhor uniformidade de distribuição nos cilindros é o combustível na fase gasosa. Contudo, se o combustível é administrado na fase vapor superaquecido a mistura ar-combustível sofre expansão volumétrica o que provoca a redução da eficiência volumétrica do motor (SANTOS, 2005).

A estrutura molecular de um combustível influencia em algumas ocorrências nos motores como a detonação.

Pela Figura (1) observa-se que o metano apresenta uma razão crítica de compressão de aproximadamente 14:1, bem superior aos outros derivados do petróleo. Já entre os combustíveis líquidos o 2,2,3-metilbutano (tripano) é o combustível que mais resiste à detonação (SANTOS, 2005). Isto é evidenciado pela ramificação da

cadeia carbônica. E assim, pode-se dizer que a razão entre a estrutura molecular e a razão de compressão é dependente das seguintes condições:

- O aumento linear da cadeia carbônica torna o combustível mais sujeito à detonação.
- A ramificação da cadeia torna o combustível mais resistente à detonação.
- A ramificação e a centralização da molécula reduz ainda mais a possibilidade de detonação.

Figura 1 - Relações entre a estrutura molecular dos combustíveis parafínicos e a razão crítica de compressão. Fonte: (SANTOS, 2005)

A Figura (2) mostra que os combustíveis líquidos insaturados de cadeia linear apresentam elevação da razão crítica de compressão, devido ao aparecimento da ligação dupla. E a razão crítica é máxima quando a ligação dupla se desloca para o centro

(SANTOS, 2005). Isto ocorre porque um composto insaturado isômero tem energia interna menor do que um alceno não-isômero, tendo assim o primeiro composto, estabilidade maior. Em geral, as cicloparafinas têm razões críticas mais altas que as parafinas de cadeia linear. Isto é explicado pela análise conformacional de cada composto.

Por outro lado, o ciclopenteno tem uma tendência à detonação maior que o ciclopentano, pois a presença de uma dupla ligação faz com que aumente a energia interna e conseqüente diminuição da estabilidade da cicloolefina.

Já no anel benzênico, tem-se uma razão crítica da ordem de 15:1, observando-se que, na estrutura molecular deste aromático, existe ressonância (delocalização da carga), ou seja, isto diminui a energia da molécula, tendo assim uma maior estabilidade e faz com que tenha uma razão crítica de compressão mais alta.

Adicionando cadeias laterais carbônicas a um aromático aumenta-se a tendência à detonação (SANTOS, 2005). Este fato é observado para o metilbenzeno e para o etilbenzeno, em que a adição de uma metila e de uma etila, respectivamente, faz com que estes compostos se tornem menos estáveis, pois, os radicais adicionados são doadores de elétrons.

Figura 2 - Relações entre a estrutura molecular das olefinas, dos combustíveis aromáticos e a razão crítica de compressão. Fonte: (SANTOS, 2005)

Também, pelas Figuras (1) e (2) têm-se que os gases olefínicos e diolefínicos são mais propícios à detonação que as parafinas normais, isto também devido a existência da ligação dupla. E ainda, observa-se que tanto para combustíveis parafínicos, olefínicos e aromáticos, quanto menor a razão crítica de compressão o combustível é mais apropriado para um motor de ignição por compressão.

Outro fato importante é que quanto maior a tendência de detonação de um combustível, melhor este será para um motor de ignição por compressão. E quando se tem o contrário, melhor será para um motor de ignição por centelha.

1.2. Combustíveis tradicionais

1.2.1. Diesel

O óleo diesel é um combustível de composição complexa derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias com fórmula química contendo átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio entre outros. Comumente, a faixa de destilação localiza-se no intervalo entre 220- 380 °C. Este derivado é utilizado em motores automotivos de combustão interna por compressão.

O óleo diesel é formulado por meio da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto. A Petrobrás produz o Óleo Diesel tipo B, Óleo Diesel tipo D e o Óleo Diesel Marítimo, que são entregues diretamente às Companhias Distribuidoras (vide Anexo 3).

Devido à sua alta eficiência, durabilidade e flexibilidade, há uma tendência mundial de utilização crescente destes motores na indústria automobilística, o que reflete num aumento da demanda por diesel em relação aos demais derivados de petróleo. A máquina a diesel é a que alcança os maiores rendimentos (cerca de 45 %) comparada com as demais de combustão interna (SHER, 1998; MASSAGARDI, 2004).

O ciclo diesel é regulado apenas pela vazão de combustível, uma vez que a vazão de ar permanece constante com as mudanças de velocidade do motor. Como os

motores a diesel geralmente operam com excesso de oxigênio, as emissões de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono são minimizadas (STERN et al., 1984; CHEVRON, 2004).

O óleo diesel possui uma série de padrões de especificação, sendo que os que mais afetam a emissão de poluentes são: o número de cetano, teor de enxofre, teor de aromáticos e a densidade (ONURSAL e GAUTAN, 1997).

Os padrões teor de aromático, número de cetano e densidade dos óleos diesel estão intimamente relacionados. Óleos com um alto teor de aromáticos tendem a ser mais densos e possuir um baixo número de cetano (FAIZ et al., 1996).

1.2.2. Gasolina

A gasolina é um derivado de petróleo formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e alguns contaminantes como o enxofre, o nitrogênio e certos metais. É utilizada em máquinas de combustão interna por centelha. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220 °C.

Basicamente, a composição e as características da gasolina dependem da natureza do petróleo (origem), dos processos de refino que passou e das especificações de qualidade. As quatro principais famílias de compostos orgânicos que constituem a gasolina são: as olefinas, os aromáticos, os alcanos e os cicloalcanos (MACLEAN e LAVE, 2003).

A Petrobrás produz diversos tipos de gasolina utilizando tecnologia própria, fabricando as diversas frações de petróleo constituintes da gasolina, misturando-as entre si e com os aditivos, mediante a utilização de formulações convenientemente definidas para atender aos requisitos de qualidade do produto (SANTOS, 2005).

Segundo Silva e Santos (1992), Sher (1998), Maclean e Lave (2003), as características principais que definem a qualidade de uma gasolina automotiva são a volatilidade e a capacidade antidetonante, medidas basicamente, pelos ensaios de destilação, pressão de vapor e os parâmetros de octanagem.

De acordo com Santos (2005), os tipos de gasolina são oferecidos de acordo com as principais características de projeto dos motores, em função de:

- taxa de compressão do motor e outras variáveis que afetem a temperatura e pressão dentro do motor.
- tipo de sistema de injeção do combustível – eletrônica.

No Brasil, a gasolina não é o derivado de maior produção, mas, ainda é o combustível mais importante. O mercado consumidor é o mais representativo dentre os combustíveis, isto é evidente pela preponderância desse combustível na frota mais representativa em termos de quantidade, a de veículos leves (automóveis + comerciais) (ANFAVEA, 2002).

A portaria Nº 309 da Agência Nacional do Petróleo – ANP de 27.12.2001 estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto (vide Anexo1). Para efeitos desta Portaria as gasolinas automotivas classificam-se em:

- Gasolina A - é a produzida no País, a importada ou a formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico;
- Gasolina C - aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico.

1.3. Combustíveis alternativos

1.3.1. Biodiesel

Desde a primeira crise petrolífera (em 1973) considera-se e, em alguns casos, promovida como alternativa ao combustível fóssil como fonte de energia. Dá-se especial atenção ao potencial de utilização da biomassa como base para a produção de combustíveis alternativos para veículos a motor (motores diesel ou a gasolina), dada a

quase exclusiva dependência do setor dos transportes em relação ao petróleo (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

O “lado bom” da crise é que devido à falta do petróleo, estimulou-se o desenvolvimento de novas fontes de energia o que, no caso específico devido a suas características peculiares, veio beneficiar o Brasil de modo muito especial,. Isto porque se criou uma consciência nacional para um maior aproveitamento dos recursos naturais, a fim de desenvolver a energia alternativa e por meio dela substituir paulatinamente a energia convencional.

Um dos combustíveis é o biodiesel que, de um modo geral, foi definido pela "National Biodiesel Board" dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel), National Biodiesel Board (NBB), (1998).

Segundo Ramos (1999), pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características:

- Virtualmente, é livre de enxofre e aromáticos
- tem alto número de cetano
- possui teor médio de oxigênio em torno de 11 %
- possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional
- possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas
- tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial

De acordo com o EPA, um grande número de estudos das emissões do biodiesel foi avaliado. Os resultados das emissões do biodiesel são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Emissões média do biodiesel comparado ao diesel segundo o EPA

TIPO DE EMISSÕES	B100	B20
<u>Regulados</u>		
Hidrocarbonetos totais não queimados	-67 %	-20 %
Monóxido de carbono	-48 %	-12 %
Material particulado	-47 %	-12 %
NO _x	+10 %	+2 %
 <u>Não-regulados</u>		
Sulfatos	-100 %	-20 %*
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)**	-80 %	-13 %
HPA Nitrados**	-90 %	-50 %***
Potencial de Ozônio do HC	-50 %	-10 %

Fonte: NATIONAL BIODIESEL BOARD-NBB (2005).

* Estimado do resultado do B100

** Redução média por todos compostos medidos

*** Resultados 2-nitrofluorino foram dentro da variabilidade do método teste

Entretanto, a promoção dos biocombustíveis pode ser feita contornando por diversas formas o fato de se tratar de produtos mais caros: apoio ao setor agrícola não-alimentar, diferenciação fiscal a favor dos biocombustíveis para os tornar competitivos no mercado, especificação de uma determinada quantidade de biocombustível nos combustíveis vendidos para transporte (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

Para a obtenção de biodiesel, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser conduzida tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, conforme demonstrado na eq. (1) (RAMOS, 1999) e eq. (2) (ITOKAZU, 2004).

Geralmente a reação de síntese empregada industrialmente, utiliza uma razão molar óleo: álcool de 1:6 na presença de 0,4 % de hidróxido de sódio ou de potássio, porque o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido (FREEDMAN, 1986). Por outro lado, o excesso de agente transesterificante (álcool primário) faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação.

Equação 1 - Transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos), sendo R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente. Fonte: (Ramos, 1999).

Equação 2 - Processo de transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos) utilizando fórmulas estruturais. Fonte: ANFAVEA/MERCEDES-BENZ DO BRASIL¹ (1981, apud ITOKAZU 2004).

Na eq. (2) observa-se que é mencionada uma certa semelhança entre as estruturas moleculares do diesel e do biodiesel, entretanto isto não é evidenciado do ponto de vista químico já que os dois combustíveis pertencem a funções químicas diferentes, mas sim devido à compatibilidade destes para motores ICO.

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), com os ácidos graxos contendo cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a

¹ ANFAVEA/MERCEDES-BENZ DO BRASIL, 1981.

espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura.

Na Tabela 2 mostram-se as características de óleos vegetais comparadas com o óleo diesel.

Tabela 2 - Propriedades físicas de óleos vegetais comparadas com o óleo diesel

Características	Dendê polpa	Babaçu	Amendoim	Soja	Óleo Diesel
Poder Calorífico (kcal/kg)	8946	9049	9458	9421	10950
Índice de Cetano	38-40	38	39-41	36-39	40
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	36,8	30,3	41,1	36,8	2,0-4,3
Ponto de Névoa (° C)	31,0	26,0	19,0	13,0	0
Temperatura de destilação em °C para destilar 90% do volume	359	349	349	370	338
Resíduo de Carbono Conradson sobre 10% do resíduo (% peso)	0,54	0,28	0,49	0,54	0,35

Fonte: STERN et al. (1984).

Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação. Isto pode ser feito pela aplicação de vários métodos analíticos tais como a cromatografia líquida de alta eficiência (Plank e Lorbeer, 1994), a cromatografia em fase gasosa (Mittelbach et al., 1996) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (GELBARD et al., 1995).

Também, outros tipos de materiais (como os óleos vegetais e gorduras usados em processos de fritura por imersão) são usados para a produção de biodiesel. Entretanto, estes materiais sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas (ARELLANO, 1993).

Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas do óleo. Este óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço (ARELLANO, 1993). Embora possível, a purificação destes óleos com materiais adsorventes não é considerada viável sob o ponto de vista econômico (NETO E FREITAS, 1996).

O óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez (LIMA E GONÇALVES, 1997).

Já está bem estabelecido que o aquecimento descontrolado de gorduras pode acarretar a formação de compostos com propriedades antinutricionais, entre eles, inibidores enzimáticos, destruidores de vitaminas, produtos de oxidação de lipídios, irritantes gastrintestinais e agentes mutagênicos ou carcinogênicos (LIMA E GONÇALVES, 1997). Além do mais, o efeito cumulativo da ingestão contínua e prolongada de compostos de maior toxicidade, como hidrocarbonetos poliaromáticos formados durante a fritura por imersão, deveria ser melhor investigado em razão de suas reconhecidas propriedades carcinogênicas (LIMA E GONÇALVES, 1997).

Nye et al. (1983), investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e 2-etoxietanol em meios ácido e alcalino. Relatou-se maior rendimento com o metanol em meio alcalino, utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador. Nesse mesmo estudo, alguns dos ésteres de menor viscosidade foram selecionados para testes preliminares em motores do ciclo diesel.

Observou-se que o éster metílico obtido em meio alcalino, e os ésteres etílico e butílico obtidos em meio ácido, não apresentaram problemas de ignição e desempenho, porém apresentou pouca ou nenhuma fumaça na exaustão. Os demais ésteres não foram avaliados por critérios de viscosidade, e o rendimento da reação não serviu como parâmetro para a seleção dos ésteres a serem utilizados nos testes (NYE et al., 1983).

De acordo com Mittelbach e Tritthart (1988), a utilização de biodiesel de óleos de fritura em motores do ciclo diesel apresentou bons resultados práticos. Os testes foram feitos em bancada dinamométrica e em veículo de carga média com motor turbinado a diesel.

Apesar de não atender a uma especificação definida, o biodiesel de óleos de fritura apresentou características (propriedades físico-químicas) bastante semelhantes aos ésteres de óleos "novos". Por outro lado, mesmo sendo um biodiesel de óleo parcialmente oxidado, suas características também foram próximas às do óleo diesel convencional, apresentando inclusive uma boa homogeneidade mediante análise de sua curva de destilação (MITTELBACH E TRITTHART, 1988).

A emissão de hidrocarbonetos e compostos policíclicos aromáticos (HPA) foi também investigada por (MITTELBACH E TRITTHART, 1988). Os principais HPA presentes nas emissões foram: o fluoranteno e o pireno, que constituíram cerca de 70 % do total analisado. Porém, foram também detectados outros componentes minoritários, como o criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, antantreno e perileno, sendo que os quatro primeiros apresentam atividade biológica comprovada (MITTELBACH E TRITTHART, 1988).

Em relação a estes compostos, as emissões oriundas do biodiesel de óleo de fritura foram aproximadamente 28 % superiores às do óleo diesel, mas, não atingiram valores considerados como críticos pela legislação europeia (MITTELBACH E TRITTHART, 1988).

E ainda, verificou-se que o biodiesel de óleo de fritura apresentou maior viscosidade e densidade que o óleo diesel. Entretanto, essa diferença foi significativamente reduzida na mistura a 20 % (B20), cujas características apresentaram-se muito próximas às do óleo diesel puro, inclusive em relação aos seus pontos de fulgor e de combustão (ZAGONEL et al., 1999).

1.3.2. Álcool

Atualmente, observa-se uma grande expansão do uso do etanol como combustível no Brasil e também dos combustíveis oxigenados (combustíveis com uma porcentagem de etanol) em diversos países do mundo, embora o seu uso intensivo e extensivo já ocorria há muito tempo em alguns países como o Brasil.

Este fato tem origem na preocupação constante com a questão ambiental devido a sérios problemas de saúde atmosférica existente nos grandes centros urbanos e também pelo incentivo financeiro e político, já que o etanol é um combustível renovável, além do alto custo do petróleo.

O etanol e metanol são dois álcoois, geralmente, considerados como combustíveis automotivos.

O metanol é produzido principalmente a partir do gás natural, do carvão, de óleos residuais e biomassa. (SHER, 1998 e FAIZ et al., 1996).

O etanol ou álcool etílico pode ser produzido pela fermentação do açúcar extraído a partir de biomassa (como cana-de-açúcar e milho) ou pela hidratação catalítica do etileno.

Como combustível, o etanol pode ser utilizado na forma hidratada ou na forma anidra em combinação com a gasolina (resultando no combustível chamado de GASOOL).

O metanol e o etanol assemelham-se muito nas propriedades físicas e de combustão. Contudo o etanol é menos tóxico e corrosivo, além de ter maior quantidade de energia por unidade de volume (FAIZ et al., 1996).

No Brasil, a adição de etanol anidro à gasolina decorre de diversos motivos (políticos, econômicos, sociais e ambientais) e, entre estes, a eliminação do chumbo tetraetila (antidetonante) da gasolina. O chumbo tetraetila é um composto tóxico, que leva a formação de depósitos na câmara de combustão e no pote de catalisador de oxidação e emite chumbo inorgânico nos gases de combustão (SZLO et al., 2003).

Segundo Maclean e Lave (2003), quando comparado com a gasolina, o etanol apresenta maiores valores de:

- octanagem (RON= 108)
- velocidade para inflamar
- calor de vaporização
- faixa de limites de inflamabilidade mais extensa

Além disso, a maior razão de compressão (12:1) e menor tempo de queima indicam vantagens teóricas de eficiência do álcool sobre a gasolina em motores de combustão interna (MCI).

As desvantagens de utilização do etanol são: (1) menor densidade de energia, (2) características de corrosão bem mais severa, (3) menor pressão de vapor (partida a frio mais difícil), (4) miscibilidade com a água e (5) a toxicidade para os ecossistemas (MACLEAN e LAVE, 2003).

As perspectivas de crescimento do álcool são muitas, pois, com a entrada no mercado dos carros bicomcombustíveis ou “flex-fuel” (podem utilizar gasolina, álcool ou

uma mistura em diversas proporções dos dois combustíveis), o etanol como combustível volta a ter importância significativa no mercado.

O estímulo à produção de veículos com combustível flexível começou em agosto de 2002, quando o governo brasileiro decidiu estender para esse tipo de motorização o benefício tributário existente para a produção de veículos a álcool. A redução de dois pontos percentuais na taxa do IPI passou a valer tanto para o carro a álcool como para o veículo a combustível flexível (JORNAL VALOR ECONOMICO, 2004).

Outro fator de estímulo no mercado de álcool é a possibilidade de adição de etanol ao diesel. Testes mostraram que a utilização de mistura de 3 % de etanol para 97 % de diesel pode ser adotada em qualquer motor sem ocasionar problemas e, comprovadamente, reduzindo as emissões de material particulado e de outros poluentes (GELLER et al., 2004 e HE et al., 2003).

A portaria ANP Nº 2/02 (16/01/02) estabelece as especificações para comercialização do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) em todo o território nacional (vide Anexo 2).

1.3.3. Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição abrange desde do metano (CH_4) até aproximadamente o hexano (C_6H_{14}). É explorado em reservatórios naturais na forma livre ou associado ao óleo.

Depois de extraído o gás natural é enviado para Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN), onde são removidos os contaminantes e separados em seus produtos principais: GNR (gás natural residual) que dá origem ao GNL (gás natural liquefeito) e o GNC (gás natural comprimido); GLP (gás liquefeito de petróleo) e LGN (gasolina de gás natural) (THOMAS et al., 2001 e SANTOS, 2003).

O gás natural veicular (GNV) é o GNC a uma pressão de aproximadamente 200 kgf/cm². O armazenado do GNV é realizado em cilindros de aço projetados para resistir a choques, colisões e altas temperaturas, que são adaptados aos veículos (CONPET, 2004).

Atualmente, a frota nacional de veículos a GNV é a segunda maior do mundo. A Tabela 3 mostra o número de veículos convertidos e postos de distribuição no mundo inteiro.

Tabela 3 - Principais Mercados de GNV no Mundo

Veículos Convertidos	País	Postos de Abastecimento
Acima de 500 mil	Argentina	1.043
	Brasil	565
Entre 100 mil e 500 mil	Itália	414
	Paquistão	366
	EUA	1.250
	Índia	116
	China	270
Entre 10 mil e 100 mil	Venezuela	147
	Egito	75
	Ucrânia	130
	Rússia	316
	Taiwan	12
	Canadá	222
	Japão	224
	Alemanha	337
	Bolívia	30
	Nova Zelândia	100

Fonte: INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR NATURAL GAS VEHICLES - IANGV (2005).

Já pela Figura 3 observa-se que no Brasil existiu um grande crescimento de veículos convertidos, principalmente, entre 2001 e 2004.

Figura 3 – Veículos convertidos 1996-2004. Fonte: (GASNET, 2005)

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA) e Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), (2002), entre os diferentes aspectos e variáveis que contribuem para o crescimento do mercado deste combustível, destacam-se:

- aumento da malha dutoviária
- incentivos fiscais nas licenças dos veículos
- infra-estrutura adequada de suporte para conversão de veículos
- grande disponibilidade de reserva de gás natural em território nacional
- especificação do GNV (portaria ANP nº 104, 8 de julho de 2002)
- diferencial de preço atrativo com relação aos demais combustíveis
- aumento da rede de distribuição

O GNV tem uma capacidade de antidetonação (RON de 110 a 130) e o que permite que seja usado em motores com maiores razões de compressão (SHER, 1998).

