UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOSSISTEMAS

LAURÊNIO FERREIRA LOPES

CROMATOGRAFIA GASOSA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NAS EMISSÕES DE MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA MOVIDO A BIODIESEL

Niterói-RJ
2020

LAURÊNIO FERREIRA LOPES

CROMATOGRAFIA GASOSA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NAS EMISSÕES DE MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA MOVIDO A BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia de Biossistemas da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biossistemas. Área de concentração Recursos Naturais e Ambiente. Linha de Pesquisa: Gerenciamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Castro da Silva
Coorientadora: Profª. Drª. Rita de Cássia Colman Simões

Niterói, RJ
2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE
Gerada com informações fornecidas pelo autor

L864c Lopes, Laurênio Ferreira
CROMATOGRAFIA GASOSA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NAS EMISSÕES DE MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA MOVIDO A BIODIESEL / Laurênio Ferreira Lopes ; Flávio Castro da Silva, orientador ; Rita de Cássia Colman Simões, coorientadora. Niterói, 2020.
110 p. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

DOI: http://dx.doi.org/10.22409/PGEB.2020.m.05156524745

1. Poluição atmosférica. 2. Óleo vegetal. 3. Biodiesel. 4. Combustível. 5. Produção intelectual. I. Silva, Flávio Castro da, orientador. II. Simões, Rita de Cássia Colman, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Sandra Lopes Coelho - CRB7/3389

LAURÊNIO FERREIRA LOPES

CROMATOGRAFIA GASOSA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NAS EMISSÕES DE MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA MOVIDO A BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia de Biossistemas da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biossistemas. Área de concentração Recursos Naturais e Ambiente. Linha de Pesquisa: Gerenciamento Ambiental.

Aprovada em 04 de maio de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Flávio Castro da Silva
UFF – Universidade Federal Fluminense

Profª. Drª. Rita de Cássia Colman Simões
UFF – Universidade Federal Fluminense

Drª. Krysiaine Machado de Almeida dos Santos
INT – Instituto Nacional de Tecnologia

Prof. Dr. Murilo Machado de Barros
UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Niterói, RJ
2020

Dedico as minhas duas mães,
(Laurita Ferreira Lopes e
Marta Ferreira Lopes)
e a minha linda filha
Maitê Lopes do Valle,
com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha avó Laurita e tia Marta que sempre presente e disposta para qualquer apoio.

Gostaria de agradecer, igualmente, ao professor Dr. Flávio Castro da Silva pela orientação e paciência, a professora Drª Rita de Cássia Colman Simões e ao pessoal do laboratório do Centro Universitário Anhanguera de Niterói por disponibilizar os equipamentos para realização dos ensaios.

Ao amigo Leandro Vahia Pontual pelo apoio e a todos do LEMMA com contribuíram para facilitar um pouco a caminhada durante estes dois anos de mestrado.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biossistemas e a Universidade Federal Fluminense.

Por fim, agradecer a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não sei como o mundo me vê, mas eu me sinto como um garoto brincando na praia, contente em achar aqui e ali, uma pedra mais lisa ou uma concha mais bonita, mas tendo sempre diante de mim, ainda por descobrir, "O grande oceano de verdades."