O GNV é injetado no motor via um sistema de tubulações e válvulas especiais, proporcionando uma queima limpa (esse combustível é constituído por moléculas pequenas e leves, que propiciam uma combustão isenta (praticamente) de emissões de material particulado) e eficiente (devido à inexistência na sua composição de hidrocarbonetos pesados e poliaromáticos que formam depósitos no motor).

Além disso, quando comparado com os outros combustíveis (gasolina e diesel), o GNV é um combustível seco e por isso não dilui o óleo lubrificante no motor do veículo. Sua queima não provoca depósito de carbono nas partes internas do motor, o que aumenta o intervalo de troca de óleo e reduz os custos de manutenção, redução na frequência de troca do escapamento do veículo, pois, a queima do gás natural não provoca a formação de compostos de enxofre, diminuindo a corrosão. (ENGINE, FUEL AND EMISSIONS ENGINEERING INC., 1999).

O uso do gás natural com fins automotivos é viabilizado por um kit de conversão em motores a álcool, gasolina e diesel. De acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), (2004), a resolução CONAMA 291 definiu os critérios para a certificação ambiental dos kits de conversão e estabeleceu que as emissões de poluentes dos veículos convertidos devem ser iguais ou menores as dos veículos originais (antes da conversão).

1.4. Compostos orgânicos voláteis (COV): um dos precursores do smog fotoquímico

Entende-se por compostos orgânicos voláteis (COV) qualquer composto de carbono, excluindo-se monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto metálicos ou carbonatos e carbonato de amônio. São alcanos, alcenos, aromáticos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos, entre tantos.

Os compostos BTEX são pertencentes ao grupo dos compostos orgânicos voláteis encontrados no petróleo, assim como a gasolina, diesel entre outros. Esses compostos orgânicos voláteis são tóxicos, podendo causar desde uma leve irritação na pele até câncer (benzeno, comprovadamente).

A maior fonte dos COV na atmosfera é, sem dúvida, a queima de gasolina e seus aditivos e de óleo diesel (em cidades), ou mesmo a evaporação destes. As outras fontes são o refino do petróleo que, em geral produz cerca de 50 derivados para os mais diversos fins, a produção de gás, o transporte destes produtos de refino entre outras fontes menores.

Os COV na atmosfera compreendem muitas espécies diferentes com várias propriedades. Alguns destes compostos têm influência direta sobre a saúde humana devido à sua toxicidade além de serem também precursores do smog fotoquímico formando poluentes secundários, tais como o ozônio (SCHMITZ et al., 2000).

Quando quantidades de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de COV provenientes de fontes de combustão são emitidos numa área urbana e expostos à radiação solar, desenvolve-se uma cadeia complexa de reações fotoquímicas e isto constitui-se em um dos fatores mais importantes para a deterioração da qualidade do ar. Um acúmulo significativo dos produtos de tais reações, denominado smog fotoquímico, tem como

consequência alterações dos parâmetros físico-químicos da atmosfera e é responsável pelos efeitos deletérios sobre o organismo do homem e dos animais, sobre a vegetação, clima e todo o ambiente (VASCONCELLOS, 1996).

A maioria dos poluentes gerados durante o smog fotoquímico é comprovadamente tóxica e acarreta danos à saúde da população e ao ecossistema (FREDMAN, 1995; YANG et al., 1996).

Em condições meteorológicas favoráveis, como aquelas caracterizadas por uma radiação solar intensa, temperatura e ventos moderados, típicos das regiões e períodos de alta pressão, uma fração dos poluentes primários é convertida em oxidantes fotoquímicos e compostos ácidos, segundo um esquema complexo de reações. Se tais condições meteorológicas perduram por períodos superiores a alguns dias, pode ocorrer um “episódio” de smog fotoquímico caracterizado por altas concentrações de: ozônio, peroxiacetilnitrato (PAN), aldeídos, peróxido de hidrogênio, ácidos nítrico e sulfúrico e materiais particulados constituídos de sulfatos, nitratos e orgânicos (VASCONCELLOS, 1996).

Durante episódios de smog fotoquímico os níveis de poluentes secundários podem atingir valores de 10 a 50 vezes daqueles existentes em áreas remotas e, a exposição a este tipo de poluição pode causar doenças agudas e crônicas no homem e nos animais, danificar o metabolismo das plantas e provocar a deterioração de materiais. Devido ao número elevado de parâmetros físicos e químicos em questão, é difícil prever a evolução espaço-temporal dos fenômenos, sem o uso de modelos sofisticados capazes de estabelecer os fenômenos de dispersão, reatividade e deposição de todas as espécies envolvidas do ciclo fotoquímico (VASCONCELLOS, 1996).

Mundialmente, dentre os poluentes fotoquímicos, o ozônio é o de maior interesse, devido a sua crescente formação, dificuldade de controle e ao seu elevado potencial tóxico aos sistemas biológicos (PANDEY e AGRAWAL, 1994).

Antes de 1990, as diferenças de reatividade não eram calculadas para o ajuste das emissões veiculares e somente a massa de COV era regulada. Entretanto, em condição para calcular as diferentes reatividades nas estratégias de controle de ozônio, o Estado da Califórnia começou a usar fatores de reatividade para comparar o potencial de formação de ozônio a partir das emissões de compostos orgânicos voláteis emitidos pelos veículos automotores (CARB, 1991).

Em áreas urbanas, as concentrações de ozônio podem ser maiores que 500 ppb e excedem cinco vezes os padrões de qualidade do ar. Já em áreas remotas, longe de

fontes poluidoras, estas concentrações podem alcançar valores de 100 ppb (SEINFELD, 1989). Esta distinção dos níveis de ozônio nas diferentes regiões é devida às variações ambientais dos precursores, NO_x e COV (ATKISON, 1990).

Sendo assim, para a redução dos níveis de ozônio, é necessário que as agências governamentais e os cientistas tragam melhores estratégias para o controle das emissões dos precursores visando minimizar o impacto ambiental (FENGER, 1999).

O efeito tóxico do ozônio sobre os seres vivos é bastante conhecido e depende da sua concentração atmosférica, tempo de exposição e da sensibilidade do receptor (ANTTONEN et al., 1997).

Embora o ozônio não seja um produto diretamente emitido pelas queimadas, seus precursores químicos, monóxido de carbono, metano, hidrocarbonetos, e óxido de nitrogênio, são produzidos em grandes quantidades durante a queima de biomassa. Quando em grandes concentrações, estes gases (ativos, quimicamente) afetam a capacidade oxidativa da atmosfera, conduzindo à formação de ozônio na troposfera.

É importante observar também que 38 % da produção global de O_3 é proveniente das queimadas pela presença de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos e de óxidos de nitrogênio (NO_x) (LEVINE et al., 1995).

1.5. Emissões em motores de combustão interna

O ar e a matéria orgânica são insumos básicos para a reação de combustão. Entende-se como matéria orgânica as substâncias com alto teor do elemento químico carbono. As reações de combustão são exotérmicas (liberam energia), consomem oxigênio (O_2) e produzem basicamente dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

O processo de combustão completa é aquele em que todo combustível encontra a quantidade estequiométrica de oxigênio do ar necessária para sua queima eq. (3):

Na combustão incompleta eq. (4), a relação combustível/ar não é a estequiométrica, o que ocasiona uma queima imperfeita com geração de poluentes (FEEMA, 2004).

Cada um dos poluentes é emitido em maior ou menor quantidade dependendo do combustível utilizado, do tipo de motor, da sua regulagem, da manutenção e modo de dirigir.

As emissões de vapores de HC através dos respiros, das zonas mortas, das fendas, depósitos da câmara de combustão, efeitos das condições de operação (dosificação da mistura, retardo da ignição, carga, entre outros) e conexões do sistema de alimentação de combustível denominam-se emissões evaporativas e basicamente dependem da volatilidade do combustível e das condições ambientais.

Os gases e vapores emitidos pelo respiro do cárter são conhecidos como emissão de cárter, e são devido ao vazamento de gases de combustão e frações de combustíveis não queimados pelos anéis de vedação dos pistões, durante os períodos de compressão e explosão do motor, e se caracterizam pela grande quantidade de hidrocarbonetos. Além disso, também, os vapores de óleo lubrificante e seus produtos são também considerados emissões de cárter (FEEMA, 2004).

A contribuição total das zonas mortas para os hidrocarbonetos não-queimados finais é consideravelmente menor, desde que o HC restante esteja livre para difundir nos gases queimados a alta temperatura assim que a chama for extinta.

Já uma fenda contribuirá para as emissões se a chama não propagar através de seu volume (SAIKA e KOREMATSU, 1986; STERLEPPER et al., 1994).

Adamczyk et al. (1989) executou investigações sistemáticas do papel de fendas da cabeça do pistão e procuraram separar as contribuições da parede e das fendas. Mais recentemente, um número de pesquisadores tentou determinar como as reduções nos volumes diferentes da fenda, especialmente fendas da cabeça de pistão, podem conduzir à redução nas emissões de HC (BOAM et al., 1992; WOODS et al., 1995).

Além disso, durante a operação em marcha lenta a contribuição principal para o aumento das emissões de HC deriva-se da presença destas fendas, em que a chama não propaga por algumas frestas existentes na câmara de combustão.

Outra fonte de emissões de HC são os depósitos da câmara de combustão que consistem em um material carbonáceo poroso que se impregne ao pistão, à cabeça, e às superfícies da válvula após operações repetidas.

As taxas do acúmulo do depósito são muito dependentes de condições do tipo e da operação do combustível. Alguns combustíveis mais pesados, olefinicos, e aromáticos conduzem a um acúmulo mais rápido do que os compostos parafínicos (PRICE et al., 1995).

Adamczyk e Kach (1986,1987) mostraram em experimentos que os depósitos podem contribuir às emissões de HC em uma maneira similar àquela da contribuição da camada do óleo. Certamente, suas medidas mostraram uma correlação direta do aumento das emissões com a pressão de saturação do componente particular, que é tipicamente proporcional à solubilidade do composto.

E ainda, os níveis de emissões de hidrocarbonetos diminuem com aumento da razão ar-combustível (λ), e são mais baixos para os combustíveis menos voláteis e não aromáticos. Para as relações maiores do que 1,3 da razão ar-combustível, entretanto, as falhas de ignição podem tornar-se mais freqüentes, conduzindo a um aumento nas emissões de HC. (HARRINGTON e SHISHU, 1973).

Freqüentemente, também, emprega-se retardo da ignição para diminuir emissões de HC durante determinadas condições de operação, tais como a partida a frio. Um retardo de 10 graus conduz a diminuição das concentrações de HC da ordem de aproximadamente 30 a 40 % (TRINKER et al.,1993; THOMPSON e WALLACE, 1994).

Também, Trinker et al. (1993), Thompson e Wallace (1994) também observaram pequenos aumentos e diminuições nas emissões de HC quando se utilizava o parâmetro carga, dependendo de condições particulares de operação. Porém, tipicamente, há um aumento mais acentuado (de emissões) a cargas muito altas.

As diminuições em índices de emissões de HC da ordem de 20 a 50 % foram observadas para aumentos na rotação do motor de 1000 a 2000 RPM, com sensível decréscimo em rotações mais elevadas (TRINKER et al.,1993; THOMPSON e WALLACE, 1994).

Um outro tipo de emissão que está associada ao uso dos veículos é a emissão de vapores de combustível que ocorrem durante o abastecimento do veículo, devido à saída, para a atmosfera, dos vapores formados no tanque de combustível; esse tipo de emissão é considerado como sendo operação de transferência (FEEMA, 2004).

Segundo Neeft et al. (1996), os compostos de emissão, tanto dos motores a diesel quanto à gasolina ou de combustíveis mistos, podem ser classificados em dois tipos:

- os que não causam danos à saúde, ou seja, O_2 , CO_2 , H_2O e N_2 .
- os que apresentam perigos à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada, que são: CO , os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado (MP); e aqueles que ainda não estão sob regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Os três principais poluentes sob regulamentação, presentes na exaustão dos motores à gasolina, são o CO , os HC e os NO_x . Também, existe a emissão de material particulado (MP), mas, em quantidades muito pequenas. Entretanto, a exaustão diesel, é muito mais complexa, sendo composta por três fases: sólidos, líquidos e gases (DEGOBERT, 1995; NEEFT et al., 1996). Comparativamente com motores à gasolina, a operação em condições oxidantes das máquinas diesel (que contribui para uma boa economia de combustível) resulta em menor produção de CO_2 , num processo de combustão operando em temperaturas mais baixas, com formação e, conseqüentemente, emissão, de menor quantidade de NO_x , CO e hidrocarbonetos (HC) (DEGOBERT, 1995; NEEFT et al., 1996).

Entretanto, esse processo também resulta em elevados níveis de emissão de material particulado (MP) e de compostos responsáveis pelo odor característico da emissão diesel, sendo a emissão desses últimos altamente crítica durante condições de operação em baixo nível de temperatura (ZELENKA et al., 1996).

Os hidrocarbonetos das emissões diesel são, em média, muito mais pesados que os das emissões à gasolina; além disso, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados alquílicos, que porventura estejam presentes no diesel, podem resistir ao processo de combustão, volatilizando-se e escapando para a atmosfera pela exaustão (SCHEEPERS e BOS, 1992). Além desses, outros HPA podem ser formados durante a combustão do diesel. Devido à grande quantidade de ar no processo de combustão e ainda à elevada temperatura, pode ocorrer a conversão dos HPA a compostos oxigenados e nitrados na câmara de combustão ou no sistema de exaustão (SCHEEPERS e BOS, 1992).

Com relação aos compostos não regulamentados, a emissão desses pelos motores à gasolina é muito maior, sendo da ordem de dezenas de vezes para aldeídos e

benzeno, e de cerca de 120 vezes para tolueno, com exceção dos HPA, que são mais abundantes na emissão diesel (NEEFT et al., 1996). Cabe ressaltar ainda, que outro fator importante sobre a composição das emissões de uma máquina diesel é o modo de operação da máquina (OBUCHI, 1987).

A fim de se monitorar adequadamente os níveis de emissão dos veículos, vários procedimentos foram criados, chamados "testes de desempenho" ("test cycles") (DEGOBERT, 1995). Esses testes são regulamentados e específicos para cada estado ou localidade de cada país, ou mesmo para um país como um todo. Foram criados com o objetivo de submeter os diversos tipos de veículos a situações que se assemelhem às existentes no tráfego real dessas regiões sujeitas à legislação reguladora, como por exemplo, pode-se citar o tráfego urbano lento, o rápido e o intermitente, o tráfego em auto-estrada entre outros.

Assim, o motor é submetido a uma série programada de aceleração e desaceleração, realizada em um dinamômetro durante, em média, 10 min. Alguns desses testes incluem a verificação das condições da emissão dos veículos com o motor "frio" (DEGOBERT, 1995).

Também, os métodos analíticos associados a esses testes também são regulamentados, podendo incluir métodos gravimétricos, espectroscópicos, magnéticos, eletroquímicos e cromatográficos. A concentração dos poluentes, avaliadas por meio desses testes, é expressa como a massa emitida por unidade de distância percorrida, baseada em um dado ciclo (DEGOBERT, 1995; CETESB, 2005).

Para a implantação do programa de controle de emissões veiculares que fosse tecnicamente factível e economicamente viável o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). E assim, os veículos foram classificados em três categorias, cada uma com um cronograma específico: veículos leves de passageiros, veículos leves comerciais e veículos pesados (vide Anexo 5).

1.6. Cromatografia gasosa

A cromatografia é um método de separação dos componentes de uma mistura, consistindo de duas fases em contato. Uma fase permanece imóvel (denominada fase estacionária) enquanto que a outra se movimenta através dela (denominada fase móvel).

Quando a última é um gás, a técnica cromatográfica é denominada **Cromatografia Gasosa**. Neste caso, a fase estacionária pode ser tanto um sólido (Cromatografia gás-sólido) quanto um líquido (Cromatografia gás-líquido). Uma vez que em C. G. a fase móvel é um gás, o sistema necessita ser confinado em volume fechado. Usualmente este volume consiste de um tubo metálico ou de vidro denominada coluna.

A técnica cromatográfica mais popular é a zonal, cromatografia de eluição. O termo zonal denota que se introduz a amostra (por exemplo, 1 mL de gás) no topo da coluna como uma pequena zona ou “plug” (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

A eluição significa que o gás móvel arrasta a amostra para dentro e através da coluna. Uma vez que o gás de arraste flui continuamente através da coluna os componentes da amostra são arrastados por uma fração do tempo permanecendo na fase móvel, enquanto que o restante do tempo permanecem imóveis na fase estacionária. Quanto mais tempo um componente permanece interagindo com a fase estacionária mais difícil será para removê-lo da coluna.

Se a fase estacionária for escolhida apropriadamente os componentes de uma mistura terão diferentes afinidades por ela, permanecerão em diferentes pontos da coluna e serão eluídos em distintos tempos. Desta forma os componentes da amostra serão separados um do outro e o objetivo da análise terá sido atingido. Um detector colocado na saída da coluna poderá fornecer uma prova de que a separação ocorreu. O gráfico da resposta do detector em função do tempo fornece um cromatograma.

Em um cromatograma ideal, os picos apresentam-se separados e simétricos; na prática pode haver sobreposição parcial devido a uma sobreposição deficiente na coluna, ou a presença de picos com assimetria frontal ou caudas. Frequentemente, a assimetria frontal relaciona-se com um excesso de amostra injetada ou com o uso de colunas em uma temperatura abaixo do ideal para uma determinada análise. As caudas aparecem devido às falhas na técnica de injeção da amostra, ou devido à adsorção excessiva na fase estacionária ou suporte (COLLINS, 1990).

Com relação às zonas de aquecimento, pode-se identificar três partes que ficam em contato com a amostra: o injetor, a coluna e o detector. Em cromatógrafos mais sofisticados existem três sistemas de aquecimento separados.

Em um cromatógrafo isotérmico (mantém a temperatura da coluna constante durante a análise) existem poucas razões para ter-se a coluna e o detector em temperaturas separadas. Um forno será suficiente para ambos (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

É interessante que a temperatura do injetor esteja acima do ponto de ebulição da amostra para garantir sua vaporização. Por outro lado, ela não deve ser tão alta a ponto de degradar a amostra durante a injeção. Desta forma, amostras gasosas não exigem que o injetor seja aquecido, uma vez que já se encontram de forma ideal para sua injeção. O detector de condutividade térmica é amplamente utilizado devido ao seu caráter universal, ou seja, a habilidade de detectar virtualmente todos os compostos independente de sua natureza química. Sua maior limitação é a baixa sensibilidade, o que requer a injeção de volumes grandes de amostra (LANÇAS, 1993).

1.6.1. Equipamento para cromatografia gasosa

1.6.1.1. Fonte do gás de arraste

A fase móvel, sendo gasosa, torna possível um equilíbrio rápido entre ela e a fase estacionária, fazendo da cromatografia gasosa um sistema altamente eficiente. Um cilindro contendo o gás sob alta pressão serve como fonte de gás de arraste (fase móvel), que levará as substâncias presentes na amostra para fora da coluna, quando elas não estiverem interagindo com a fase estacionária. Os gases mais usados como fases móveis são o nitrogênio, hélio, hidrogênio e argônio.

O gás de arraste não deve interagir com o recheio da coluna, deve ser barato, disponível e compatível com o detector usado. Deve também apresentar alta pureza, sendo aconselhável o uso de filtros contendo sílica gel ou peneira molecular, entre o cilindro e o instrumento, para eliminar os traços de água e hidrocarbonetos. A eliminação de oxigênio é mais difícil. No entanto, existem filtros especiais com esta finalidade, disponíveis comercialmente). A presença de impurezas no gás de arraste não afeta a separação cromatográfica de maneira significativa, mas sim a estabilidade e resposta dos detectores. A magnitude deste problema aumenta com a maior sensibilidade do detector (COLLINS, 1990, SKOOG, 1996).

Quando se utiliza a programação de temperatura, a pureza do gás de arraste também é crítica; as impurezas podem ficar retidas no topo da coluna e com o aumento da temperatura, são eluídas junto com as demais substâncias da amostra (LANÇAS, 1993).

1.6.1.2. Controladores de vazão e pressão

A vazão do gás de arraste (independentemente de variáveis operacionais tais como: pressão na entrada da coluna, pressão na saída do detector, temperatura e outros) deve ser constante durante a análise, para que ocorra reprodutibilidade nos tempos de retenção. A análise quantitativa também é afetada por variações de vazão, devido à mudança nas áreas dos picos (LANÇAS, 2001).

O controle de vazão é feito por controladores de pressão e/ou controladores de fluxo. Os controladores de pressão efetuam uma constrição manual do fluxo de gás para manter constante a pressão na entrada do sistema cromatográfico. O segundo estágio das válvulas do cilindro de gás e válvulas de agulha são exemplos de controladores de pressão (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

Quando a temperatura da coluna e pressão na saída da coluna (ou do detector) com a finalidade de coleta do efluente (fins preparativos), a pressão de entrada é mantida constante, mas a vazão é alterada. Nestes casos há necessidade de controladores de fluxo para manter a vazão constante durante toda a análise (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993; SKOOG, 1996).

1.6.1.3. Sistema de injeção da amostra

A injeção da amostra deve ser feita de tal maneira que se obtenha uma banda única e estreita, sendo que falhas na técnica de injeção podem causar assimetria nos picos. A quantidade da amostra injetada não deve ultrapassar a capacidade da coluna, determinada pela quantidade de fase estacionária. Deve também ser reprodutível para tornar possível a análise quantitativa (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

A eficiência de uma coluna é influenciada pelo volume da amostra injetada; uma diminuição no volume injetado provoca um aumento na eficiência. Quando os picos são assimétricos o volume da amostra influencia os tempos de retenção. Assim, picos com assimetria frontal terão um maior tempo de retenção à medida que o volume da amostra injetada aumenta; o inverso ocorre para picos com caudas. O sistema de injeção deve ser aquecido em uma temperatura suficiente para que ocorra a vaporização total da amostra (COLLINS, 1990; SKOOG, 1996).

A injeção de gases é comumente feita através de uma seringa ou de válvulas. Às vezes, usa-se a injeção de gases em solução. O emprego de válvulas resulta em

excelente reprodutibilidade (0,5 %). No entanto, há necessidade de balanceamento da pressão e vazão. Estas válvulas são mais facilmente danificadas com o uso prolongado (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993; SKOOG, 1996).

As seringas utilizadas para a injeção de gases são construídas de modo a evitar vazamentos. A injeção é feita introduzindo-se a agulha através de um septo. Esta técnica de injeção é simples e utiliza o mesmo sistema empregado na injeção de líquidos. A reprodutibilidade na injeção de gases por este sistema é de ± 1 % (CIOLA, 1985; LANÇAS, 1993).

A injeção de amostras líquidas pode ser feita usando-se microseringas e, mais raramente, válvulas. A injeção através de um septo, com emprego de microseringas, é bastante reprodutível (± 1 %). O septo, construído de silicone e/ou teflon, pode apresentar dois tipos de problemas: vazamentos, devido a injeções repetidas, o que faz com que haja a necessidade de trocas periódicas do mesmo e sangria, causando instabilidades na linha de base e aparecimento de picos fantasmas, quando se utiliza a programação de temperatura (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

1.6.1.4. Coluna cromatográfica

A coluna é um tubo longo contendo a fase estacionária. Este tubo pode ser de cobre, aço inox, alumínio, vidro, sílica fundida, teflon, entre outros materiais. Idealmente, o material de construção da coluna não deve interagir com o recheio e nem com as substâncias presentes na amostra. As colunas podem ser classificadas em recheadas (analíticas e preparativas) e capilares (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

As colunas capilares foram introduzidas por GOLAY em 1958. São capilares muito finos, com diâmetros internos de 0,15; 0,32; 0,53 e 0,75 mm e comprimentos de 10 a 100m. O material de construção destas colunas pode ser níquel, aço inox, vidro ou, preferivelmente, sílica fundida, por ser altamente inerte, pura e produzir colunas flexíveis.

São disponíveis vários tipos de colunas capilares. As colunas capilares com parede recoberta (WCOT) possuem a parede interna do capilar recoberta com um filme de fase estacionária. Nas colunas capilares com suporte recoberto (SCOT), a parede

interna do capilar é recoberta com uma camada de um adsorvente (suporte) recoberto com a fase estacionária líquida. Se a parede do capilar for recoberta apenas com uma camada do adsorvente que, neste caso, é a própria fase estacionária, têm-se as colunas capilares com camada porosa (PLOT) (COLLINS, 1990). Atualmente, têm-se usado fases estacionárias imobilizadas quimicamente ligadas às paredes dos tubos (WBOT), permitindo, assim, uma menor volatilização com o aumento da temperatura (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993; SKOOG, 1996).

Nas colunas capilares há um aumento significativo no número de pratos teóricos, pois a pressão é muito menor que em colunas recheadas e, conseqüentemente, o comprimento da coluna pode ser muito maior. Outras vantagens no uso de colunas são a eliminação do alargamento de bandas devido a irregularidades no enchimento, bem como análises mais rápidas, mesmo em temperaturas baixas (COLLINS, 1990).

1.6.1.5. Sistema de detecção

- **Detector por Condutividade térmica**

São detectores de resposta universal, sensíveis à concentração. Seu funcionamento baseia-se no princípio de que um corpo quente perde calor a uma velocidade que depende da composição dos gases que o circundam. Assim, a velocidade de perda do calor pode ser usada como uma medida da composição do gás.

Neste detector, o corpo quente é um conjunto de filamentos de metal (platina, tungstênio, níquel) dentro de um bloco metálico. A linha de gases é montada de forma que somente o gás de arraste passe por uma das celas contendo os filamentos, enquanto que o efluente da coluna passa pela outra (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993). Os filamentos aquecidos, ligados formando uma ponte de Wheatstone, perdem calor de maneira constante quando somente o gás de arraste passa pelas duas celas. Essa perda de calor gera um sinal constante que é registrado na forma de linha de base. Quando há moléculas da amostra saindo da coluna junto com o gás de arraste, ocorre a perda de calor pelo filamento nesta cela, em uma velocidade menor, gerando um sinal (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993; SKOOG, 1996).

O gás de arraste usado com este detector deve ter uma condutividade térmica elevada, isto é, massa molar pequena. A amostra é constituída, geralmente, de moléculas com uma massa molar elevada e, portanto, provocando uma diminuição na condutividade térmica do gás que circunda o filamento aquecido. A perda de calor pelo filamento em uma velocidade menor é medida para gerar um sinal (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 2001).

• Detector por Ionização em Chama

Este detector é bastante popular devido à alta sensibilidade e resposta quase universal, apesar de responder a propriedades do soluto; é sensível ao fluxo de massa passando por ele em um determinado tempo. O gás de arraste chega ao detector e uma chama produzida pela combustão de ar e hidrogênio queima e ioniza algumas das moléculas presentes nesta corrente gasosa (impurezas presentes no gás de arraste, produtos originados das sangrias da coluna e septo).

Quando moléculas da amostra presentes no gás de arraste chegam ao detector, elas são queimadas na chama, ocorrendo à formação de íons, que são coletados por um eletrodo. A quantidade de íons formados quando a amostra está presente no gás eluente é muito maior que a quantidade formada quando somente o gás de arraste está sendo queimado. A corrente gerada é convertida em tensão (ou potencial), amplificada e captada pelo registrador (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

Este detector responde satisfatoriamente a quase todos os compostos, com exceção de: He, Ar, Kr, Xe, O₂, N₂, H₂S, NO, SO₂, N₂O, NO₂, CO, CO₂, COS, SiCl₄, SiHCl₃ e SiF₄. É pouco sensível a CS₂ e a água, que, portanto, podem ser utilizados como solventes para as amostras injetadas. A magnitude do sinal é proporcional ao número de átomos de carbono (e hidrogênio) na molécula, diminuindo pelo processo de captura de elétrons, envolvendo grupos eletronegativos formados na combustão (COLLINS, 1990).

Também, a eficiência do detector depende, também, da razão das vazões dos gases que alimentam a chama. Em geral, boa sensibilidade e estabilidade são obtidas usando a proporção de 1:1:10 para o gás de arraste, hidrogênio e ar comprimido, respectivamente (COLLINS, 1990; SKOOG, 1996).

1.6.1.6. Registrador

Registra-se graficamente o sinal gerado pelo detector, quando a amostra passa por ele após eluir da coluna, é registrado graficamente. Os registradores usados em cromatografia gasosa são do tipo potenciométrico e operam na escala de 1 mV, com um tempo de resposta de um segundo ou menos.

Os sinais podem também ser processados em integradores ou microcomputadores acoplados ao detector que, além de apresentarem os cromatogramas, registram os tempos de retenção e as áreas de cada pico. Os microcomputadores apropriadamente programados podem fornecer outros dados calculados a partir do cromatograma. A Figura (4) mostra um cromatograma típico.

Figura 4 – Cromatograma típico

1.6.2. Análise Qualitativa

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação das substâncias presentes na amostra, podendo ser usada também para sua identificação.

A identificação pode ser feita comparando-se o tempo ou volume de retenção de um padrão com o da amostra. Se um composto conhecido possui o mesmo tempo de retenção que um dado composto na amostra, pode tratar-se da mesma substância. Isto não é conclusivo, porque dois compostos podem o mesmo tempo de retenção em determinadas condições de análise (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

Também, a identificação também pode ser feita relacionando-se o logaritmo de um dado de retenção com uma propriedade da amostra (temperatura de ebulição, número de átomos de carbono e outros). Este método é empregado quando se deseja identificar um membro de uma série homóloga (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

Outros métodos como CG-EM, impacto eletrônico, separadores moleculares e outros podem ser utilizados para análise qualitativa, também.

O uso de um espectrômetro de massas acoplado ao cromatógrafo a gás (CG-EM) permite a identificação positiva de quase todos os compostos (exceto isômeros), nas quantidades de microgramas, mas o equipamento possui um preço bastante elevado, o que limita sua aplicação (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993; SKOOG, 1996).

Basicamente, o CG-EM consta de um cromatógrafo, usualmente com coluna capilar, uma interface para ligação dos dois sistemas, uma câmara de ionização em que os íons são formados, uma câmara mantida sob vácuo em que ocorre a separação e um sistema para a detecção dos íons e interpretação dos dados obtidos.

1.6.3. Análise Quantitativa

Em uma análise quantitativa deve-se tomar cuidado em todas as etapas, para evitar erros. A amostra a ser analisada deve ser representativa do total; não deve haver perdas e nem contaminações durante seu preparo.

Segundo Collins (1990) e Lanças (1993), a etapa de separação dos componentes da amostra no cromatógrafo, também, pode ser fonte de erros como:

- adsorção irreversível de parte da amostra na fase estacionária ou suporte
- resposta do detector afetada por alterações de temperatura e vazão

- quantidade de amostra injetada fora da faixa linear do detector

Após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, que tem por finalidade transformar a intensidade do sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância analisada na amostra. A integração dos sinais pode ser feita usando-se os seguintes métodos: altura do pico, área do pico.

De acordo com Collins (1990) e Lanças (1993), as medidas obtidas na integração podem ser relacionadas com a concentração de uma dada substância da amostra, por intermédio dos seguintes métodos: normalização, fator de resposta, padronização externa, padronização interna e extração linear por adição de padrão.

▪ **Normalização** – Este método requer que todas as substâncias presentes na amostra sejam eluídas e que a resposta do detector seja idêntica para todas. Consiste em comparar a área obtida no cromatograma com a porcentagem de composição da mistura, isto mostrado pela eq. (5).

$$\%A = \frac{\text{área}_A}{\text{área}_{\text{total}}} \times 100 \quad (5)$$

▪ **Fator de resposta** – Se o detector não responde de maneira similar para todas as substâncias presentes na amostra, é necessário corrigir esta equação usando-se o chamado fator de resposta, que é determinado injetando-se uma mistura de substâncias com concentração conhecidas, que se deseja determinar os fatores de resposta. A seguir, relaciona-se a porcentagem conhecida e observada para cada composto. Assim, por exemplo, a eq. (6):

$$f_A = \frac{\%A_{\text{conhecida}}}{\%A_{\text{observada}}} \quad (6)$$

Para calcular a porcentagem da substância presente na amostra, basta multiplicar a área obtida pelo fator de resposta e dividir pela somatória de todas as áreas multiplicadas pelos respectivos fatores de resposta.

▪ **Padronização externa** – Este método compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrão de concentrações conhecidas. Preparam-se várias soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações; obtém-se o cromatograma correspondente a cada uma delas e, em um gráfico, relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações. Utilizando esse

gráfico, pode-se calcular a concentração desta substância na amostra. Este método é sensível a erros de injeção das soluções padrão e das amostras, bem como a erros relacionados com a preparação dos padrões.

▪ **Padronização interna** – Este método consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma substância padrão na amostra a ser analisada, e relacionar as duas áreas obtidas. Idealmente, a substância usada como padrão interno deve ser similar à substância a ser quantificada, ter concentração e tempo de retenção próximos a esta substância, ser inerte, não fazer parte da amostra e, quando cromatografada, ficar separada das demais substâncias presentes na amostra. O método consiste na preparação das soluções padrão de concentrações conhecidas, que se adiciona uma quantidade conhecida de um padrão interno. Após análise dessas soluções, constrói-se um gráfico, relacionando a razão de áreas (área da substância a ser quantificada/área do padrão interno) com a concentração da substância. A amostra também é analisada após adição da mesma quantidade conhecida do padrão interno. Pela razão de áreas obtidas no cromatograma tem-se a concentração da substância na amostra, utilizando-se um gráfico.

Este método é menos sensível a erros de injeção, variações instrumentais entre outros. É o melhor método para análise quantitativa, apesar de ser o mais trabalhoso.

▪ **Extrapolação linear** – Este método consta na adição de quantidade conhecidas da substância que está sendo analisada a quantidade conhecida da amostra. Após a obtenção dos cromatogramas, constrói-se uma curva de padronização relacionando as quantidades da substância adicionada à amostra com as respectivas áreas obtidas. O ponto em que a reta corta o eixo das ordenadas corresponde à área do pico da substância a ser determinada, sem qualquer adição do padrão. A extrapolação da reta define, no eixo das abscissas, a concentração da substância na amostra analisada.

O método da adição de padrão é especialmente importante quando a amostra é muito complexa, quando as interações com a matriz são significativas e quando houver dificuldade de se encontrar um padrão interno adequado.

Exceto o método de normalização, todos os outros requerem a disponibilidade de compostos puros para a construção dos gráficos.

1.6.4. Aplicações e vantagens

Atualmente, a cromatografia gasosa é, atualmente, uma das técnicas de análise de maior uso. É utilizada para a separação e quantificação de produtos diversos, podendo também ser usada como técnica de identificação, em casos especiais, principalmente quando acoplada a um espectrômetro de massas ou outro detector qualitativo. Os recentes avanços na área com a utilização de colunas capilares fizeram da cromatografia gasosa uma técnica altamente atrativa.

Assim, a cromatografia gasosa está sendo usada nas mais diversas áreas como na análise ambiental, nas indústrias químicas e farmacêuticas, na análise de alimentos e de produtos petroquímicos, na medicina, na pesquisa e outras (COLLINS, 1990; LANÇAS, 1993).

Muito provavelmente, hoje em dia, a cromatografia em fase gasosa ou simplesmente cromatografia gasosa (CG) é, muito provavelmente a mais valiosa técnica hoje para análise orgânica. Ela tem sido aplicada à separação, identificação e quantificação de virtualmente todos os gases e misturas líquidas, ar, drogas, gasolina, amostras lunares, entre outras. O desenvolvimento rápido da CG desde sua descoberta no início dos anos 50 reflete sua relativa simplicidade e custo relativamente baixo.

Capítulo 2

“A sabedoria, com frequência, mora do outro lado da inteligência”

Rubem Alves

2. Objetivos

- Identificar e quantificar os gases poluentes como os COV: benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno emitidos diretamente de motores de combustão interna por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e validação dos resultados obtidos. A escolha destas substâncias foi feita com base na viabilidade de amostras de referências e condições disponíveis, bem como a rastreabilidade analítica desejável em função dos materiais disponíveis (referências confiáveis), que embora restritos, são todos eles representativos de substâncias altamente tóxicas a humanos, animais e plantas; e que comprometem o ambiente.
- A partir das variações de parâmetros dos motores, tais como, a mistura ar/combustível, rotação, carga, para motor de ignição por centelha e momento de força para motor de ignição por compressão fazer um estudo da importância de se conhecer qualitativa e quantitativamente os possíveis BTEX presentes nas emissões devido a neurotoxicidade, caráter mutagênico e/ou carcinogênico comprovados ou não destes compostos.
- Analisar os combustíveis biodiesel, diesel e álcool e, ainda, os óleos lubrificantes para observar se em suas composições tem ou não os compostos aromáticos BTEX. Assim, identificar as possíveis fontes de BTEX e sua contribuição nas emissões gasosas dos motores de ignição por centelha movido a etanol, e nos motores de ignição por compressão movidos a diesel e B10.

Capítulo 3

“Quem poderia acreditar em uma formiga em teoria?
Em um projeto de girafa?
Dez mil doutores do que é possível
Só poderiam analisar metade da selva da existência”

John Ciardi

3. Estado da arte

Apresenta-se a seguir alguns trabalhos em que estudos de análise de compostos orgânicos voláteis foram feitos por Cromatografia Gasosa.

Schmitz et al. (2000), determinaram compostos orgânicos voláteis emitidos na exaustão de veículos à gasolina e a diesel. O gás da exaustão, antes de ser amostrado em sacos Tedlar, foi diluído com ar ambiente filtrado por um fator de 10-15. Após a coleta, devidamente preparada, as medidas foram feitas por CG com detector de ionização em chama (DIC). Essa amostra de ar foi passada por um resfriamento de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para remover água, antes de ser inserida em uma alça de amostragem (mantida em $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$). Depois desse procedimento, a alça foi aquecida até $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os hidrocarbonetos totais (THC) foram injetados na coluna capilar DB-1. Após a injeção mantiveram a coluna em uma isoterma de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 min, aqueceram com uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e posteriormente a temperatura do forno foi mantida em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 min. Nas análises foram detectados os compostos eteno, etino, etano, propeno, propano, butano, buteno, pentano, penteno, hexano, hexeno, benzeno, ciclohexano, tolueno, m-xileno, p-xileno, o-xileno, entre outros.

Outros autores como Kivi-etelälto et al. (1997) também utilizaram CG para análises de alguns compostos orgânicos voláteis no ar. Empregaram índices de retenção junto com um simples método de desorção térmica e resfriamento. Utilizaram um programa de temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 min, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e uma temperatura final de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Os compostos foram detectados por: detector de ionização em chama (DIC) e detector de elétron-captura (DEC). Alguns compostos foram identificados como benzeno, tolueno, estireno, etilbenzeno, o-xileno, isopropilbenzeno, tetraclorometano, diclorometano, triclorometano, metanol, isopropanol entre outros.

Já Helmig e Greenberg (1994) utilizaram adsorventes Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C e Carbosieve SIII para a coleta dos traços de gases de

compostos orgânicos voláteis. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa conectada a um espectrômetro de massa (CG-EM) em uma coluna capilar DB-1, pelo método de ionização impacto eletrônico e pelo modo SCAN. Entre os compostos detectados estão: triclorofluorometano; acetona; dicloroetano; 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluorometano; clorofórmio; 1,1,1-tricloroetano; benzeno; tetraclorometano; tolueno; hexanal; tetracloroetano; m/p-xileno; heptanal; benzaldeído; octanal; nonanal; decanal; undecanal e 6,10-dimetil-5,9-undecadien-2-ona. A temperatura do forno foi mantida a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min durante a desorção, com uma taxa de aquecimento de $6\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ atingiu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e nesta temperatura permaneceu por 5 min.

Greenberg et al. (1994, 1996) empregaram CG-DIC na determinação de hidrocarbonetos não-metano in situ. Utilizaram dois tipos de colunas: a primeira uma coluna capilar DB-1 com sílica fundida para detecção de $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ com programação de temperatura inicial de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, e com taxa de $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma segunda coluna de aço inoxidável empacotada Gas Crom PICN, com isoterma de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram detectados os compostos propano, butano, pentano, benzeno, etileno, acetileno, propileno, butano e 2,2-dimetilbutano. Também alguns n-alquil aldeídos foram identificados como butanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonanal e decanal.

Para as análises de substâncias orgânicas adsorvidas em material particulado numa atmosfera de floresta, Helmig et al. (1990) utilizaram CG-EM no modo SCAN, com método de dessorção térmica e uma coluna SE-54. Durante a desorção das substâncias orgânicas, a temperatura do forno foi mantida abaixo de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após um tempo de 15 min iniciou-se a programação do CG ($7,5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ e isoterma por 5 min). Nestas condições detectaram 66 substâncias em amostras de aerossol, 40 orgânicas, principalmente n-alcanos, ésteres de ácido ftálico, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, n-alcanos nitrilados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Fraser et al. (1999) fizeram estudos de emissões na fase de particulado em veículos para comparar com as concentrações dos biomarcadores em ambiente atmosférico. Em um primeiro experimento coletaram materiais no túnel Van Nuys em Los Angeles e no segundo em quatro diferentes localidades no sul da Califórnia (EUA) que tem a qualidade do ar afetada por diferentes fontes de emissões e com diferentes características de poluentes. Em ambos experimentos, equipamentos idênticos de amostragem foram utilizados para permitir que os resultados fossem comparados diretamente. A especiação de compostos orgânicos particulados foi feita por CG-EM

com coluna capilar DB-1701. Mostraram que as concentrações de ambiente externo dos biomarcadores trilham as emissões primárias medidas no túnel, e assim, confirmam que as emissões diretas destes compostos são provenientes dos veículos com o biomarcador de origem. Os autores concluíram que houve variação das concentrações das emissões em relação aos diferentes horários do dia. Durante o horário de pico da manhã (6:00 – 10:00 horas), atribuiu-se 19,1 % do material particulado fino observado às emissões primárias dos motores dos veículos. No período da tarde (12:00 - 16:00 horas), somente 6,3 % do material se distribuiu para partículas emitidas diretamente na exaustão de veículos. Esta redução de emissões primárias foi relacionada ao fenômeno de aquecimento provocado pela incidência da radiação solar, gerando portanto uma maior dispersão dos poluentes.