Isaac Newton

RESUMO

A poluição do ar é um dos problemas mais graves causados pela ação do homem e que afeta todo ambiente. Os altos índices de concentrações de poluentes atmosféricos gerados nos grandes centros provindo da frota de veículos automotores e uso de combustíveis não renováveis levam a efeitos danosos à saúde. Com base nisto, o objetivo deste trabalho é analisar os gases poluentes emitidos por motores de combustão interna movidos a diesel e biodiesel de diferentes óleos vegetais com o uso de cromatografia gasosa. Foram analisados os compostos orgânicos voláteis mais representativos nas emissões (benzeno, tolueno e p-xileno) e compostos inorgânicos (monóxido de carbono e dióxido de carbono), empregando como combustível: diesel, biodiesel de soja , coco, algodão, soja/coco, soja/algodão, coco/soja, nas proporções de 15 e 30%, alterando como parâmetro a rotação do motor em 2000, 2500 e 3500 rpm. Nas emissões gasosas do motor de combustão interna variando a qualidade da mistura, detectou-se uma redução do teor tanto de compostos orgânicos quanto inorgânicos quando se aumenta o percentual de biodiesel no diesel. Em relação aos diferentes tipos de misturas B15 e B30, as emissões de CO diminuíram em torno de 39%, com destaque para o biodiesel de coco e da mistura soja/coco, além de reduzir em torno de 30% do benzeno e 78% do tolueno. Outro resultado importante foi a redução destas emissões em altas rotações e a diferença pouco significativa ao utilizar biodieseis de diferentes fontes oleaginosas, entretanto o óleo de coco e soja foram destaque melhorando a qualidade da mistura de biodieseis. Assim quanto maior o teor de biodiesel na mistura e maior for a rotação, tem-se uma maior disposição de oxigênio na mistura, propiciando uma combustão mais completa reduzindo as emissões destes gases. Ao comparar os biodieseis com diferentes fontes oleaginosas as maiores reduções foram verificadas no biodiesel com maior teor na mistura e destaque para o coco e a soja.

Palavras-chave: Poluição do ar; Óleos vegetais; Combustível.

ABSTRACT

Air pollution is one of the most serious problems caused by man and affects the entire environment. The high levels of concentrations of atmospheric pollutants generated in large centers from the fleet of motor vehicles and the use of non-renewable fuels lead to harmful effects on health. Based on this, the objective of this work is to analyze the polluting gases emitted by internal combustion engines powered by diesel and biodiesel from different vegetable oils using gas chromatography. The volatile organic compounds most representative in emissions (benzene, toluene and p-xylene) and inorganic compounds (carbon monoxide and carbon dioxide) were analyzed, using as fuel: diesel, soy biodiesel, coconut, cotton, soy/ coconut, soy/cotton, coconut/soy, in the proportions of 15 and 30%, changing the engine speed in 2000, 2500 and 3500 rpm as a parameter. In the gaseous emissions of the internal combustion engine, varying the quality of the mixture, a reduction in the content of both organic and inorganic compounds was detected when the percentage of biodiesel in diesel is increased. In relation to the different types of mixtures B15 and B30, CO emissions decreased by 39%, with emphasis on coconut biodiesel and the soy/coconut mixture, in addition to a reduction of around 30% of benzene and 78% of toluene. Another important result was the reduction of these emissions at high speeds and the insignificant difference when using biodiesels from different oil sources, however, coconut and soybean oil were highlighted improving the quality of the biodiesel mixture. Thus, the higher the content of biodiesel in the mixture and the greater the rotation, there is a greater disposition of oxygen in the mixture, providing a more complete combustion reducing the emissions of these gases. When comparing biodiesels with different oil sources, the greatest reductions were seen in biodiesel with the highest content in the mixture and emphasis on coconut and soy.

Keywords: Air pollution; Vegetable oil; Fuel.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

1.1 OBJETIVO 17
1.1.1 GERAL 17
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17

2. REFERENCIAL TEÓRICO 18

2.1 BIODIESEL 18
2.1.1 DEFINIÇÃO DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA 18
2.1.2 ASPECTOS AMBIENTAIS 18
2.1.3 ASPECTOS TÉCNICOS 19
2.1.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 20
2.1.5 BIOMASSA 21
2.1.6 ÁLCOOL 25
2.1.7 CATÁLISE 25
2.1.8 EVOLUÇÃO DA POLÍTICA DE BIODIESEL NO BRASIL 29
2.1.9 USO DO BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO 30
2.1.10 PLANEJAMENTO FATORIAL 31

2.2 GASES DE COMBUSTÃO 32
2.2.1 EMISSÕES AUTOMOTIVAS 32
2.2.2 IMPACTO AMBIENTAIS 33
2.2.3 TOXICIDADE DAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO INTERNA 33
2.2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS 35