Para as análises de compostos orgânicos voláteis na indústria naval, Costa e Costa (2002) utilizaram cromatografia gasosa equipada com detector por ionização em chama (HP 5890 série II) equipado com uma coluna capilar HP INOWAX (60 m x 0,25 mm d.i., 0,25 mm de espessura de filme). A programação da temperatura da coluna foi de 40 °C por 12 min, de 40 °C a 100 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹ e de 100 °C a 150 °C com uma taxa de 10 °Cmin⁻¹. A temperatura do detector e do injetor: 250 °C e 200 °C, respectivamente. O modo de injeção foi com divisão de fluxo (Split), taxa de divisão de 1:10. Os xilenos foram os compostos encontrados em maior abundância nos ambientes pesquisados. Além disto, o benzeno no ar em ambientes semi-confinados alcançou níveis de 3,34 µgg⁻¹ e os maiores níveis de tolueno, xilenos e n-butanol foram encontrados nos ambiente confinado.

Nine et al. (1997) fizeram estudos da especiação de hidrocarbonetos provenientes da exaustão de combustível alternativo (gás natural) por cromatografia gasosa. Utilizaram nos experimentos um cromatógrafo Varian 3600GC equipado com uma coluna T&WGS alumina, com uma programação de temperatura de 40 °C (isoterma) durante 2,5 minutos, de 40 °C a 100 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹, de 100 °C a 140 °C a uma taxa de 2 °Cmin⁻¹, de 140 °C a 200 °C com taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹, atingindo a temperatura de 200 °C com uma isoterma de 15 minutos. A intenção deste trabalho foi de identificar os produtos de formação, assim como o eteno proveniente de combustão incompleta. Nos ensaios variou-se a rotação, carga e qualidade da mistura e ambas emissões reguladas e especiação de hidrocarbonetos foram medidas. Os resultados mostraram que em comparação a altas cargas, operando-se em marcha lenta foi produzido pouco eteno, propeno e etino em

relação a metano, entretanto em condições de baixa carga produziu-se quantidades relativamente altas destes compostos. Outro fato foi que encontrou-se pequenas quantidades de compostos aromáticos como benzeno e tolueno, estes provenientes do blow-by.

Capítulo 4

“Eu tive um sonho, que não era de todo um sonho.
O sol estava extinto, e as estrelas
Apagavam, escuras, pelo espaço eterno,
Sem destino, e a gelada Terra
Flutuava, cega e entrevada, no ar sem lua”

Lord Byron

4. Revisão da Literatura

4.1. Emissões de motores movidos com uma mistura diesel-biodiesel

Por razões ecológicas, em 2001, a União Européia exigiu a diminuição do grau de dependência do petróleo por parte do setor dos transportes (responsável por mais de 30 % do consumo final de energia) por meio da utilização de combustíveis alternativos, como os biocombustíveis (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

Com os progressos tecnológicos, grande parte da frota de veículos atualmente em circulação na União Européia é capaz de usar sem qualquer problema misturas de baixo teor de biocombustível. Percebe-se uma tendência crescente no aumento da percentagem do biocombustível na mistura. Existem países em que se utilizam misturas com percentagens de 10 % ou mais de biocombustíveis (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

A utilização acrescida de biocombustíveis nos transportes, a importância do cumprimento da legislação comunitária em matéria de qualidade dos combustíveis, emissões dos veículos e qualidade do ar, também faz parte do pacote de medidas necessárias para dar cumprimento ao Protocolo de Quioto (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

O requisito de uma percentagem mínima de biocombustível em todo o combustível vendido na União Européia, como primeiro passo para uma estratégia de biocombustíveis, a longo prazo, uma quota mínima até 2 % não teria implicações significativas para a tecnologia dos veículos ou outros aspectos ambientais além da redução no CO₂ (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

Em contrapartida, criaria um mercado estável, obrigaria a quintuplicar a atual capacidade de produção de biocombustíveis na Europa e permitiria ganhar experiência antes de se darem outros passos com vista à expansão (CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

A utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. No transporte rodoviário pesado oferece grandes vantagens para o meio ambiente, principalmente em grandes centros urbanos, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do óleo diesel (CLARK et al., 1984; CHANG et al., 1996; MASJUK e SAPUAN, 1995).

Em primeiro lugar, pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e, em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (RAMOS, 1999).

Vários países investiram pesado na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades, distribuídas particularmente na Europa (França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia e Suécia), na América do Norte (Estados Unidos) e na Ásia (Japão) (HERRERA, 1995; MITTELBACH, 1997).

No transporte rodoviário pesado a utilização de biodiesel oferece grandes vantagens para o meio ambiente, principalmente em grandes centros urbanos, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do óleo diesel (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985a).

A emissão de hidrocarbonetos proveniente da utilização do biodiesel de óleo de soja é, de um modo geral, inferior ao diesel convencional. Por exemplo, em motores turbinados, foi observada uma redução nominal de 40 % (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985a).

Por outro lado, ao serem comparadas às emissões de fumaça provenientes dos óleos diesel e vegetal transesterificado, verificou-se nitidamente que os menores índices corresponderam ao consumo de óleo transesterificado, principalmente acima de 4000 rpm. Esse comportamento, demonstrado para biodiesel de piqui, foi também observado para biodiesel de outras matérias-primas (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985b).

No caso da combustão do biodiesel, acredita-se que a emissão de aldeídos pode atingir valores 5-10 vezes maiores que os obtidos na combustão do diesel. Apesar disso, o número de mutações no teste de Ames (teste utilizado para detecção de mutação gênica) foi em média três vezes menor para o óleo vegetal do que para o óleo diesel (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985a).

O odor proveniente da queima dos ésteres de óleo vegetal, sensivelmente diferente daquele do óleo diesel, tem sido considerado como aceitável por algumas pessoas e enjoativo por outras (SOMMAVILLA, 1998). Por outro lado, a ausência de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina a emissão de gases de enxofre (mercaptanas, SO_2) que ocorre no escape dos motores a diesel (SOMMAVILLA, 1998).

Recentemente, foi testada na frota de transporte coletivo da cidade de Curitiba a utilização de biodiesel de óleo de soja, doado pela "American Soybean Association". O biodiesel foi misturado ao diesel convencional na proporção de 20 %, com o propósito de verificar a eficiência desse combustível na redução da poluição ambiental (LAURINDO, 1998). Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos e, ao final dos trabalhos, apresentaram redução média de fumaça em torno de 35 % (LAURINDO, 1998).

Tais resultados foram considerados bastante expressivos, considerando-se que apenas 20 % dos ônibus que circulavam no terminal estavam abastecidos com a mistura B20. Quanto à emissão de poluentes a partir de biodiesel de óleo usado em frituras, Mittelbach e Tritthart (1988) observaram que os níveis de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e materiais particulados foram inferiores ao diesel. Por outro lado, a avaliação da emissão de gases demonstrou que houve um aumento relativo na liberação de gases nitrogenados, particularmente quando o biocombustível foi comparado ao diesel convencional.

E também, Chang et al. (1996) demonstraram que as emissões de monóxido e dióxido de carbono, enxofre e material particulado foram inferiores às do diesel convencional. No entanto, os níveis de emissões de gases nitrogenados foram maiores para diferentes tipos de biodiesel.

Além disso, diversas aproximações foram encontradas que este novo combustível parece emitir muito menos da maioria dos poluentes regulados do que o combustível diesel padrão, entre eles CO_2 . Assim, isso mostra que o biodiesel contribui para reduzir as emissões de gás estufa comparada ao diesel convencional (ALI e HANNA, 1994; CHANG et al., 1996; PETERSON e REECE, 1996; SCHARMER, 1998; MCDONNELL, 1999). Também, o uso do biodiesel resulta em emissões substancialmente menores de compostos carcinogênicos comparadas ao combustível diesel convencional.

4.2. Emissões de motores a álcool

Durante as duas últimas décadas, cresceu e consolidou-se a tendência ao uso de etanol, metanol (Pereira e de Andrade, 1998; Pereira et al., 1999) e outros combustíveis derivados da biomassa como uma alternativa de energia mais “limpa” do que a gerada por combustíveis fósseis (HIRAI et al., 1993).

Devido à redução da emissão de poluentes, o álcool tem um menor impacto na qualidade do ar das cidades. Além de reduzir a emissão do CO_2 um dos gases que mais contribuem para o efeito estufa. Pois sendo um combustível de biomassa, o álcool possui um balanço favorável com relação ao CO_2 , já que a cana-de-açúcar, como todo vegetal, processa por meio da fotossíntese o CO_2 , liberando oxigênio puro na atmosfera.

Praticamente, o álcool não possui enxofre em sua composição, logo o seu uso não contribui para a emissão de SO_x ; a menor complexidade molecular do álcool possibilita uma combustão com baixíssima formação de partículas de carbono o resulta em uma emissão desprezível de MP (MMA e FEEMA, 2002).

A utilização do álcool reduz as emissões de hidrocarbonetos e a formação de NO_x , já que a temperatura de chama é menor (SHER, 1998).

E, ainda, a utilização do etanol misturado à gasolina diminui alguns benefícios inerentes de utilização etanol como: a baixa volatilidade, a presença de benzeno e as emissões de CO (FAIZ et al., 1996).

A principal desvantagem em termos de emissões na utilização do etanol como combustível, se refere às emissões de aldeídos (acetaldeído e formaldeído), que são formados a partir de reações com parte do combustível não queimado. Contudo, essas emissões podem ser controladas pela utilização de conversores catalíticos (FAIZ et al., 1996, ONURSAL e GAUTAM, 1997 e SHER, 1998).

Resultados comparativos entre as emissões de veículos movidos a combustíveis oxigenados (metanol e etanol) e gasolina mostram que os veículos leves que utilizam álcool como combustível emitem mais aldeídos que os veículos a gasolina (DE ANDRADE e MIGUEL, 1985; MIGUEL e DE ANDRADE, 1990; NEFUSSI et al., 1981; JOHNSON et al., 1981; PIMENTEL e ARBILLA, 1997; DE ANDRADE et al., 1998).

Os veículos movidos a metanol e etanol aumentam os níveis de emissões de formaldeído e acetaldeído, respectivamente, pela combustão incompleta desses

combustíveis. Vale ressaltar que esses aldeídos são mais reativos na atmosfera que seus respectivos álcoois (AKUTSU et al., 1991).

De 76 a quase 100 % do aldeído formado durante a combustão em veículos movidos a etanol corresponde ao acetaldeído (MIGUEL et al., 1984; DE ANDRADE e MIGUEL, 1985; MIGUEL et al., 1985).

A não utilização ou o uso de catalisadores ineficientes em veículos movidos a álcool ou misturas gasolina-álcool, leva a um aumento nos níveis de emissão de formaldeído e, principalmente, acetaldeído, além de ter um efeito potencial no crescimento das concentrações de “gases estufa”, como CO₂, metano, óxidos de nitrogênio, entre outros (MIGUEL e DE ANDRADE, 1990).

Porém, atualmente, as tecnologias de controle das emissões por exaustão para o álcool hidratado e para o gasool em veículos leves têm melhorado muito ao longo dos anos. As tecnologias correntes incluem injeção de combustível multiponto (MPFI), ignição eletrônica mapeada e o conversor catalítico de três vias com controle feedback da razão ar-combustível (ONURSAL e GAUTAM, 1997).

Os limites máximos de exposição ao formaldeído recomendados são de 0,75 ppm National Institute For Occupational Safety And Health (NIOSH), (2005) para uma jornada de trabalho diária de 8 h; 0,1 ppm para ambientes externos American Industrial Hygiene Association (AIHA), (2003) e 0,2 ppm para ambientes internos American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), (2003).

Estudos feitos comprovaram que o formaldeído é um agente mutagênico e carcinogênico, em que a exposição prolongada de homens e ratos a este composto pode provocar câncer nasal e nasofaríngeal (NIOSH, 2005; California Code Regulations (CCR), (2005), United Nations Environment Programme (UNEP) et al., (2005). Existem evidências do efeito teratogênico do formaldeído em seres humanos (EPA, 2005).

A reação do formaldeído e ácido clorídrico em ar úmido eq. (7), gera o éter bis-clorometila (BCME), o qual é altamente cancerígeno no homem, afetando principalmente as vias respiratórias (CCR, 2005).

Já, o acetaldeído é menos irritante e menos tóxico que o formaldeído. Em altas concentrações pode causar necrose, bronquite, albuminúria do tecido gorduroso do

fígado, edema pulmonar e morte (GOLDSCHMITH, 1984; SHEPSON et al., 1986; EPA, 2005).

Também, o acetaldeído é considerado um provável carcinogênico aos seres humanos (Grupo B2) baseado nos estudos em animais que mostraram tumores nasais em ratos e tumores laringeais em hamsters (EPA, 2005; NIOSH, 2005).

4.3. BTEX no ambiente

Os compostos químicos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos) são hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis que são encontrados geralmente junto do petróleo cru e nos produtos de petróleo tais como a gasolina e diesel devido ao processo de refinamento (SMITH, 1990; HARWOOD et al., 1997; Oregon Health Division (OHD), (2005). Também, o óleo lubrificante pode contribuir para o aparecimento dos compostos BTEX, pois em sua composição observa-se aromáticos, e ainda tipos saturados com cadeias lineares, ramificadas, cíclicas (IPIRANGA, 2005). No álcool não se encontra os hidrocarbonetos aromáticos (classe de compostos que pertencem os BTEX), e sim hidrocarbonetos até 3,0 % em volume (vide Anexo 2).

Sendo assim, tem-se que as possíveis fontes para o aparecimento dos compostos BTEX nos gases de escape em um veículo automotor são: combustão incompleta, respiro do carter (blow-by), respiro do tanque de combustível (cannister), folga de êmbolo/camisa e anéis e folga dos guias de válvulas.

Também, são produzidos na escala de megatoneladas por ano como produtos químicos para o uso industrial como solventes e materiais primários para a manufatura dos pesticidas, dos plásticos, e de fibras sintéticas (HARWOOD et al., 1997). As refinarias ajustam as quantidades destes compostos aos padrões da pressão de vapor e octanagem para a gasolina (OHD, 2005).

As emissões difundidas dos tanques de armazenamento subterrâneos de petróleo e dos derramamentos em poços de produção petróleo, em refinarias, em encanamentos e em terminais de distribuição são considerados uma das causas principais da poluição ambiental e problemas de saúde por esses compostos (FRIES et al., 1994; BEAVERS et al., 1996).

Existem algumas estimativas de que 35 % dos 1,4 milhão de tanques de armazenamento da gasolina nos Estados Unidos estão tendo vazamentos (HARWOOD et al., 1997).

A exposição dos seres humanos pode ocorrer pela ingestão (bebendo água dos poços contaminados), ou pela inalação (exposição à água contaminada BTEX através de regar ou de lavar). A exposição aguda à gasolina e seus componentes: benzeno, tolueno, e xilenos foram associados à irritação da pele, depressão do sistema nervoso central, e efeitos no sistema respiratório. Também, a exposição prolongada a estes compostos afeta outros órgãos assim como o rim e o fígado e ainda o sistema sanguíneo (OHD, 2005). E ainda, tem-se que os compostos BTEX são neurotóxicos (DEAN, 1985).

O benzeno é um composto orgânico volátil, incolor, com odor característico (International Programme On Chemical Safety (IPCS), 2004; NIOSH, 2005) e que é usado na produção de materiais sintéticos e de produtos de consumo tais como a borracha sintética, plásticos, nylon, inseticidas, pinturas, tintas, resinas e cosméticos (OHD, 2005).

De acordo com o EPA, IPCS (2004) e NIOSH (2005) há evidência suficiente por meio de estudos epidemiológicos humanos e animais que o benzeno é um agente carcinogênico. Um aumento nos casos de leucemia foi constatado em trabalhadores que em seu ambiente de trabalho estiveram expostos a níveis elevados de benzeno (EPA, 2004).

O tolueno ocorre naturalmente como um componente de muitos produtos de petróleo e é usado como um solvente para pinturas, revestimentos, gomas, óleos, e resinas (OHD, 2005).

O tolueno é venenoso, perigoso e causa danos se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Pode afetar o fígado, os rins, sistema sanguíneo, ou sistema nervoso central e ainda pode causar irritação na pele, nos olhos e no trato respiratório. É investigado como tumorígeno, mutagênico e causador de efeitos no sistema reprodutivo (IPIRANGA, 2005).

Foram observados, em expostos entre 100 e 200 ppm durante 8 horas por dia, a longo prazo distúrbios psíquicos, fadiga, nervosismo, insônia e emagrecimento. Em concentrações de 600 ppm durante 08 horas provocará euforia, dores de cabeça, tonturas, pupilas dilatadas e náuseas. A exposição ao tolueno não provoca os efeitos hematopoiéticos causados pelo benzeno (IPIRANGA, 2005).

O etilbenzeno é usado na maior parte como um aditivo da gasolina e do combustível da aviação. Também, pode estar em produtos de consumo tais como pinturas, tintas, plásticos, e pesticidas (OHD, 2005).

O etilbenzeno em estudos pela National Toxicology Program (NTP) é classificado como um possível carcinogênico para os seres humanos (grupo D). Observou-se que expondo cobaias, por um longo tempo, a altas concentrações de etilbenzeno houve um aumento de certos tipos de câncer, incluindo tumores nos rins em ratos e tumores nos pulmões e fígado em camundongos. Estes efeitos não foram observados em animais expostos a baixas concentrações (EPA, 2005).

Há três formas de xileno: orto, meta e para sendo que o orto-xileno é o único na forma natural, os outros dois tipos são sintéticos. Os xilenos são usados na gasolina e como solvente em impressoras, em borracha, e em indústrias do couro (OHD, 2005).

Também, os xilenos são liberados para a atmosfera como emissões propagadas de fontes industriais, da auto-exaustão e por intermédio da volatilização do seu uso como solventes. A exposição de um período curto à mistura de xilenos nos seres humanos resulta na irritação dos olhos, narinas, garganta, efeitos gastrintestinais e efeitos neurológicos (EPA, 2005).

Exposição sistemática aos xilenos resulta primeiramente em efeitos no sistema nervoso central (SNC), assim como dor-de-cabeça, vertigem, fadiga, tremores e descoordenação, e ainda têm sido mencionados efeitos no sistema respiratório, cardiovascular e nos rins (EPA, 2005). Os xilenos são classificados como (Grupo D), não classificado como um carcinogênico humano (EPA, 2005). E ainda, de acordo com NIOSH (2005) testes em animais mostram que os xilenos, possivelmente, causam problemas na reprodução e desenvolvimento dos seres humanos.

Vários métodos analíticos têm sido empregados para análises BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (o-, m-, p-) na água. (Os métodos mais comuns são cromatografia gasosa/detector de ionização em chama (CG/DIC) com injeção direta da água (Potter, 1996), CG/DIC com micro-extração em fase sólida (Arthur et al., 1992a; Arthur et al., 1992b; Górecki e Pawliszyn, 1995; Wittkamp e Tilotta, 1995; Thomas et al., 1996), CG/DIC com headspace/micro-extração em fase sólida (Zhang e Pawliszyn, 1993), cromatografia gasosa/espectrômetro de massas (CG/EM) com micro-extração em fase sólida (Langenfeld et al., 1996), CG capilar com membrana de extração (Yang et al., 1994) e cromatografia gasosa/ detector de infravermelho (DIEHL e DISANZO, 1992,1995).

Capítulo 5

“Nosso surgimento e sobrevivência dependem de uma afinação, muito especial do cosmo - um cosmo talvez ainda mais vasto do que o universo que podemos ver”

Martin Rees

5. Parte Experimental

5.1. Equipamentos

Balão volumétrico PYREX de 10 mL

Béquero PYREX de 10 ml

Bomba de vácuo ROBINAR VACUMASTER-HIGH PERFORMANCE VACUUM PUMP- CAPACIDADE DE 93 Lmin⁻¹, modelo 15401

Cromatógrafo SHIMADZU GC-17A (Figura 5)

Motor de ignição por centelha movido a álcool de 4 cilindros em linha, de capacidade volumétrica de 1,987 L, acoplado numa bancada dinamométrica do tipo corrente de Foucault (Figura 6)

Motor de ignição por compressão IDI (injeção indireta), 1,9 L, 4 cilindros em linha, 79,5mm × 95,5 mm (diâmetro e curso), alimentado por uma bomba injetora rotativa Bosch, aspirado, alimentado com óleo diesel e mistura diesel-biodiesel, acoplado a uma bancada dinamométrica Schenck Dynabar (Figura 7)

Pipeta graduada de 1, 5 e 10 mL

Sacos Tedlar para coleta de gases (Figura 8)

Seringa para injeção AGILENT de 10μL

Seringa para injeção de gases AGILENT de 500μL

5.2. Materiais

Álcool etílico hidratado

Amostra padrão BTEX (20 μgmL⁻¹) SUPELCO para padronização do cromatógrafo

Biodiesel Soyminas (50 % soja/50 % nabo-forrageira)

Biodiesel Ladetel de soja

Diesel

Gases coletados dos motores de combustão interna

Gases utilizados no cromatógrafo: ar sintético, nitrogênio e hidrogênio da White Martins (grau de pureza FID)

Hexano 99,9 % v/v (grau cromatográfico) MALLINCKRODT BAKER S.A.

Mistura diesel/biodiesel-Ladetel 90:10 % (v/v) (B10)

Mistura diesel/biodiesel-Soyminas 90:10 % (v/v) (B10)

Metanol 99,9 % v/v (grau cromatográfico) MALLINCKRODT BAKER S.A.

Óleo lubrificante – motor a álcool

Óleo lubrificante – motor a diesel

Figura 5 – Cromatógrafo a gás SHIMADZU GC –17A

Figura 6 – Motor de ignição por centelha movido a álcool

Figura 7 – Motor de ignição por compressão movido a diesel e mistura diesel-biodiesel

Figura 8 – Sacos Tedlar para coleta de gases

5.3. Procedimento Experimental

5.3.1. Padronização do cromatógrafo com os compostos BTEX

Primeiramente, foi feito um estudo para se estabelecer as melhores condições de programação de temperatura para se ter uma melhor resolução e separação dos picos para os compostos de interesse: benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno (BTEX).

E, assim, depois de vários testes com diferentes velocidades de varredura (rampas de aquecimento com as outras variáveis mantidas constantes) estabeleceram-se as condições de temperatura do forno que apresentavam melhor resolução e, também, outras condições cromatográficas utilizadas para a padronização do cromatógrafo com os compostos BTEX são mostradas na Tabela 4. Esta Tabela especifica nitidamente os parâmetros e variáveis empregados nas determinações cromatográficas.

Tabela 4 – Condições cromatográficas utilizadas na padronização do cromatógrafo

Coluna	DB-5
Fase estacionária	5 % fenil / 95 % polidimetilsiloxano
Comprimento	60 m
Diâmetro interno	0,32 mm
Espessura do filme	1,0 μm
Programa de temperatura do forno	60 °C durante 1 min / 7 °Cmin ⁻¹ até 165 °C
Detector	FID
Temperatura do detector	280 °C
Injetor	Split 1:5
Temperatura do injetor	220 °C
Volume injetado	1 μL
Fluxo da coluna	2,00 mLmin ⁻¹

5.3.2. Determinação do tempo de retenção

Estabelecidas as melhores condições em termos de programação de temperatura e o modo utilizado no injetor (Split). Posteriormente, para a determinação do tempo de retenção médio injetaram-se alíquotas (1µL) da amostra padrão de BTEX, identificando assim o tempo que cada um destes compostos ficariam retidos na fase estacionária.

5.3.3. Construção das curvas de padronização

Segundo Occupational Safety and Health Administration (OSHA), (2005) os limites de exposição aos BTEX são os apresentados na Tabela 5. E assim, foi estabelecido o intervalo de concentrações das soluções preparadas para a calibração do cromatógrafo, principalmente como base o valor do limite de exposição do benzeno que é de 1 µgmL⁻¹.

Tabela 5 – Limites de exposição dos compostos BTEX por 8 horas

Composto	Limite de exposição (µgmL ⁻¹)
Benzeno	1
Tolueno	200
Etilbenzeno	100
o-xileno	100
m-xileno	100
p-xileno	100

Fonte: Occupational Safety and Health Administration-OSHA (2005)

Com isso para a construção das curvas de padronização prepararam-se soluções de 0,125 µgmL⁻¹ até 1 µgmL⁻¹ a partir da amostra padrão de BTEX* (20 µgmL⁻¹ observando as proporções de cada composto: 100 % benzeno, 100 % tolueno, 100 %

* Amostra padrão BTEX (20 µgmL⁻¹ benzeno, 20 µgmL⁻¹ tolueno, 20 µgmL⁻¹ etilbenzeno, 12 µgmL⁻¹ m-xileno, 6 µgmL⁻¹ p-xileno e 2 µgmL⁻¹ o-xileno)

etilbenzeno, 60 % m-xileno, 30 % p-xileno e 10 % o-xileno). Para os cálculos dos volumes de amostra para diluição utilizou-se a eq. (8).

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (8)$$

sendo:

C_1 – concentração referência ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

V_1 – volume desejado (mL)

C_2 – concentração desejada ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

V_2 – volume da diluição (mL)

Após este procedimento, adicionou o volume desejado (V_1) das alíquotas de amostras e diluiu-se em metanol (grau cromatográfico) usando balões volumétricos de 10 mL. Preparadas as soluções, em seguida, foram feitas injeções em quadruplicata para cada uma delas. Obtiveram-se os valores de área do pico para cada composto e com os valores de concentração de cada um deles, observando a porcentagem de cada composto na amostra padrão, construíram-se as curvas de padronização que são mostradas na seção 6.1.4.

5.3.4. Amostragem

Para a amostragem dos gases emitidos pelo motor de ignição por compressão foram utilizados sacos Tedlar. Antes da coleta dos gases emitidos, os sacos Tedlar utilizados para coleta foram devidamente evacuados por uma bomba de vácuo para garantir que estavam totalmente vazios.

As Figuras (9) e (10) mostram o sistema utilizado para a coleta dos gases provenientes da combustão do álcool, do diesel e da mistura diesel-biodiesel no motor.

Para o de ignição por centelha movido a álcool de 4 cilindros, de capacidade volumétrica de 1,987 litros, acoplado numa bancada dinamométrica do tipo corrente de Foucault (Figura 6) foi feito um aquecimento prévio, e posteriormente conectou-se a

mangueira na saída do coletor, coletando-se assim os gases emitidos em sacos Tedlar até o seu enchimento total.

A coleta foi feita variando os seguintes parâmetros: carga, qualidade da mistura e rotação que são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados na coleta de gases emitidos por motor a álcool

Condição Parâmetro	1	2	3
Carga (%)*	50****	75****	100****
Qualidade da mistura (λ)**	0,8	1,0	1,2
Rotação (rpm)***	1700	2200	2700

* (rotação: 2500 rpm e qualidade da mistura: 1,0 constantes)

** (rotação: 2500 rpm e carga: 50 % constantes)

*** (carga: 50 % e qualidade da mistura: 1,0 constantes)

**** os valores da carga são definidos como porcentagem da abertura da borboleta

O motor utilizado no ensaio, alimentado com óleo diesel e mistura diesel-biodiesel (Figura 7) foi colocado em funcionamento por um período de 30 horas. Em seguida a este procedimento foram coletados os gases emitidos na combustão utilizando sacos Tedlar, variando-se o parâmetro momento de força em três condições: 36,1 N.m; 45,2 N.m e 57,6 N.m.

Utilizou-se um tempo de 10 minutos para a coleta de gases provenientes tanto do motor movido a álcool quanto para a coleta no motor de ignição por compressão em sacos Tedlar, ou seja, até o enchimento na sua totalidade.

Figura 9 – Coleta de gases do motor de ignição por compressão utilizando sacos Tedlar

Figura 10 – Coleta de gases do motor de ignição por centelha utilizando sacos Tedlar

5.3.5. Análise dos combustíveis álcool, biodiesel, diesel e dos óleos lubrificantes (motor a álcool e motor a diesel) para avaliar BTEX

Para a análise dos combustíveis como o álcool e biodiesel injetaram-se 1 µL das amostras, respectivamente, no cromatógrafo.

Já para o diesel e o óleo lubrificante foi necessário fazer um preparo das amostras. Em ambos os casos foram coletados 100 µL de cada amostra utilizando uma micropipeta, posteriormente foram adicionadas as alíquotas em um balão volumétrico de 10 mL e diluiu-se com hexano. Após esta etapa, injetou-se 1 µL das amostras diluídas no cromatógrafo a gás.

Tanto para o álcool e biodiesel quanto para o óleo diesel e óleo lubrificante estas análises foram feitas para avaliar se existiam os compostos BTEX na sua composição. As condições cromatográficas utilizadas nas análises destas amostras são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições cromatográficas utilizadas na análise das amostras dos combustíveis álcool, biodiesel, diesel e do óleo lubrificante

Coluna	DB-5
Fase estacionária	5 % fenil / 95 % polidimetilsiloxano
Comprimento	60 m
Diâmetro interno	0,32 mm
Espessura do filme	1,0 µm
Programa de temperatura do forno	60 °C durante 1 min / 7 °Cmin ⁻¹ até 165 °C
Detector	FID
Temperatura do detector	280 °C
Injetor	Split
Temperatura do injetor	220 °C
Volume injetado	1 µL

5.3.6. Análise das amostras gases provenientes da combustão do álcool, do diesel e da mistura diesel-biodiesel no motor e os gases blow-by

Os testes no cromatógrafo a gás para determinar os gases provenientes da combustão do álcool, do diesel e da mistura diesel-biodiesel no motor e os gases blow-by foram feitos da seguinte forma:

Injetaram-se 400 μ L (pois, foi com esse volume que se obteve um melhor sinal de detecção e visualização dos picos) da amostra dos gases emitidos pelos motores de combustão interna no modo **split**, submetendo-a uma programação de temperatura de: 60 °C durante 1 min (isoterma) e com uma taxa de aquecimento de 7 °Cmin⁻¹ até a temperatura de 165 °C. E assim, estes foram analisados em um cromatógrafo a gás de alta resolução (CGAR/FID) SHIMADZU (GC -17A) utilizando uma coluna capilar DB-5 (5 % fenil e 95 % polidimetilsiloxano, L = 60 m, D = 0,32 μ m, di = 1,0 μ m), equipado com um injetor na coluna e um detector por ionização de chama (FID), estas e outras condições cromatográficas estão indicadas na Tabela 8.

Em algumas análises das emissões por cromatografia gasosa, depois de efetuado o teste de significância estatística Teste “t”, foram eliminados alguns resultados que estavam prejudicando o valor médio (vide Anexo 6). E posteriormente, foram recalculados os valores da média e estimativa do desvio padrão.

Tabela 8 – Condições cromatográficas utilizadas na análise das amostras gases provenientes da combustão do álcool, do diesel e da mistura diesel-biodiesel no motor e os gases blow-by

Coluna	DB-5
Fase estacionária	5 % fenil / 95 % polidimetilsiloxano
Comprimento	60 m
Diâmetro interno	0,32 mm
Espessura do filme	1,0 μ m
Programa de temperatura do forno	60 °C durante 1 min / 7 °Cmin ⁻¹ até 165 °C
Detector	FID
Temperatura do detector	280 °C
Injetor	Split
Temperatura do injetor	220 °C
Volume injetado	400 μ L

5.4. Definições e terminologia na análise estatística utilizadas para os resultados analíticos e procedimento de padronização deste trabalho

Em química analítica, é usual o procedimento repetitivo de análise. Nunca se pode confiar em um só resultado, tomando-se sempre o cuidado de fazer várias análises, no mínimo duas.

Em uma análise verdadeira, o esforço extra para se obter vários resultados é perfeitamente justificável, pois quase sempre, o melhor resultado estará situado ao redor do valor central, o que assegura maior confiabilidade analítica as variações dos resultados ao redor do valor central, que será definido como média, permite verificar as incertezas analíticas, inerentes de todo procedimento experimental, em termos de assegurar a precisão e exatidão dos resultados (POLITO, 2000).

Primeiramente, calculou-se a **Média aritmética** dos resultados obtidos. A média representa, no caso de resultados de várias réplicas de amostras submetidas à análise quantitativa, a soma dos vários resultados individuais (x_i), dividido pelo número de determinações feitas com a mesma espécie. A definição estatística de média é dada pela eq. (9) (SKOOG, 1996; POLITO, 2000).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} x_i}{N} \quad (9)$$

sendo:

$\bar{x}$: valor médio dos resultados individuais

x_i : resultados individuais

N: número de determinações

5.4.1. Aplicação da estatística aos erros randômicos

A média é representativa do resultado. A análise estatística dos dados experimentais é importante para a verificação dos procedimentos analíticos e para a avaliação das incertezas, erros, imprecisões da análise. Há vários tipos de erros, que

podem genericamente ser designados de randômicos (aleatórios ou indeterminados), sistemáticos (ou determinados) e os erros grosseiros. Os erros randômicos causam a dispersão dos resultados ao redor do valor central (média). Os erros determinados provocam o afastamento da média do valor verdadeiro (POLITO, 2000).

As incertezas de medidas analíticas decorrentes de fontes de erros aleatórios podem ser tratadas estatisticamente, considerando-se que os erros randômicos seguem uma distribuição Gaussiana. Algumas vezes, os resultados analíticos se desviam da distribuição Gaussiana, mas isto não é freqüente. Assim, discutem-se erros aleatórios em termos de sua distribuição normal (SKOOG, 1996; POLITO, 2000).

Quando se trabalha com números finitos de réplicas analíticas, o número de dados experimentais é designado amostragem de dados. A amostragem é tratada como pequena fração finita de um número infinito de observações experimentais (SKOOG, 1996).

O termo precisão é genericamente empregado para esta análise de erros aleatórios e avaliação da dispersão de dados ao redor da média ou mediana. A precisão pode ser determinada em condições de repetibilidade ou em condições de reprodutibilidade.

Mesmo avaliando as fontes, de erros aleatórios da melhor maneira possível, o máximo que um analista isoladamente chega, é inferir sobre a **repetibilidade** de seus resultados.

Se o método é avaliado por outros pesquisadores, mas ainda, com número finito de réplicas por analista, avalia-se sobre a **reprodutibilidade** do método.

Em equações estatísticas tendo situações de amostragem de dados (reduzido número de resultados ou réplicas analíticas), está no cálculo da **estimativa do desvio padrão (s)**, como mostra a eq. (10). A designação “s”, provém da terminologia inglesa “sample standard deviation”, que estatisticamente é na realidade, uma simples aproximação do “ σ ”, desvio padrão (ou “standard deviation”). No cálculo de “s”, o número de grau de liberdade substitui o n (número de determinações), para que seja viável a estimativa mais exata do desvio padrão (POLITO, 2000).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (x_i)^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=N} x_i\right)^2}{N}}{N-1}} \quad (10)$$

sendo:

s: estimativa do desvio padrão

x_i : resultados individuais

N: número de determinações

5.4.2. Rejeição de resultados em Química Analítica: Teste de comparação de precisão analítica

Para que se possa rejeitar um dado resultado analítico, deve-se executar um teste de significância estatística.

Ao se trabalhar com uma amostra de dados, a média pode ser considerada como representativa do valor verdadeiro, sendo o valor mais provável como a expressão de um resultado. Ao se questionar um valor, não é permitido descartá-lo, sem antes de fazer um teste. Entre os testes de rejeição, o primeiro, e mais imediato, é o **Teste “t”**. Por este teste, avaliou-se a significância estatística dos resultados, empregando-se a eq. (11) (SKOOG, 1996; POLITO, 2000). O intervalo de confiança utilizado foi o de 95 %, ou seja, um intervalo razoável $\pm Z\sigma$ (Curva de Distribuição Normal-Gaussiana), do ponto de vista estatístico.

$$\left(x - \bar{x} \right) > \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

sendo:

x: valores obtidos experimentalmente

$\bar{x}$: valor médio dos resultados individuais

t: constante

s: estimativa do desvio padrão

N: número de determinações

5.4.3. Incerteza da média

Em um conjunto de medidas, avaliou-se também o intervalo de confiança da média, mas considerando estatisticamente esta dispersão, associando-se à dispersão um “nível de confiança” estatístico. Para se entender como se estabelece um “nível de confiança” estatístico, considera-se, inicialmente, a eq. (12), representativa do intervalo de confiança da média, ou da **incerteza da média**, avaliada estatisticamente (POLITO, 2000).

$$\text{Incerteza da média} = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} \quad (12)$$

sendo:

t: constante

s: estimativa do desvio padrão

N: número de determinações

Capítulo 6

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”

Lavoisier

6. Resultados e discussões

6.1. Padronização do cromatógrafo com os compostos BTEX

Os parâmetros utilizados como comprimento, diâmetro interno e espessura do filme (fase estacionária) são pré-estabelecidos pelas normas do fabricante. Já a temperatura do detector e a temperatura do injetor são estabelecidas pela Supelco (seguindo um procedimento padrão do EPA) para a análise dos compostos BTEX. Na padronização do cromatógrafo propriamente dita foram obtidas por vários testes das melhores condições de programação de temperatura do forno (sendo a melhor 60 °C durante 1 min / 7 °Cmin⁻¹ até 165 °C), modo utilizado no injetor (Split 1:5) e fluxo da fase móvel (2,00 mLmin⁻¹). Tradicionalmente, para a injeção de amostras líquidas utiliza-se um volume de injeção de 1µL e, ainda mais, quando se trata de amostras padrão tem-se quantidades pequenas e, também, são caras por isso utilizam-se alíquotas menores de volume injetado.

6.1.1. Determinação do tempo de retenção para os BTEX

Os valores obtidos (em termos da média e incerteza da média) na determinação do tempo de retenção de cada um dos compostos orgânicos voláteis, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno (BTEX) são apresentados na Tabela 9. E pela Figura (11) observam-se os picos dos BTEX em um cromatograma. Na análise do solvente (metanol - grau cromatográfico) não se detectou nenhum dos compostos BTEX e, assim, não foi necessário descontar o “branco”.

Tabela 9 – Tempo de retenção dos compostos orgânicos voláteis utilizando o método de padronização externa

Composto	Tempo de retenção (min)	Estimativa do desvio padrão
Benzeno	$7,28 \pm 0,01$	0,008
Tolueno	$9,78 \pm 0,02$	0,012
Etilbenzeno	$12,41 \pm 0,02$	0,012
m-xileno	$12,62 \pm 0,02$	0,016
p-xileno	$13,37 \pm 0,02$	0,016
o-xileno	$15,33 \pm 0,02$	0,015

N = 4

Figura 11– Cromatograma dos BTEX (amostra padrão)

6.1.2. Cálculos do volume para diluição e preparação das soluções

Os volumes de amostra necessários para a diluição e posterior preparação de cada solução foram calculados e são mostrados nas eq. (13), (14), (15) e (16).

Primeiro ponto ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$)

$$20.V_1 = 1.10 \rightarrow V_1 = 0,5 \text{ mL} \quad (13)$$

Segundo ponto ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$)

$$1. V_1 = 0,5.10 \rightarrow V_1 = 5 \text{ mL} \quad (14)$$

Terceiro ponto ($0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$)

$$0,5. V_1 = 0,25.10 \rightarrow V_1 = 5 \text{ mL} \quad (15)$$

Quarto ponto ($0,125 \mu\text{g mL}^{-1}$)

$$0,25. V_1 = 0,125.10 \rightarrow V_1 = 5 \text{ mL} \quad (16)$$

6.1.3. Determinação da área do pico para os BTEX para cada valor de concentração

Após as injeções das amostras para cada valor de concentração foram obtidos os valores da área do pico para os BTEX, também, (em termos da média e incerteza da média) e que estão mostrados nas Tabelas 10, 11, 12, 13, 14, 15.

Tabela 10 – Concentração e área do pico do benzeno utilizadas para a construção da curva de padronização

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área do Pico	Estimativa do Desvio Padrão
1	6704 ± 6	4
0,5	3079 ± 3	2
0,25	1889 ± 6	4
0,125	1449 ± 5	3

N = 4

Tabela 11 – Concentração e área do pico do tolueno utilizadas para a construção da curva de padronização

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área do Pico	Estimativa do Desvio Padrão
1	5369 ± 6	4
0,5	2424 ± 5	3
0,25	781 ± 5	3
0,125	407 ± 8	5

N = 4

Tabela 12 – Concentração e área do pico do etilbenzeno utilizadas para a construção da curva de padronização

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área do Pico	Estimativa do Desvio Padrão
1	8024 ± 6	4
0,5	2992 ± 2	1
0,25	1010 ± 6	3
0,125	450 ± 4	3

N = 4

Tabela 13 – Concentração e área do pico do m-xileno utilizadas para a construção da curva de padronização

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área do Pico	Estimativa do Desvio Padrão
0,6	10893 ± 3	2
0,3	4156 ± 3	2
0,15	1503 ± 7	4
0,075	581 ± 3	2

N = 4

Tabela 14 – Concentração e área do pico do p-xileno utilizadas para a construção da curva de padronização

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área do Pico	Estimativa do Desvio Padrão
0,3	6548 ± 4	2
0,15	2404 ± 8	5
0,075	890 ± 7	5
0,037	437 ± 5	3

N = 4

Tabela 15 – Concentração e área do pico do o-xileno utilizadas para a construção da curva de padronização

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Área do Pico	Estimativa do Desvio Padrão
0,1	12012 ± 9	6
0,05	5091 ± 4	3
0,025	883 ± 7	4
0,012	454 ± 8	5

N = 4

6.1.4. Construção das curvas de padronização para os BTEX

Para todos os resultados foi calculada a estimativa do desvio padrão e não o desvio padrão, isto devido ao pequeno número de determinações, e assim garante-se uma melhor confiabilidade analítica.