3. MATERIAL E MÉTODOS 38

3.1 BIODIESEL E O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 38
3.2 DIESEL, MISTURAS E PROPRIEDADES 44
3.3 PARÂMETROS PARA CALIBRAÇÃO DO BTX, CO e CO_2 46
3.4 MOTOR E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO 52
3.5 AMOSTRAGEM DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO 55
3.5.1 COLETA DAS EMISSÕES GASOSAS 55
3.5.2 INJEÇÃO DAS AMOSTRAS DE COMBUSTÃO 57

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 58

4.1 VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL 58
4.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM DIFERENTES FONTES OLEAGINOSAS 67
4.3 MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DO BTX 71
4.4 MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DO CO E CO2 74
4.5 ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO 76
4.5.1 MONÓXIDO DE CARBONO 76
4.5.2 DIÓXIDO DE CARBONO 80
4.5.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS 82

5. CONCLUSÃO 87

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 88

7. APÊNDICE A – BOLETIM TÉCNICO DE CONFORMIDADE 109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CONSUMO EQUIVALENTE DE DIESEL, EMISSÕES DE BIODIESEL E EMISSÕES EVITADAS (2005-2011) 19

TABELA 2- COMPARAÇÃO NA PORCENTAGEM DE ÓLEO EM MATERIAIS OLEAGINOSOS 23

TABELA 3- COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS VEGETAIS 24

TABELA 4- COMPOSIÇÃO GASOSA DO AR FRESCO NÃO POLUÍDO 32

TABELA 5- POLUENTES E PRINCIPAIS EFEITOS NO ORGANISMO 34

TABELA6- DIFERENÇAS ENTRE ALGUNS LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAIS, MÉDIA PONDERADA PARA 8 HORAS DIÁRIAS DE EXPOSIÇÃO ENTRE ALGUMAS INSTITUIÇÕES E PAÍSES. 37

TABELA 7- PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 39

TABELA 8- PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL 39

TABELA 9- CONSTANTES DA EQUAÇÃO DE ANTOINE PARA PRESSÃO DE VAPOR 50

TABELA 10- CONFIGURAÇÃO PARA PADRONIZAÇÃO 51

TABELA 11- ESPECIFICAÇÕES DOS MOTORES 53

TABELA 12- ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO BIODIESEL DE METANOL 59

TABELA 13- ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO BIODIESEL DE ETANOL 59

TABELA 14- TESTE TUKEY (NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%) ENTRE OS RENDIMENTOS DE CADA BIODIESEL (METANOL E ETANOL) 61

TABELA 15- ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EFEITOS AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 95% PARA ETANOL 62

TABELA 16- RESULTADOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÃO PARA BIODIESEL ETÍLICO 62

TABELA 17- ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EFEITOS AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 95% PARA METANOL 65

TABELA 18- ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EFEITOS AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 95% PARA METANOL 65

TABELA 19- ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS BIODIESEIS COM DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS 68

TABELA 20- RENDIMENTO DE CADA BIODIESEL AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5% (TESTE TUKEY) 68

TABELA 21- ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS BIODIESEIS COM DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS 70

TABELA 22- TRATAMENTO DOS DADOS DO BTX 71

TABELA 23- TESTES PARA HOMOGENEIDADE DA VARIÂNCIA PARA NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95%, BENZENO. 72

TABELA 24- TESTES PARA HOMOGENEIDADE DA VARIÂNCIA PARA NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95%, TOLUENO. 72

TABELA 25- TESTES PARA HOMOGENEIDADE DA VARIÂNCIA PARA NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95%, P- XILENO. 72

TABELA 26- TESTES DE GRUBBS, BENZENO. 73

TABELA 27- TESTES DE GRUBBS, TOLUENO. 73

TABELA 28- TESTES DE GRUBBS, P- XILENO. 73

TABELA 29- TRATAMENTO DOS DADOS DO GÁS CO. 75

TABELA 30- TRATAMENTO DOS DADOS DO GÁS CO2. 75

TABELA 31- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE CO PARA DIESEL S-10. 77