A partir da média dos valores de área do pico correspondentes às respectivas concentrações foram feitas as curvas de padronização para cada composto. Estas são mostradas nas Figuras (12), (13), (14), (15), (16) e (17).

Figura 12 – Curva de Padronização do Benzeno

Figura 13 – Curva de Padronização do Tolueno

Figura 14 – Curva de Padronização do Etilbenzeno

Figura 15 – Curva de Padronização do m-xileno

Figura 16 – Curva de Padronização do p-xileno

Figura 17 – Curva de Padronização do o-xileno

A Tabela 16 apresenta os valores dos coeficientes de correlação linear para os intervalos de concentração. Nota-se que o intervalo escolhido guarda excelente relação linear com o sinal analítico, denotado pelos valores de coeficiente de correlação próximos de 1. Do mesmo modo, o método apresentou grande sensibilidade, pois os coeficientes angulares das retas apresentaram valores elevados. Isso significa que com pequenas variações na concentração obtêm-se grandes variações nos sinais medidos, garantindo a diferenciação entre duas concentrações bastante próximas.

Tabela 16 - Equações das curvas de padronização, coeficientes de correlação e intervalo de concentrações

Compostos	Intervalo de concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Equações	Coeficientes de correlação
Benzeno	0,125 a 1	$Y = 6113x + 414$	0,9923
Tolueno	0,125 a 1	$Y = 5826x - 485$	0,9979
Etilbenzeno	0,125 a 1	$Y = 8861x - 1034$	0,9947
m-xileno	0,075 a 0,6	$Y = 20168x - 1366$	0,9958
p-xileno	0,037 a 0,3	$Y = 23776x - 770$	0,9934
o-xileno	0,012 a 0,1	$Y = 137822x - 1850$	0,9940

sendo:

Y – área do pico do composto

x – concentração do composto

6.2. Análise dos combustíveis álcool, biodiesel, diesel e dos óleos lubrificantes (motor a álcool e motor a diesel) para avaliar BTEX

Para se ter uma boa compreensão dos prováveis BTEX presentes nas emissões de motor de ignição por compressão (diesel e B10) e motor de ignição por centelha (álcool) foram feitos testes nos combustíveis: álcool, biodiesel, diesel e, ainda, do óleo lubrificante utilizado nos dois tipos de motores.

Observa-se pelas Tabelas 17 e 18 que para ambos combustíveis (álcool e biodiesel) não foi detectada nenhuma concentração dos compostos aromáticos de interesse deste trabalho. Também, isto é mostrado qualitativamente pelas Figuras 18, 19 e 20.

Tabela 17 – Análise do combustível álcool etílico

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Benzeno	ND
Tolueno	ND
Etilbenzeno	ND
m-xileno	ND
p-xileno	ND
o-xileno	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 18 – Cromatograma obtido combustível álcool etílico

Tabela 18 – Análise do combustível biodiesel: Soyminas (50 % naboforageira/50 % soja) e Ladetel de soja

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Benzeno	ND
Tolueno	ND
Etilbenzeno	ND
m-xileno	ND
p-xileno	ND
o-xileno	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 19 – Cromatograma obtido biodiesel-Ladatel

Figura 20 – Cromatograma obtido biodiesel-Soyminas

Na análise do combustível tradicional (óleo diesel) observa-se pela Figura 21 que foram detectados os picos dos compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno e p-xileno. Na Tabela 19 têm-se, quantitativamente, os valores de concentração para cada um destes compostos, ressaltando-se que o maior valor de concentração foi para o benzeno ($2,336 \mu\text{g mL}^{-1}$) e o menor para o p-xileno ($1,188 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Tabela 19 – Análise do combustível óleo diesel

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Benzeno	$2,336 \pm 0,069$
Tolueno	$1,346 \pm 0,040$
Etilbenzeno	$1,912 \pm 0,033$
m-xileno	$1,602 \pm 0,012$
p-xileno	$1,188 \pm 0,042$
o-xileno	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 21 – Cromatograma obtido combustível óleo diesel 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno

Pela Tabela 20 e Tabela 21 nota-se que foi detectada concentrações de 1,244 e 1,288 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de benzeno para os óleos lubrificantes utilizados nos motores a álcool e a diesel, respectivamente. Também, qualitativamente, isto é evidenciado pelos cromatogramas obtidos para esses dois tipos de óleos. Outro fato importante é que nas Figuras 22 e 23, tem-se uma aparente semelhança dos cromatogramas mostrando que mesmo sendo diferentes os óleos lubrificantes os picos observados são bastante semelhantes.

Tabela 20 – Análise do óleo lubrificante – motor a álcool

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Benzeno	1,244 $\pm$ 0,057
Tolueno	ND
Etilbenzeno	ND
m-xileno	ND
p-xileno	ND
o-xileno	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 22 – Cromatograma obtido do óleo lubrificante utilizado no motor a álcool –
1 - benzeno

Tabela 21 – Análise do óleo lubrificante – motor a diesel

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Benzeno	$1,288 \pm 0,050$
Tolueno	ND
Etilbenzeno	ND
m-xileno	ND
p-xileno	ND
o-xileno	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 23 – Cromatograma obtido óleo lubrificante utilizado no motor a diesel –
1 - benzeno

6.3. Análise das emissões de BTEX provenientes do motor a álcool

Observa-se pela Tabela 22 e, também, pela Figura 24 que não houve detecção de nenhum dos compostos aromáticos analisados, com a variação do parâmetro carga em três condições. Isto está de acordo do que é conhecido sobre o combustível álcool e,

ainda como complemento, é relatado pelas características da especificação do AEAC e o AEHC pelo regulamento da ANP (2005).

Tabela 22 – Emissões de BTEX do motor a álcool variando-se o parâmetro carga

Parâmetro Composto	Carga (%)		
	50	75	100
Benzeno	ND	ND	ND
Tolueno	ND	ND	ND
Etilbenzeno	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND

ND - não detectado

N = 4

Figura 24 – Cromatograma obtido emissões motor a álcool-carga 50, 75 e 100 %

Tabela 23 – Emissões de BTEX do motor a álcool variando-se o parâmetro rotação

Parâmetro	Rotação (rpm)		
	1700	2200	2700
Composto	Concentração (μgmL^{-1})		
Benzeno	$0,134 \pm 0,017$	$0,129 \pm 0,007$	$0,133 \pm 0,044$
Tolueno	ND	ND	ND
Etilbenzeno	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND

ND - não detectado

N = 4

Entretanto, quando variaram-se os parâmetros rotação e qualidade da mistura, observa que foi detectado benzeno. Apesar disso, nota-se que os valores de concentração não teve uma variação tão significativa com o aumento de rotação e modificando a qualidade da mistura, isto indica que o aparecimento deste composto nas emissões do motor de ignição por centelha não seja proveniente do combustível álcool (Tabela 23 e Tabela 24) e é observado, também, pela Figura 25 e pela Figura 26, respectivamente. Mas, pode ser devido ao óleo lubrificante que passa à câmara de combustão através das folgas de cilindros e êmbolos e ainda, também dos guias de válvulas (Tabela 20).

Figura 25 – Cromatograma obtido emissões motor a álcool-rotação 1700, 2200 e 2700 rpm. 1 – benzeno

Tabela 24 – Emissões de BTEX do motor a álcool variando-se o parâmetro qualidade da mistura

Parâmetro	Qualidade da mistura (λ)		
	0,8	1,0	1,2
Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		
Benzeno	$0,129 \pm 0,021$	$0,124 \pm 0,020$	$0,132 \pm 0,007$
Tolueno	ND	ND	ND
Etilbenzeno	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND

ND - não detectado

N = 4

Figura 26 – Cromatograma obtido emissões motor a álcool-qualidade da mistura 0,8; 1,0 e 1,2. 1 – benzeno

6.4. Análise das emissões de BTEX provenientes do motor alimentado com diesel, com mistura diesel/biodiesel-Soyminas (B10), com mistura diesel/biodiesel-Ladetel (B10) e do blow-by

Pelos testes feitos por cromatografia gasosa das emissões evaporativas do blow-by do motor de ignição por compressão foi obtido um valor médio de 0,124

$\mu\text{g mL}^{-1}$ de benzeno (Tabela 25). Qualitativamente, observa-se o pico do composto benzeno na Figura 27.

Tabela 25 – Emissões de BTEX do blow-by do motor de ignição por compressão com rotação de 2500 rpm

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Benzeno	$0,124 \pm 0,008$
Tolueno	ND
Etilbenzeno	ND
m-xileno	ND
p-xileno	ND
o-xileno	ND

ND - não detectado

N = 4

Figura 27 – Cromatograma obtido emissões evaporativas do carter do motor de ignição por compressão: 1 – benzeno

Assim, gases do blow-by introduzidos nos cilindros podem influenciar nas emissões do BTEX pelo do escapamento do motor. E, também, o óleo lubrificante que passa à câmara de combustão através das folgas de cilindros e êmbolos e os guias de válvulas pode colaborar nas emissões (Tabela 21).

Comparando-se os resultados dos ensaios cromatográficos das emissões de motor movido a óleo diesel (Tabela 26) e das emissões do motor movido a B10 (Tabela

27), nota-se uma redução da concentração de benzeno e etilbenzeno nas emissões do B10, comparativamente às emissões do óleo diesel. Isso evidencia um benefício ambiental que a adição de biodiesel ao óleo diesel pode promover. A Figura 28 e a Figura 29 mostram os picos dos compostos detectados: benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno e p-xileno.

Tabela 26 – Emissões de BTEX do motor a diesel variando-se o parâmetro momento de força (rotação: 2500 rpm)

Parâmetro	Momento de força (N.m)		
	36,1	45,2	57,6
Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		
Benzeno	$0,323 \pm 0,085$	$0,375 \pm 0,044$	$0,399 \pm 0,014$
Tolueno	$0,190 \pm 0,019$	$0,237 \pm 0,019$	$0,376 \pm 0,120$
Etilbenzeno	$0,365 \pm 0,083$	$0,373 \pm 0,109$	$0,380 \pm 0,136$
m-xileno	$0,159 \pm 0,070$	$0,174 \pm 0,089$	$0,259 \pm 0,057$
p-xileno	$0,151 \pm 0,068$	$0,159 \pm 0,070$	$0,170 \pm 0,090$
o-xileno	ND	ND	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 28 – Cromatograma obtido emissões motor a diesel-momento de força 36,1; 45,2 e 57,6 N.m. 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno

Tabela 27 – Emissões de BTEX do motor à mistura diesel/biodiesel-Soyminas (B10) variando-se o parâmetro momento de força (rotação: 2500 rpm)

Parâmetro	Momento de força (N.m)		
	36,1	45,2	57,6
Composto	Concentração (μgmL^{-1})		
Benzeno	$0,274 \pm 0,077$	$0,294 \pm 0,031$	$0,305 \pm 0,101$
Tolueno	$0,215 \pm 0,054$	$0,226 \pm 0,027$	$0,280 \pm 0,067$
Etilbenzeno	$0,339 \pm 0,066$	$0,357 \pm 0,090$	$0,375 \pm 0,049$
m-xileno	$0,120 \pm 0,045$	$0,228 \pm 0,103$	$0,271 \pm 0,123$
p-xileno	$0,162 \pm 0,033$	$0,167 \pm 0,046$	$0,200 \pm 0,052$
o-xileno	ND	ND	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 29 – Cromatograma obtido emissões motor à mistura diesel/biodiesel-Soyminas momento de força 36,1; 45,2 e 57,6 N.m. 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno

A Tabela 28, em comparação com a Tabela 26, mostra a redução nas emissões para o etilbenzeno e benzeno, evidenciando-se uma redução na concentração dessas duas substâncias. A Figura 30 apresenta o cromatograma obtido com os picos dos compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno e p-xileno para a mistura diesel/biodiesel-Ladetel.

Tabela 28 – Emissões de BTEX do motor à mistura diesel/biodiesel-Ladetel (B10) variando-se o parâmetro momento de força (rotação: 2500 rpm)

Parâmetro	Momento de força (N.m)		
	36,1	45,2	57,6
Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		
Benzeno	$0,276 \pm 0,036$	$0,288 \pm 0,031$	$0,301 \pm 0,098$
Tolueno	$0,217 \pm 0,029$	$0,223 \pm 0,107$	$0,279 \pm 0,067$
Etilbenzeno	$0,342 \pm 0,046$	$0,356 \pm 0,088$	$0,365 \pm 0,049$
m-xileno	$0,174 \pm 0,092$	$0,213 \pm 0,104$	$0,230 \pm 0,140$
p-xileno	$0,160 \pm 0,027$	$0,165 \pm 0,018$	$0,195 \pm 0,048$
o-xileno	ND	ND	ND

ND - não detectado

N = 6

Figura 30 – Cromatograma obtido emissões motor à mistura diesel/biodiesel-Ladetel momento de força 36,1; 45,2 e 57,6 N.m. 1 – benzeno, 2 – tolueno, 3 – etilbenzeno, 4 – m-xileno, 5 – p-xileno

Também, é importante observar que para o benzeno houve uma redução da concentração em termos de porcentagem de 14,5 a 24,5 % comparando-se dentro das três condições citadas. Ainda mais, nota-se que o valor da concentração do benzeno está abaixo do limite de exposição de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ recomendado pelo (OSHA, 2005). Embora,

com um valor de concentração abaixo de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ esta redução (tanto na utilização do diesel quanto na utilização da mistura diesel-biodiesel) é significativa pois, considerando-se longos tempos, mesmo estando abaixo da concentração limite, a exposição aos gases poluentes pode ser potencialmente prejudicial ao ambiente e também à saúde de humanos e dos animais.

Como se pode observar nas Tabelas 26, 27 e 28 mencionadas anteriormente, tem-se um aumento na concentração de todas as substâncias quando se aumenta o momento de força tanto para o motor alimentado a diesel quanto para os dois tipos de mistura. Isto ocorre porque com o aumento no momento de força, há maior injeção de combustível e, conseqüentemente, maiores serão as emissões dos gases poluentes. Além disto, observa-se que para o tolueno houve uma diminuição na concentração das emissões quando foi utilizado o óleo diesel comparativamente com os dois tipos de B10, nas condições de momento de força de 45,2 N.m e 57,6 N.m. O aumento na concentração do p-xileno pode ser considerado dentro da incerteza da média. Entre os xilenos, somente o o-xileno não foi detectado nas amostras de gases analisadas.

Entretanto, para o m-xileno tem-se redução na concentração apenas quando se emprega o óleo diesel, comparativamente com o motor alimentado com a mistura diesel/biodiesel-Soyminas na condição de 36,1 N.m, como descrevem a Tabela 26 e a Tabela 27. E, ainda mais, como citado anteriormente, observa-se que existe uma possível contribuição das fendas, das zonas mortas e depósitos na câmara de combustão para as emissões de gases poluentes.

Quando se comparam os valores de concentração de BTEX emitidos pelo motor movido a diesel com o motor movido com os dois tipos de mistura observa-se uma redução apreciável nas emissões. Também, se observa esta redução em vários trabalhos citados na literatura (ALI e HANNA, 1994; CHANG et al., 1996; PETERSON e REECE, 1996; SCHARMER, 1998; MCDONNELL, 1999).

Capítulo 7

“Seria errôneo imaginar que uma sociedade pudesse avançar trilhando exclusivamente o caminho da razão ou da fé”

Marcelo Gleiser

7. Conclusões

Nos testes feitos de análise de gases emitidos por motores de combustão interna (ignição por centelha e ignição por compressão) por cromatografia gasosa notou-se que os resultados obtidos mostraram uma boa linearidade com a metodologia empregada.

A emissão de benzeno ocorre em concentrações muito baixas quando se emprega o combustível álcool motor de ignição por centelha, mesmo variando-se a rotação e a relação combustível/ar da mistura, e as emissões que ocorrem não são devidas ao combustível, que não tem aromáticos em sua composição, mas, podem ser devido ao óleo que passa à câmara de combustão pelas folgas de cilindros e êmbolos, e ainda, também dos guias de válvulas.

Pelos resultados obtidos (utilizando-se o motor de ignição por compressão) observou-se que a adição de um combustível alternativo (biodiesel) a um combustível tradicional (diesel) promove a redução das emissões provenientes do motor de ignição por compressão, como é citado por vários trabalhos na literatura.

Para o benzeno obteve-se uma redução média da concentração de até 24,5 % nas três condições de momento de força utilizadas nos experimentos, mostrando assim a eficiência da adição de biodiesel ao diesel. Apesar de ter obtido um valor de concentração abaixo de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ tanto na utilização do diesel quanto na utilização da mistura diesel-biodiesel, esta redução é, bastante significativa, por ser o benzeno um composto carcinogênico, comprovadamente. Então, as pessoas poderão estar expostas a menores teores deste composto no ambiente e, assim, poderão diminuir os riscos de doenças como o câncer.

Para os outros compostos, exceto o etilbenzeno que teve redução nas três condições, tem-se redução em algumas condições de momento de força, como para o tolueno (45,2 N.m e 57,6 N.m) e, ainda, para o m-xileno, a redução ocorreu somente na condição de 36,1 N.m. Isto também é importante pois, mesmo que não sejam

considerados carcinogênicos (pois ainda estão sendo feitos estudos para comprovar este fato), eles são substâncias neurotóxicas e/ou mutagênicas segundo o EPA (2005).

Além disso, observou-se que houve aumento na concentração do p-xileno nas três condições utilizadas, isto pode ser considerado dentro da incerteza da média, não sendo tão significativo. E, finalmente, não foi detectado o-xileno em nenhuma das condições investigadas nesse trabalho.

Capítulo 8

“Como a perda de informações em buracos negros pode reduzir nossa capacidade de prever o futuro”

Stephen Hawking

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Identificar e quantificar os compostos BTEX utilizando Cromatografia Gasosa com detector de ionização por chama (CG/FID) com micro-extração em fase sólida (SPME) variando-se os parâmetros do motor a álcool (carga, estudo da melhor taxa de mistura e rotação) e do motor a diesel e B10 (momento de força).
- Identificar e quantificar os compostos BTEX utilizando Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM) variando-se os parâmetros do motor a álcool (carga, taxa de mistura e rotação) e do motor a diesel e B10 (momento de força).
- Identificar e quantificar os compostos BTEX utilizando Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM), Cromatografia Gasosa com detector de ionização por chama (CG/FID), ou ainda, CG/FID com SPME variando-se outros parâmetros do motor a álcool e do motor a diesel e B10, além dos já citados acima.
- Coletar as emissões de gases (BTEX) provenientes dos motores de ignição por compressão e de ignição por centelha utilizando adsorventes, como carvão ativo, para a coleta de gases com posterior análise por CG/FID e/ou CG/EM.
- Fazer um estudo comparativo detalhado além das emissões dos BTEX, também de outros compostos orgânicos voláteis como formaldeído e acetaldeído e ainda os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) variando-se os parâmetros do motor de ignição por compressão e do motor de ignição por centelha com posterior análise por CG/FID, CG/EM e CG/FID com SPME.

- Determinar glicerina livre e a concentração de metanol e/ou etanol em biodiesel por CG/FID e/ou CG/EM utilizando a técnica de padronização interna e padronização externa, possibilitando assim analisar os resultados comparativamente.

Referências

- ADAMCZYK, A.A.; KACK, R. A. (1986). The effect of engine deposit layers on hydrocarbon emissions from closed vessel combustion. **Combust. Sci. Tech.**, v.47, p. 193-212.
- ADAMCZYK, A.A.; KACK, R. A. (1987). Fuel storage in combustion-chamber ceramics and HC emissions: a connection. **Combust. Sci. Tech.**, v.51, p.251-63.
- ADAMCZYK, A.A. (1989). Hydrocarbon emissions from annular crevice: effects of spark-insert position, equivalence ratio and pressure. **Combust. Sci. Tech.**, v.64, p.263-76.
- ANP. (2005). Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P309_2001.pdf>. Acesso em: 06 Out. 2005.
- ANP. (2005). Estabelece especificações do AEAC e do AEHC contida no Regulamento Técnico ANP nº 01/2002 da Portaria ANP nº 2. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 7 Out. 2005.
- ANP. (2005). Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 7 Out. 2005.
- ANP. (2005). Estabelece as especificações do biodiesel (B100). <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 7 Out. 2005.
- AIHA (AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION). (2003). Disponível em: <<http://www.aiha.org/>>. Acesso em: 26 Set. 2003.

- AKUTSU, Y.; TOYODA, F.; TOMITA, K. I.; YOSHIZAWA, F.; TAMURA, M.; YOSHIDA, T. (1991). *Atmos. Environ.*, v.25A, p.1383.
- ALI, Y.; HANNA, M.A. Alternative diesel fuels from vegetable oils. (1994). *Bioresour. Technol.*, v.50, n.2, p.153–63.
- ANDRADE, F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. (1994). Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable particles in Sao Paulo City, Brazil. *Atmos. Environ.*, v.28, p.2307-15.
- ANTTONEN, S.; KITTLA, M.; KARENLAMPI, L. (1997). Impacts of ozone on Aleppo pine needles: visible symptoms, starch concentrations and stomatal responses. *Chemosphere*, v.36, p.663-68.
- ARELLANO, D. B. (1993). *Óleos & Grãos*, v.13, p.10.
- ARTHUR, C. L.; KILLIAM, L. M.; BUCHHOLZ, K. D.; PAWLISZYN, J. (1992a). *Anal. Chem.*, v. 64, p.1960.
- ARTHUR, C. L.; KILLIAM, L. M.; MOTLAGH, S.; LIM, M.; POTTER, D. W.; PAWLISZYN, J. (1992b). *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.979.
- ASHRAE (AMERICAN SOCIETY OF HEATING, REFRIGERATING AND AIR-CONDITIONING ENGINEERS). (2003). Disponível em: <<http://www.ashrae.org/>>. Acesso em: 26 Set. 2003.
- ATKISON, R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Atmos. Environ.*, v.24A, n.1, p.1-41.
- BAEK, S. O.; FIELD, M. E.; GOLDSTONE, P. W.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil pollution*, v.60, p.279-300.
- BEAVERS, J.D.; HIMMERELSTEIN, J.S.; HAMMOND, S.K.; SMITH, T.J.; BJORSETH, A.; RAMDAHL, T. Sources of emission of PAH. In: Bjorseth, A.;

- RAMDAHL, T. (1985). (Eds.) Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Marcel Dekker, New York, v.2, p.1-20.
- BOAM, D. J.; FINLAY, I. C.; BIDDULPH, T. W.; MA, T.; LEE, R.; RICHARDSON, S. H.; BLOOMFIELD, J.; GREEN, J. A.; WALLACE, S.; WOODS, W. A.; BROWN, P. (1992). The sources of unburnt hydrocarbon emissions from spark ignition engines during cold starts and warm-up. **I. Mech. E.**, C448/064.
- CALIFORNIA CODE REGULATIONS. (2005). Formaldehyde. Disponível em: <<http://www.dir.ca.gov/title8/5217a.html>>. Acesso em: 31 Ago. 2005.
- CARB. (1991). Proposed reactivity adjustment factors for transitional low-emissions vehicles-staff and technical support document. Air Resources Board, Sacramento, CA, September 27.
- CETESB. (2005). Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.com.br>>. Acesso em: 28 Out. 2005.
- CETESB. (2005). Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.com.br>>. Acesso em: 08 Jul. 2005.
- CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. (1996). Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.73, p.1549-55.
- CHEVRON. (2004). Diesel Fuel and Air Quality. Disponível em: <<http://www.chevron.com/prodserv/fuels>>. Acesso em: 08 Mar. 2004.
- CICCIOLI, P.; BRANCALEONI, E.; CECINATO, A.; DI PALO, C.; BUTTINI, P.; LIBERTI, A. (1986). Fractionation of polar polynuclear aromatic hydrocarbons present in industrial emissions and atmospheric samples and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. **J. Cromatogr.**, v.351, p.451-464.

- CIOLA, R. (1985). **Fundamentos da cromatografia a gás** 2.ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., p. 15-176.
- CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G. (1984). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, p.1632.
- COLLIER, A. R.; RHEAD, M. M.; TRIER, C. J.; BELL, M. A. (1995). Polycyclic aromatic compound profiles from a light-duty direct-injection diesel engine. **Fuel**, v. 74, p.362-67.
- COLLINS, C. H. (1990). **Introdução a métodos cromatográficos**. 4.ed., Ed. Unicamp, p.141-80.
- CONPET. (2004). Programa Nacional da Racionalização do Uso dos derivados do Petróleo e do Gás Natural. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/conpet>>. Acesso em: 18 Out. 2004.
- CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA. (2004). “Directiva /ce do parlamento europeu e do conselho-relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. Disponível em: <http://www.europarl.eu.int/commonpositions/2002/pdf/c5-0585-02_pt.pdf>. Acesso em: 12 Dez. 2004.
- COSTA, M. F. B.; COSTA, M. A. F. (2002). Exposição ocupacional a compostos orgânicos voláteis na indústria naval. **Quim. Nova**, v.25, n.3, p.384-86.
- DEAN, B. J. (1985). Recent findings on the genetic toxicology of benzene, toluene, xylenes and phenols. **Mutat. Res.**, v.145, p.153- 181.
- DE ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. (1985). **J. Environ. Anal. Chem.**, v.21, p.229.
- DE ANDRADE, J. B.; DE ANDRADE, M. V.; PINHEIRO, H. L. C. (1998). **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.219.
- DEGOBERT, P. (1995). In: **Automobiles and Pollution**. ed. SAE Society of Automotive Engineers, Warrendale: United States of America.

- DIEHL, J.; FINKBINER, J.; DISANZO, F. (1992). **Anal. Chem.**, v.64, p.3202.
- DIEHL, J.; FINKBINER, J.; DISANZO, F. (1995). **Anal. Chem.**, v.67, p.2015.
- DORIE, L. D.; BAGLEY, S. T.; LEDDY, D. G.; JOHNSON, J. H. (1987) Characterization of mutagenic subfraction of diesel exhaust modified by ceramic particulate traps. **Environ. Sci. Technol.**, v.21, p.757-65.
- ENGINE, FUEL AND EMISSIONS ENGINEERING, INC. (1999). The Cleaner Choice: Natural Gas as a substitute for Diesel-Final Report. California, 1999, GRI Project Manager.
- EPA. (2004). About air toxics. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/allabout.html#effects>>. Acesso em: 08 Mar. 2004.
- EPA. (2005). Technology Transfer Network Air Toxics. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>>. Acesso em: 30 Ago. 2005.
- EPA. (2005). Technology Transfer Network Air Toxics. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>>. Acesso em: 30 Ago. 2005.
- EPA. (2005). Technology Transfer Network Air Toxics. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/acetalde.html>>. Acesso em: 30 Ago. 2005.
- FAIZ, A.; Weaver. C.S.; Walsh, M.P. (1996). **Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions**. Washington, The World Bank.
- FEEMA. (2004). Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br>>. Acesso em: 26 Out. 2004.
- FENGER, J. (1999). Urban air quality. **Atmos. Environ.**, v.3, p.4877-4900.
- FRASER, M. P.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. (1999). Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. **Atmos. Environ.**, v.33, p.2715-24.

- FREDMAN, B. (1995). **The ecology effects of pollution disturbance and other stresses** 2.ed. San Diego, Academic Press Inc..
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. (1986). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 63, p.1375.
- FRIES, M. R.; ZHOU, J.; CHEE-SANFORD, J.; TIEDJE, J. M. (1994). Isolation, characterization, and distribution of denitrifying toluene degraders from a variety of habitats. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.60,n.8, p.2802-10.
- GASNET. (2005). Perfil do GNV no Brasil. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>. Acesso em: 21 Set. 2005.
- GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. (1995). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, p.1239.
- GELLER, H.; SCHAEFFER, R.; SKLO, A.; TOLMASQUIM, M. (2004). Policies for advancing energy efficiency and renewable energy use in Brazil. **Energy Policy.**, v.32, p.437-1450.
- GOLDSCHMITH, B. M. (1984). **J. Environ. Sci. Health**, v.2, p.231.
- GÓRECKI, T.; PAWLISZYN, J. (1995). **Anal. Chem.**, v.67, p.3265.
- GREENBERG, J. P.; LEE, B.; HELMIG, D., ZIMMERMAN, P. R. (1994). Fully automated gas chromatograph-flame ionization detector system for the in situ determination of atmospheric non-methane hydrocarbons at low parts per trillion concentration. **J. Cromatogr.**, v.676, p.389-98.
- GREENBERG, J. P.; LEE, B.; HELMIG, D., ZIMMERMAN, P. R. (1996). Seasonal measurements of nonmethane hydrocarbons and carbon monoxide at the Mauna Loa observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry experiment 2. **J. of Geophysical Research**, v.101, p.581-98.

- GRIMMER, G. (1983). In **environmental carcinogenics polycyclic aromatic hydrocarbons**. Chemistry, Biochemistry, Carcinogenicity. Edited by Gernot Grimmer.
- HARRINGTON, J. A.; SHISHU, R. C. (1973). A single-cylinder engine study of the effects of fuel type, fuel stoichiometry and hydrogen-to-carbon ratio on CO, NO and HC exhaust emissions, **SAE**, paper 730476.
- HARWOOD C. S.; GIBSON J. (1997). Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? **J. Bacteriol.**, v.179, n.2, p.301-9.
- HE, B. Q.; SHUAI, S. J.; WANG, J. X.; HE, H. (2003). The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine. **Atmos. Environ.**, v.37, p. 4965-71.
- HELMIG, D.; BAUER, A.; MÜLLER, J.; KLEIN, W. (1990). Analysis of particulate organics in a forest atmosphere by thermodesorption GC/MS. **Atmos. Environ.**, v.24, p.179-84.
- HELMIG, D.; GREENBERG, J. P. (1994). Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping. **J. Chromatogr.**, v.677, p.123-32.
- HERRERA, C. G. (1995). **Grasas y Aceites**, v.46, p.121.
- HIRAI, E. Y.; CARVALHO, H.; LINKE, R. R. A.; BRANCO, G. M.; FARAH, E. L. (1993). In: VII Simpósio de Engenharia Automotiva (VII SIMEA) - 01 a 03 Set. 1993. IBAMA. (2004). Proconve. Disponível em: <www.ibama.gov.br>. Acesso em: 24 Nov. 2004.
- INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR NATURAL GAS VEHICLES. (2005). Disponível em: <www.iangv.org>. Acesso em: 28 Jul. 2005.
- INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. (2004). Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/en/>>. Acesso em: 26 Nov. 2004.

- IPIRANGA. (2005). Disponível em: <<http://www.ipiranga.com.br>>. Acesso em: 30 Ago. 2005.
- ITOKAZU, T. (2004). **Biodiesel uma alternativa para o biodiesel**. Engenharia Automotiva e Aeroespacial, São Paulo, Ano 4, n.19, p.6-9.
- JOHNSON, L.; JOSEFSSON, B.; MARSTORP, P.; EKLUND, G. (1981). **J. Environ. Anal. Chem.**, v.9, p.7.
- JORNAL VALOR ECONOMICO. (2004). CAD F–Especiais - 16 de fevereiro de 2004, “Cresce a produção de veículo bicomcombustível”, p.2.
- KIVI-ETELÄTALO, E.; KOSTIAINEN, O.; KOKKO, M. (1997). Analysis of volatile organic compounds in air using retention indexes together with a simple thermal desorption and cold trap method. **J. Chromatogr.**, v.787, p.205-14.
- LANÇAS, F. M. (1993). Cromatografia em fase gasosa. Ed. Acta, São Carlos, Capítulo 2.
- LANGENFELD, J. J.; HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J. (1996). **Anal. Chem.**, v.68, p. 144.
- LAURINDO, J. C. (1998). “Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos” Instituto de Tecnologia do Paraná, Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, Curitiba, Brasil, 19 a 22 de julho, p.22.
- LEVINE, J. S.; COFER III, W. R.; CAHOON JR., D. R.; WINSTEAD, E. (1995). Biomass burning: a driver for global change. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, n.3, p.120-25.
- LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. C. (1997). In: Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras. Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, São Paulo, SP, p. 144.

- MACLEAN, H.L.; LAVE, L.B. (2003). Evaluating Automobile Fuel/Propulsion System Technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 29, p.1- 69.
- MARTINS, L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A. (2002). Air Pollution And Emergency Room Visits due to Pneumonia and Influenza in São Paulo, Brasil. **Rev. Saúde Pública**, v.36, n.1, p.88- 4.
- MASJUK, H.; SAPUAN, M. S. (1995). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.12, p.609.
- MASSAGARDI, M. (2004). Diesel – Oportunidades e Desafios. In: Hart World Fuels Conference Latin American & the Caribbean 2004, Rio de Janeiro. Apresentações... Rio de Janeiro: Hart World Fuels Conferences.
- MCDONNELL, K.; WARD, S.; LEAHY, J. J.; MCNULTY, P. (1999). Properties of rapeseed oil for use as a diesel fuel extender. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.76, p.539–43.
- MIGUEL, A. H.; CARDOSO, J. N.; BRANCO, G. M.; DE ANDRADE, J. B. (1984). XVI Congresso Latino-Americano de Química, resumos, Rio de Janeiro.
- MIGUEL, A. H.; DE ANDRADE, J. B.; CARNEIRO, M. C.; CARDOSO, J. N.; COELHO, L. B.; CASTELLI, A. S.; SZWARCK, A.; BRANCO, G. (1985). “Anais do Simpósio de Engenharia Automotiva”, Ministério da Indústria e Comércio, Brasília-DF, p.421.
- MIGUEL, A. H.; DE ANDRADE, J. B. (1990). **J. Braz. Chem. Soc.**, v.1, p.124.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO (MIC). (1985a). “Óleos Vegetais – Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa OVEG I”, Secretaria de Tecnologia Industrial, Coordenadoria de Informações Tecnológicas, Brasília, Brasil.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO (MIC). (1985b). “Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Óleos Vegetais”, Secretaria de Tecnologia Industrial, Coordenadoria de Informações Tecnológicas, Brasília, Brasil.
- MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. (1988). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.65, p.1185.

- MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A. (1996). **Chromatographia**, v.42, p.431.
- MITTELBACH, M. (1997). "Commercialization of biodiesel: Producing a Quality Fuel". Conference Proceedings, Boise, Idaho, USA, 09 a 10 de julho, p.125.
- NATIONAL BIODIESEL BOARD. (1998). In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos. Instituto de Tecnologia do Paraná, Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, p.42.
- NATIONAL BIODIESEL BOARD. (2005). Biodiesel Fact Sheets-Emissions. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets/default.shtm>>. Acesso em: 21 Set. 2005.
- NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. (1996). **Fuel Process. Technol.**, v.47, p.1.
- NEFUSSI, N.; de ASSUNÇÃO, J. V.; de TOLEDO, M. P.; CASTELLI, A. S. (1981). Companhia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Report CETESB.
- NETO, P. R. C.; FREITAS, R. J. S. (1996). **Boletim CEPPA**, v.14, p.163.
- NINE, R. D.; CLARK, N. N.; MACE, B. E.; ELGAZZAR, L. (1997). Hydrocarbon speciation of lean burn spark ignited engine. **SAE**, paper 972971.
- NIOSH. (2005). International Chemical Safety Cards. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh>>. Acesso em: 30 Ago. 2005.
- NYE, M. J. T. W.; WILLIAMSON, S.; DESHPANDE, J. H. (1983). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, p.598.
- OBUCHI, A.; OHI, A.; AOYAMA, H.; OHUCHI, H. (1987). **Combust. Flame**, v.70, p.215.
- ONURSAL, B.; GAUTAM, S.P. (1997). "Vehicular Air Pollution: Experiences from Seven Latin American". **World Bank Technical Paper**, n.373.

- OREGON HEALTH DIVISION. (2005). Health Effects Information, Environmental Toxicology Section. Disponível em: <<http://www.oregon.gov/DHS/ph/dwp/docs/fact/btex.pdf>>. Acesso em: 24 Ago. 2005.
- OSHA. (2005). Disponível em: <<http://www.osha.gov>>. Acesso em: 08 Abr. 2005.
- PANDEY, J.; AGRAWAL, M. Evaluation of air pollution phytotoxicity in a seasonally dry tropical urban environment using three wood perennials. (1994). **New Phytology**, v.126, p.53-61.
- PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. (1998). **Quim. Nova**, v.21, p.744.
- PEREIRA, P. A. P.; SANTOS, E. T. S.; FERREIRA, T. F.; DE ANDRADE, J. B. (1999). **Talanta**, v.49, p.245.
- PETERSON, C. E.; MICKLER, R. A. (1994). Considerations for evaluating controlled exposure studies of tree seedlings. **J. of Environmental Quality**, v.23, p.257-67.
- PETERSON, C.; REECE, D. (1996). Emissions characteristics of ethyl and methyl ester of rapeseed oil compared with low sulfur diesel control fuel in a chassis dynamometer test of a pickup truck. **Trans. ASAE**, v.39, n.3, p.805-16.
- PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. (1997). **Quim. Nova**, v.20, p.252.
- PLANK, C.; LORBEER, E. (1994). **J. Chromatogr.**, v.683, p.95.
- POLITO, W. L. (2000). Introdução aos métodos analíticos quantitativos. Instituto de Química de São Carlos (IQSC), /Apostila/.
- POTTER, T. L. (1996). **Ground Water Monit. Remediat.**, v.16, p.157.
- PRICE, R. J.; WILKINSON, J. P. T.; JONES, D. A. J.; MORLEY, C. (1995). A laboratory simulation and mechanism for the fuel dependence of SI combustion chamber deposit formation. **SAE**, paper 952445.
- RAMOS, L. P. (1999). In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja. Centro Nacional de Pesquisa de Soja, Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, Londrina, PR, 17 a 20 de maio, p. 233.

- SAIKA, T.; KOREMATSU, K. (1986). Flame propagation into the ring crevice of a spark ignition engine. **SAE**, paper 861528.
- SANTOS, W.G. (2003). **Processamento de Gás Natural**. Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento, Petrobrás. Universidade Corporativa.
- SANTOS, A. M.dos. (2005). **Combustíveis para motores de combustão interna**. Apostila da aula 4., 25p.
- SCHARMER, K. (1998). Biodiesel from set-aside land. A story of success? Sustainable agriculture for food, energy and industry, London, James & James, p.844–48.
- SCHEEPERS, P. T. J.; BOS, R. P. (1992). International Archives of Occupational and Environmental Health, v.64, p.149.
- SEINFELD, J. H. (1989). Urban air pollution. **Science**, v.243, p.745-52.
- SCHIMTZ, T.; HASSEL, D.; WEBER, FRANZ-JOSEF. (2000). Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars. **Atmos. Environ.**, v.34, p.4639-47.
- SHEPSON, P. B.; KLEINDIENST, T. E.; EDNEY, E. O.; NERO, C. M.; CUPITT, L. T.; CAXTON, L. D. (1986). **Environ. Sci. Technol.**, v.20, p.1008.
- SHER, E. (1998). Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines: Pollutant Formation and Control. Academic Press.
- SILVA, L. C. H; SANTOS, T. M. C. O. (1992). Requisitos de qualidade para a gasolina- Seminário de sobre Qualidade e uso da Gasolina – Trabalhos Técnicos, IBP, Rio de Janeiro, RJ.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. (1996) Fundamentals of analytical chemistry. 7.ed., 870p.

- SMITH, M. R. (1990). The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. **Biodegradation**, v.1, p.191-206.
- SOMMAVILLA, C. A. (1998). “Pesquisa de Opinião: Passageiros de Veículos que Utilizam Biodiesel”. Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba, Prefeitura Municipal de Curitiba, Curitiba, Brasil.
- SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. (2000). Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil. **Atmos. Environ.**, v.33, p.2563-74.
- SOUZA, S. R. (2000). Compostos Orgânicos voláteis na atmosfera de São Paulo: Um estudo da contribuição de fontes veiculares e vegetativas. (Relatório Fapesp processo nº 98/01178-9).
- STERLEPPER, J., NEUSSER, H.; RUHLAND, H. (1994). HC-emissions of SI engines-optical investigation of flame propagations in piston top land crevice. **SAE**, paper 941994.
- STERN, A. C.; BOUBEL, R. W.; TURNER, D. B.; FOX, D.L. (1984). **Fundamentals of Air Pollution**. 2 ed. Orlando, Academic Press, Inc.
- SZLO, A. S.; SCHAEFFER, R.; SCHULLER, M. E.; CHANDLER, W. (2003). “Brazilian energy policies side – effects on CO₂ emissions reduction”. **Energy Policy**. v.49, p.903-22.
- THOMAS, S. P.; RANJAN, R. S.; WEBSTER, G. R. B.; SARNA, L. P. (1996). **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p.1521.
- THOMAS, J.E., TRIGGIA, A.A, CORREIA, C.A, FILHO, C.V, XAVIER, J.A.D., MACHADO, J.C.V., DE ROSSI, N.C.M., PITOMBO, N.E.S., GOUVEA, P.C.V.M., CARVALHO, R.S., BARRAGAN, R.V. (2001). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência – Petrobrás.

- THOMPSON, N. D.; WALLACE, J. S. (1994). Effect of engine operating variables and piston and ring parameters on crevice hydrocarbon emissions. **SAE**, paper 940480.
- TRINKER, F. H.; CHENG, J.; DAVIS, G. C. (1993). A feedgas HC emission model for SI engines including partial burn effects. **SAE**, paper 932705.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME; INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION; WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2005). Formaldehyde, Environmental Health Criteria 89, Geneva. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>>. Acesso em: 29 Ago. 2005.
- VAN VAECK, L.; VAN CAUWENBERGHE, K.; JANSSENS, J. (1984). **Atmos. Environ.**, v.18, p.417.
- VASCONCELLOS, P. C. (1996). Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais. 1996. 103p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1996.
- VENKATARAMAN, C.; LYONS, J. M.; FRIEDLANDER, S. (1994). Size distributions of aromatic hydrocarbons and elemental carbon.1. Sampling, measurement methods and source characterization. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.555-62.
- WITTKAMP, B. L.; TILOTTA, D. C. (1995). **Anal. Chem.**, v.67, p.600.
- WOODS, W. A.; BROWN, P. G.; CROOKES, R. J. (1995). **Measurements of unburnt hydrocarbons from a four-valve, fuel injection spark ignition engine under fully warmed and warm-up conditions.** ASME Spring Technical Conference 95-ICE-20.
- YANG, M. J.; HARMS, S.; LUO, Y. Z.; Pawliszyn, J. (1994). **Anal. Chem.**, v.66, p.1339.