TABELA 32- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE CO COM TEOR DE 15% 79

TABELA 33- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE CO COM TEOR DE 30% 79

TABELA 34- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE CO2 COM TEOR DE 15% 80

TABELA 35- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE CO2 COM TEOR DE 30% 81

TABELA 36- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE BENZENO COM TEOR DE 15% 83

TABELA 37- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE BENZENO COM TEOR DE 30% 83

TABELA 38- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE TOLUENO COM TEOR DE 15% 84

TABELA 39- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE TOLUENO COM TEOR DE 30%.....85

TABELA 40- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE P-XILENO COM TEOR DE 15%.....86

TABELA 41- MÉDIA (N=3) E COEFICIENTE DE VARIÂNCIA DAS EMISSÕES GASOSAS DE P-XILENO COM TEOR DE 30%.....86

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- REAÇÃO GLOBAL PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA. R REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA.....20

FIGURA 2- TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS COM METANOL EM CATÁLISE HOMOGÊNEA. R 21

FIGURA 3- PERFIL NACIONAL DE MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL – DEZEMBRO 2018. 22

FIGURA 4- REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO 26

FIGURA 5- REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO 26

FIGURA 6- MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO 27

FIGURA 7- MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR BASE 28

FIGURA 8- MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA 28

FIGURA 9- CRESCIMENTO DA PRODUÇÃO ANUAL DE BIODIESEL EM M^3 30

FIGURA 10- FÓRMULA ESTRUTURAL DOS PRINCIPAIS COV'S 35

FIGURA 11- FLUXOGRAMA PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL PELO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 40

FIGURA 12– DESCRIÇÃO VISUAL DAS ETAPAS DE SÍNTESE DE BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO EM ESCALA DE BANCADA, 12(A) E 12(B), RESPECTIVAMENTE. 41

FIGURA 13– REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: BIODIESEL DE SOJA (A), BIODIESEL DE COCO (B), BIODIESEL DE SOJA/COCO (C). 43

FIGURA 14– DECANTAÇÃO (A), PURIFICAÇÃO (LAVAGEM (B) – SECAGEM (C)).....43

FIGURA 15– VISCOSÍMETRO CANNON-FENSKE TUBO CAPILAR Nº100. CONTROLADORA SCHOTT ASV350, BANHO SCHOTT CT 52;.....45

FIGURA 16– MÉTODO DA PICNOMETRIA.....46

FIGURA 17– CROMATOGRAMA INICIAL PARA VERIFICAÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO EXISTENTES NA AMOSTRA DE DIESEL S-10.....47

FIGURA 18– SATURADOR COM FUNÇÃO DE HEADSPACE DINÂMICO. NOS NÚMEROS 1 E 2 TEM A ENTRADA E SAÍDA DO ANALITO E NOS NÚMEROS 3 E 4 ENTRADA E SAÍDA DA ÁGUA, RESPECTIVAMENTE, EM FLUXO ASCENDENTE A 60°C. 48

FIGURA 19- BANCADA PARA PADRONIZAÇÃO DOS ANALITOS 51

FIGURA 20– AS LINHAS DE GÁS QUE ABASTECEM O CROMATÓGRAFO COM: GÁS HÉLIO (1) GÁS DE ARRASTE, HIDROGÊNIO (2) GÁS DE QUEIMA DA CHAMA DO FID, AR COMPRIMIDO PARA AJUDAR NA QUEIMA DO FID (3), MONÓXIDO DE CARBONO (4) E DIÓXIDO DE CARBONO (5). 52

FIGURA 21– BANCADA COMPOSTA POR: 1- COMPUTADOR; 2-MOTOR CICLO DIESEL; 3-MOTOR CICLO OTTO; 4- SISTEMA ELETRÔNICO. 52

FIGURA 22- PAINEL DE CONTROLE COM FUNCIONAMENTO DO MOTOR CICLO DIESEL. 54

FIGURA 23– ADAPTAÇÃO PARA COLETA ANTES DO CATALISADOR. 54

FIGURA 24 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE CAPTAÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO 55