- YANG, Y. J.; STOCKWELL, W. R.; MILFORD, J. B. Effect of chemical product yield uncertainties on reactivities of VOCs and emissions from reformulated gasolines and methanol fuels. (1996). **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p.1393-97.
- ZAGONEL, G.; NETO, P. R. C.; RAMOS, L. P. (1999). In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja, Centro Nacional de Pesquisa de Soja, Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, Londrina, PR, 17 a 20 de maio, p.342.
- ZELENKA, P.; CARTERLLIERI, W.; HERZOG, P. (1996). **Appl. Catal.**, v.10, p.3.
- ZHANG, Z. Y.; Pawliszyn, J. (1993). **Anal. Chem.**, v.65, p.1843.

Anexo 1

Tabela 29 – Características da especificação de gasolinas automotivas

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	—	(1)	(2)	(1)	(2)	visual	(3)
Aspecto	—	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro-AEAC	%vol.	1máx (5)	(6)	1máx. (5)	(6)	NBR13992	
Massa específica a 20°C	kg/m³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR7148	D1298
						NBR14065	D4052
Destilação						NBR9619	D86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor - MON, mín.	—	(8) (9)	82,0 (9)	—	—	MB 457	D2700
Índice Antidetonante - IAD, mín.(10)	—	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D2699
							D2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0-62,0	69,0 máx.	45,0-62,0	69,0 máx.	NBR 4149	D4953
						NBR 14156	D5190
							D5191
							D5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 ml	5	5	5	5	NBR14525	D381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR14478	D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1	NBR14359	D130
Enxofre, máx. (14)	%massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR6563	D1266

						NBR14533	D2622 D3120 D4294 D5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	—	D3606 D5443 D6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	—	D3237
Aditivos (15)	—	—	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos:(14)(16)	%vol					MB 424	D1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO-ANP (2005)

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefinicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

Anexo 2

Tabela 30 – Características da especificação do AEAC e o AEHC

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES		MÉTODO	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	(2)	Visual	
Cor	-	incolor	(3)	Visual	
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/l	30	30	9866	D1613
Condutividade elétrica, máx	S/m	500	500	10547	D1125
Massa específica a 20° C	kg/m³	791,5 máx.	807,6 a 811,0 (4)	5992	D4052
Teor alcoólico	°INPM	99,3 min.	92,6 a 93,8 (4)	5992	—
Massa específica a 20 °C com até 3% em volume de hidrocarbonetos	kg/m³	—	805,0 a 811,0	5992	D4052
Teor alcoólico com até 3% em volume de hidrocarbonetos	°INPM	—	92,6 a 94,7	5992	—
Potencial hidrogeniônico (pH)	—	—	6,0 a 8,0	10891	—
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100ml	—	5	8644	—
Teor de hidrocarbonetos, máx.	%vol.	—	3	13993	—
Teor de etanol, mín. (5)	%vol.	99,3	92,6	—	D5501
Íon Cloreto, máx.	mg/kg	—	1	10894 / 10895	D512
Íon Sulfato, máx.	mg/kg	—	4	10894/ 12120	—
Ferro, máx.	mg/kg	—	5	11331	—
Sódio, máx.	mg/kg	—	2	10422	—
Cobre, máx.	mg/kg	0,07	—	10893	—

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO-ANP (2005)

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para a avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) Incolor a levemente amarelada, se isento de corante. Roxa, se aditivado.

(4) Quando isento de hidrocarbonetos.

(5) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar.

Anexo 3

Tabela 31 – Características da especificação do óleo diesel

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITE		METODOS	
		TIPOS		ABNT	ASTM
		Interior (B)	Metropolitano (D) (1)		
APARÊNCIA					
Aspecto		Limpido Isento de Impurezas		Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0 (3) (4)	3,0	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Enxofre Total, máx.	% massa	0,35	0,20	- NBR 14533	D 1552 D 2622 D 4294
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9819	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0			
85% vol., recuperado, máx.		370,0	360,0		
Massa Específica a 20°C	kg/m³	820 a 860	820 a 865	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0		NBR 7974, NBR 14598	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, (NR)	(mm²/s) cSt	2,5 a 5,5		NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de Carbono Ramollição no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	% massa	0,25		NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,020		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	% vol.	0,05		NBR 14847	D 1796

(1) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios determinados pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA).

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, cuja especificação consta na Portaria ANP n.º 310/01, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores (NR).

(4) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de Óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003 (NR).

(5) Limites estabelecidos na Portaria ANP n.º 310/01, de acordo com a Unidade da Federação e os meses do ano.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método ASTM D 4737, com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO-ANP (2005)

Anexo 4

Tabela 32 – Especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	ISO
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598	93	-
			-	-	ISO/CD 3679
Água e sedimentos, máx.	%volume	0,050	-	2709	-
Viscosidade a 40°C,	mm ² /s	Anotar (1)	10441	445	EN ISO 3104
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total, máx.	% massa	0,001	-	5453	-
			-	-	EN ISO 14596
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano, mín.	-	45	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(2)	14747	6371	-
Resíduo de carbono, máx.	%massa	0,05	-	4530,	EN ISO 10370,
			-	189	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
			-	-	pr EN 14104
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02	-	6584	-
			-	-	pr EN 14105
			-	-	pr EN 14106
Glicerina total, máx.	%massa	0,38	-	6584	-
			-	-	pr EN 14105
Aspecto	-	LII (3)	-	-	-
Destilação; 95% vol. recuperado, máx.	°C	360 (4)	-	1160	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (5)	7148, 14065	1298, 4052	- , -
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	pr EN 14110
Índice de iodo, máx.	% massa	Anotar	-	-	pr EN 14111
Monoglicerídeos, máx.	% massa	1,00	-	6584	-
			-	-	pr EN 14105
Diglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	6584	-
			-	-	pr EN 14105

Triglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	6584	-
			-	-	pr EN 14105
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	pr EN 14108
			-	-	pr EN 14109
Fósforo, máx.	mg/kg	10	-	4951	pr EN 14107
Estabilidade à oxidação a 110°C, min	h	6	-	-	pr EN 14112

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO-ANP (2005)

- (1) A mistura biodiesel - óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Viscosidade a 40 °C constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.
- (2) A mistura biodiesel -óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Ponto de entupimento de filtro a frio constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor
- (3) LII - Límpido e isento de impurezas
- (4) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
- (5) A mistura biodiesel - óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Massa específica a 20°C constantes da portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.

Anexo 5

Tabela 33 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores-veículos leve de passageiros

POLUENTES	LIMITES		
	até 31/12/2006	desde 01/01/2005 ⁽¹⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (CO em g/km)	2,00	2,00	2,00
hidrocarbonetos (HC em g/km)	0,30	0,30 ⁽²⁾	0,30 ⁽²⁾
hidrocarbonetos não metano (NMHC em g/km)	NE	0,16	0,05
óxidos de nitrogênio (NOx em g/km)	0,60	0,25 ⁽³⁾ ou 0,60 ⁽⁴⁾	0,12 ⁽³⁾ ou 0,25 ⁽⁴⁾
material particulado (MP em g/km)	0,05	0,05	0,05
aldeídos (CHO g/km)	0,03	0,03	0,02
emissão evaporativa (g/ensaio)	2,00	2,0	2,0
emissão de gás no cárter	nula	nula	nula

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2005)

- (1) em 2005 -> para 40% dos veículos comercializados;
em 2006 -> para 70% dos veículos comercializados;
a partir de 2007 -> para 100% dos veículos comercializados.
(2) Aplicável somente a veículos movidos a GNV;
(3) Aplicável somente a veículos movidos a gasolina ou etanol;
(4) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel;
(NE) não exigível.

Tabela 34 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores-veículos leves comerciais - massa referência para ensaio menor que 1700 kg

POLUENTES	LIMITES		
	até 31/12/2006	desde 01/01/2005 ⁽¹⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (CO em g/km)	2,00	2,00	2,00
hidrocarbonetos (HC em g/km)	0,30	0,30 ⁽²⁾	0,30 ⁽²⁾
hidrocarbonetos não metano (NMHC em g/km)	NE	0,16	0,05
óxidos de nitrogênio (NOx em g/km)	0,60	0,25 ⁽³⁾ ou 0,60 ⁽⁴⁾	0,12 ⁽³⁾ ou 0,25 ⁽⁴⁾
material particulado (MP em g/km)	0,05	0,08	0,05
aldeídos (CHO g/km)	0,03	0,03	0,02
emissão evaporativa (g/ensaio)	2,00	2,0	2,0
emissão de gás no cárter	nula	nula	nula

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2005)

- (1) em 2005 -> para 40% dos veículos comercializados;
em 2006 -> para 70% dos veículos comercializados;
a partir de 2007 -> para 100% dos veículos comercializados.
(2) Aplicável somente a veículos movidos a GNV;
(3) Aplicável somente a veículos movidos a gasolina ou etanol;
(4) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel;
(NE) não exigível.

Tabela 35 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos
Automotores-veículos leves comerciais - massa referência
para ensaio maior que 1700 kg

POLUENTES	LIMITES		
	até 31/12/2006	desde 01/01/2005 ⁽¹⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (CO em g/km)	6,20	2,70	2,70
hidrocarbonetos (HC em g/km)	0,50	0,50 ⁽²⁾	0,50 ⁽²⁾
hidrocarbonetos não metano (NMHC em g/km)	NE	0,20	0,06
óxidos de nitrogênio (NOx em g/km)	1,40	0,43 ⁽³⁾ ou 1,00 ⁽⁴⁾	0,25 ⁽³⁾ ou 0,43 ⁽⁴⁾
material particulado (MP em g/km)	0,16	0,10	0,06
aldeídos (CHO g/km)	0,06	0,06	0,04
emissão evaporativa (g/ensaio)	2,00	2,0	2,0
emissão de gás no cárter	nula	nula	nula

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2005)

- (1) em 2005 -> para 40% dos veículos comercializados;
em 2006 -> para 70% dos veículos comercializados;
a partir de 2007 -> para 100% dos veículos comercializados.
(2) Aplicável somente a veículos movidos a GNV;
(3) Aplicável somente a veículos movidos a gasolina ou etanol;
(4) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel;
(NE) não exigível.

Tabela 36 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores-
veículos pesados - Ciclo Diesel – Convencional e com Pós-tratamento
(Ciclo de testes ESC/ELR)

POLUENTES	LIMITES		
	até 31/12/2005	desde 01/01/2004 ⁽¹⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (CO em g/kW.h)	4,0	2,10	1,50
hidrocarbonetos (HC em g/kW.h)	1,10	0,66	0,46
óxidos de nitrogênio (NOx em g/kW.h)	7,00	5,00	3,50
material particulado ⁽²⁾ (MP em g/kW.h)	0,25	0,10 ou 0,13 ⁽³⁾	0,02
opacidade ELR (m ⁻¹)	NE	0,80	0,50

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2005)

- (1) em 2004 -> inicia com o atendimento de 100% dos ônibus urbanos;
em 2005 -> continua para 100% de micro-ônibus e novos lançamentos e 40% dos outros veículos da produção;
a partir de 2006 -> para 100% dos veículos comercializados.
Alternativamente
em 2004 -> inicia com o atendimento de 60% dos ônibus urbanos;
em 2005 -> continua para 100% de ônibus urbanos, micro-ônibus e novos lançamentos e 60% dos outros veículos da produção;
a partir de 2006 -> para 100% dos veículos comercializados.
(2) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel;
(3) Aplicável somente a motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm³ e rotação à potência nominal superior a 3000 m⁻¹;

(NE) não exigível.

Tabela 37 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores-veículos pesados - Ciclo Diesel – Convencional e Pós-tratamento (Ciclo de testes ETC)

POLUENTES	LIMITES	
	desde 01/01/2004 ⁽¹⁾⁽²⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (CO em g/kW.h)	5,45	4,00
hidrocarbonetos não metano (NMHC em g/kW.h)	0,78	0,55
metano (CH ₄ em g/kW.h)	NE	NE
óxidos de nitrogênio (NOx em g/kW.h)	5,0	3,50
material particulado (MP em g/kW.h)	0,16 ou 0,21 ⁽³⁾	0,03

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2005)

(1) Aplicável somente para veículos com pós-tratamento

(2) em 2004 -> inicia com o atendimento de 100% dos ônibus urbanos;
em 2005 -> continua para 100% de micro-ônibus e novos lançamentos e 40% dos outros veículos da produção;
a partir de 2006 -> para 100% dos veículos comercializados.

Alternativamente

em 2004 -> inicia com o atendimento de 60% dos ônibus urbanos;
em 2005 -> continua para 100% de ônibus urbanos, micro-ônibus e novos lançamentos e 60% dos outros veículos da produção;
a partir de 2006 -> para 100% dos veículos comercializados.

(3) Aplicável somente a motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm³ e rotação à potência nominal superior a 3000 m⁻¹;

(NE) não exigível.

Tabela 38 - Limites Máximos de Emissão de Poluentes para Veículos Automotores-veículos pesados - Ciclo Diesel – Com Pós-tratamento (Ciclo de testes ESC/ELR)

POLUENTES	LIMITES		
	até 31/12/2005	desde 01/01/2004 ⁽¹⁾	a partir de 01/01/2009
monóxido de carbono (CO em g/kW.h)	4,0	2,10	1,50
hidrocarbonetos (HC em g/kW.h)	1,10	0,66	0,46
óxidos de nitrogênio (NOx em g/kW.h)	7,00	5,00	3,50
material particulado ⁽²⁾ (MP em g/kW.h)	0,25	0,10 ou 0,13 ⁽³⁾	0,02
opacidade ELR (m ⁻¹)	NA	0,80	0,50

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2005)

(1) em 2004 -> inicia com o atendimento de 100% dos ônibus urbanos;
em 2005 -> continua para 100% de micro-ônibus e novos lançamentos e 40% dos outros veículos da produção;
a partir de 2006 -> para 100% dos veículos comercializados.

Alternativamente

em 2004 -> inicia com o atendimento de 60% dos ônibus urbanos;
em 2005 -> continua para 100% de ônibus urbanos, micro-ônibus e novos lançamentos e 60% dos outros veículos da produção;

a partir de 2006 -> para 100% dos veículos comercializados.

(2) Aplicável somente a veículos movidos a óleo diesel;

(3) Aplicável somente a motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm³ e rotação à potência nominal superior a 3000 m⁻¹;

(NA) não aplicável.

Anexo 6

Tabela 39 – Contém todos os resultados obtidos nas análises por cromatografia gasosa neste trabalho

Combustível	Biodiesel Soyminas	Biodiesel Ladatel	Álcool etílico hidratado			
Composto						
benzeno	ND	ND	ND			
tolueno	ND	ND	ND			
etilbenzeno	ND	ND	ND			
m-xileno	ND	ND	ND			
p-xileno	ND	ND	ND			
o-xileno	ND	ND	ND			
Emissões de motor (Diesel)0,32						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,384	0,3476	0,2039	ND	0,2575	0,3045
tolueno	0,2629	0,1544	0,2041	0,1804	0,1876	0,2678
etilbenzeno	0,4347	0,3067	0,4039	0,3989	ND	0,2827
m-xileno	ND	ND	ND	ND	0,0942	0,2153
p-xileno	0,1125	0,1969	0,1302	0,1679	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Emissões de motor (Diesel)0,40						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,3743	0,3989	0,4021	0,3356	0,3654	0,2998
tolueno	0,235	0,2456	0,2136	0,2532	0,2242	0,2439
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	0,3158	0,4586
m-xileno	0,3895	ND	0,1152	ND	0,1041	0,0889
p-xileno	0,1337	0,1856	0,2078	0,29	ND	0,1118
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Emissões de motor (Diesel)0,51						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,3965	0,4056	0,4158	0,3489	0,3965	0,3823
tolueno	0,5312	0,2739	ND	ND	0,3179	0,2488
etilbenzeno	0,8344	ND	0,2861	0,6282	0,3618	0,2474
m-xileno	0,092	0,2386	0,2562	0,3989	ND	0,2827
p-xileno	0,0854	ND	ND	0,195	0,2862	0,1139

o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Emissões de motor (B10SM) 0,32						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,356	0,3052	0,1859	0,2674	0,2585	ND
tolueno	0,2634	0,1789	0,2145	0,1964	0,1896	0,2958
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	0,3248	0,3533
m-xileno	ND	ND	ND	ND	0,0916	0,1489
p-xileno	0,1325	0,1799	0,1989	0,1562	0,1468	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Emissões de motor (B10SM) 0,40						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	ND	0,2897	0,2964	0,2737	ND	0,3196
tolueno	0,218	0,1986	0,2265	0,2312	0,2587	ND
etilbenzeno	0,3324	0,2964	ND	0,4272	0,3754	ND
m-xileno	ND	ND	0,1542	0,3425	0,2312	0,1856
p-xileno	0,1435	0,2089	0,1542	0,1649	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Emissões de motor (B10SM) 0,51						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,3892	ND	0,2356	0,2897	0,3056	ND
tolueno	0,3322	0,2529	0,2963	ND	ND	0,2398
etilbenzeno	0,3567	0,3432	0,4098	0,3912	ND	ND
m-xileno	0,096	0,2046	0,2652	0,3459	ND	ND
p-xileno	0,1654	ND	0,1987	0,1925	0,2441	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Emissões de motor (B10L) 0,32						
Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,3456	0,3052	ND	0,2854	0,2566	0,2602
tolueno	0,1979	0,1936	0,2135	0,2328	ND	0,2476
etilbenzeno	ND	ND	ND	0,3387	ND	0,3456
m-xileno	0,0801	0,1856	0,2592	ND	ND	ND
p-xileno	0,1325	0,1839	0,1442	0,1606	0,1804	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Emissões de motor (B10L)0,40

Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,2737	ND	0,3044	0,2712	0,3046	ND
tolueno	0,2689	0,1839	0,2264	0,1921	0,1812	0,2858
etilbenzeno	0,3324	0,2964	ND	0,4272	0,3754	ND
m-xileno	0,2998	0,3125	ND	ND	0,0916	0,1489
p-xileno	0,1654	0,1718	0,1739	0,1499	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Emissões de motor (B10L)0,51

Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	0,3782	ND	0,2296	0,2846	ND	0,3152
tolueno	ND	ND	0,2912	0,3296	0,2698	0,2288
etilbenzeno	0,3501	0,3312	0,3948	ND	0,3854	ND
m-xileno	ND	ND	0,1423	0,3487	0,2402	0,1913
p-xileno	0,1594	0,1878	ND	0,2035	0,2304	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Emissões de motor (Álcool) 50% carga

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	ND	ND	ND	ND
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

Emissões de motor (Álcool) 75% carga

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	ND	ND	ND	ND
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Emissões de
motor (Álcool)
100% carga**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	ND	ND	ND	ND
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Emissões de
motor (Álcool)
1700 rpm**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	0,1465	0,1198	0,1332	0,1385
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Emissões de
motor (Álcool)
2200 rpm**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	0,1402	0,1291	0,1268	0,1232
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Emissões de
motor (Álcool)
2700 rpm**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	0,1396	0,1328	0,1299	0,1302
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Emissões de motor (Álcool)
qual.mistura 0,8**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	0,1425	0,1124	0,1281	0,1345
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Emissões de motor (Álcool)
qual.mistura 1,0**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	0,1415	0,1240	0,1125	0,1206
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

**Óleo lubrificante
do motor a
álcool**

Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	1,188	1,224	1,246	1,233	1,294	1,282
tolueno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Óleo lubrificante
do motor a
diesel**

Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	1,266	1,289	1,301	1,278	1,292	1,306
tolueno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Emissões de motor (Álcool)
qual.mistura 1,2**

Amostra	1	2	3	4
Composto				
benzeno	0,1332	0,1393	0,1260	0,1298
tolueno	ND	ND	ND	ND
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND
m-xileno	ND	ND	ND	ND
p-xileno	ND	ND	ND	ND
o-xileno	ND	ND	ND	ND

Óleo diesel

Amostra	1	2	3	4	5	6
Composto						
benzeno	2,345	2,321	2,306	2,314	2,365	2,369
tolueno	1,362	1,302	1,396	1,378	1,322	1,316
etilbenzeno	1,897	1,908	1,928	1,899	1,935	1,906
m-xileno	1,595	1,588	1,606	1,612	1,617	1,594
p-xileno	1,196	1,188	1,201	1,165	1,199	1,182
o-xileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND

✓ ND – não detectado

✓ Resultados em negrito – Foram os valores excluídos quando se utilizou o Teste “t”, pois, estes que prejudicavam no cálculo da média.

✓ B10SM – mistura diesel/biodiesel-Soyminas

✓ B10L –mistura diesel/biodiesel-Ladetel