FIGURA 25 - SISTEMA MOTOR-RESERVATÓRIO 56

FIGURA 26– AMOSTRAGEM PASSIVA E MÉTODO DIRETO 57

FIGURA 27– SISTEMA DE INJEÇÃO DAS AMOSTRAS 58

FIGURA 28 - VÁLVULA MICROMÉTRICA 58

FIGURA 29– GRÁFICO DE COLUNA COMPARANDO OS RENDIMENTOS ENTRE OS BIODIESEIS ETÍLICOS E METÍLICOS 60

FIGURA 30– DIAGRAMA DE PARETO PARA EFEITO DAS VARIÁVEIS EM BIODIESEL ETÍLICO. 63

FIGURA 31–DIAGRAMA DE PARETO PARA EFEITO DAS VARIÁVEIS EM BIODIESEL METÍLICO. 67

FIGURA 32– CURVA DE CALIBRAÇÃO, EQUAÇÃO DA RETA DO MÉTODO 74

FIGURA 33– CROMATOGRAMA COM APRESENTAÇÃO DOS TEMPOS DE RETENÇÃO DO O2, CO2 E CO 74

FIGURA 34– EQUAÇÃO DE CALIBRAÇÃO PARA CO E CO2 76

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico possibilitou às empresas a utilização de insumos na síntese de novos produtos. O mercado tornou-se mais competitivo, atraindo desta forma todas as classes sociais, o que por sua vez contribuiu para um aumento do consumo em geral, crescimento na frota de veículos automotores e, por consequência, aumento exponencial da poluição associada às emissões de poluentes atmosféricos, prejudicando ainda mais o meio ambiente.

As emissões dos poluentes são provenientes, especialmente, da queima de derivados de combustíveis fósseis como o óleo diesel e a gasolina e leva a efeitos danosos sobre a saúde, através de doenças pulmonares e cardiovasculares, além do agravamento de doenças existentes. Desta forma, legislações, decretos e inúmeros programas, como o PROCONVE (Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) e o PRONAR (Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar), contribuem com objetivo de conscientizar, fiscalizar e punir, a fim de mitigar a emissão de gases que contribuem diretamente para o agravamento do efeito estufa. Dentre eles, destacam-se o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP), hidrocarbonetos (HC's) e aldeídos (RCHO). Entretanto, os compostos orgânicos voláteis (COV's), com destaque para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno (BTEX) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) não possuem regulamentação que determine uma concentração padrão mínima nas emissões de seus compostos, dificultando o controle.

Com a poluição atmosférica, houve um crescimento significativo no tocante às discussões a respeito de novas formas de energia, estas fontes alternativas vêm para remodelar inúmeras situações que contribuem para o desgaste do meio ambiente. O Brasil apresenta um vasto território e condições naturais favoráveis para a síntese de insumos necessários no avanço na produção e desenvolvimento de biocombustíveis, em especial o biodiesel, favorecendo uma redução na poluição ambiental e proporcionando crescimento econômico-social sustentável com a substituição de combustíveis fósseis que são esgotáveis por matérias-primas derivadas de óleos vegetais como a soja, mamona, coco, algodão e entre outros, de óleos residuais (esgoto e óleo de fritura), além dos derivados de origem animal que podem ser obtidas do sebo bovino, suíno, aves e óleo de peixe. A seleção da matéria prima é regional levando em consideração algumas condições de contorno, por exemplo o clima, ciclo de vida da planta, adaptação

territorial, impacto socioambiental, impacto socioeconômico, produtividade por área, rendimento de óleo, custo e rendimento na produção.

O biodiesel é um biocombustível sintetizado quimicamente atendendo as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e sua classificação está relacionado com o teor, em volume, estabelecido pela legislação vigente, artigo 2º da Lei n° 11.097/2005, determinando obrigatoriedade na comercialização e incorporação na matriz energética do País, iniciado com B2 em 2008 (98% de diesel e 2% biodiesel) e com acréscimo anual em sua proporção, garantiu uma posição de destaque do Brasil em relação aos outros países.

Vale salientar que o biodiesel possui uma definição de combustível menos poluente determinada através de inúmeros ensaios químicos e físicos, avaliando diversas propriedades em comparação a legislação nacional e internacional, dentre uma das análises destacamos a cromatografia gasosa que caracteriza qualitativa e quantitativamente as emissões residuais dos motores de combustão interna, confirmando a atenuação da poluição atmosférica.

1.1 OBJETIVO

1.1.1. GERAL

- Qualificar e quantificar as emissões gasosas dos seguintes COV's: benzeno, tolueno e p-xileno, emitidos por motor de combustão interna movido a biodiesel de óleo vegetal através de cromatografia gasosa.

1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a variação dos parâmetros como a razão molar, tempo e percentual de catalisador através da síntese de biodiesel de soja;
- Sintetizar e caracterizar a composição química de biodieseis a partir de fontes oleaginosas de soja, coco, algodão e misturas;
- Desenvolver um método de análise de BTX (benzeno, tolueno e p-xileno) através de diluição por headspace (HS) dinâmico e cromatografia a gás com detector de ionização de chama;
- Aplicar a metodologia para avaliar as diferenças qualitativas e os teores das emissões dos poluentes BTX, CO e CO_2.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIODIESEL

2.1.1 DEFINIÇÃO DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

O biodiesel é um biocombustível sintetizado a partir de óleo vegetal ou de gordura animal com baixa toxicidade dos resíduos de combustão substituindo gradativamente o diesel em motores de combustão interna. Conforme a lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 regulamentada pelo decreto Nº 5.297 de 6 de dezembro de 2004, define biodiesel como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (ANP, 2016a).

2.1.2 ASPECTOS AMBIENTAIS

O Brasil tem progredido na incorporação de novas tecnologias em sua matriz energética dependente do petróleo, este é uma combinação de hidrocarbonetos que processado sintetiza inúmeros produtos de vasta utilidade, mas produz consideráveis emissões que comprometem a qualidade do ar causando transtornos ao meio ambiente e a sociedade. A emissão gasosa de altas taxas de óxidos ácidos de nitrogênio e enxofre podem reagir quimicamente com água produzindo ácido sulfúrico e ácido nítrico formando a chuva ácida, que pode acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas, insetos não se desenvolvam. Além disso, pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver (CNT, SEST e SENAT, 2012).

Outras emissões a serem discutidas são dos gases de efeito estufa (GEE) que em concentrações adequadas são de extrema importância para manter o aquecimento global, entretanto com o aumento da concentração principalmente de CO_2 a temperatura sofre um acréscimo anual, causando alterações climáticas acarretando no derretimento das geleiras elevando o nível do mar seguindo de catastróficas inundações, prejudicando a produção de alimentos, sem contar as perdas humanas e materiais.

Conforme Vieira et al. (2018), os problemas ambientais de aquecimento global, causado pela emissão de gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis, têm aumentado a atratividade por fontes renováveis de energia. O dióxido de carbono é responsável por cerca de 60% do efeito estufa, deste, o setor de transporte responde por cerca de 20% das emissões

globais de CO_2, cuja permanência na atmosfera é de pelo menos centena de anos, as emissões cresceram a uma média de 1,6% ao ano entre 2008 e 2017 (CARVALHO, 2011; ONU, 2019).

Segundo MCTIC (2018), o mundo está vivendo a transição para uma economia de baixo carbono e isso está gerando uma forte tendência para redução do uso de combustíveis fósseis. Os acordos internacionais como o Acordo de Paris com a participação de 195 países em dezembro de 2015, tem contribuição significativa para alteração do cenário atual, como cita IBP (2017) que o objetivo principal do acordo é limitar o aumento de temperatura neste século a patamares significativamente inferiores a 2°C em relação aos níveis pré-industriais, e empenhar esforços para limitar esse aumento a 1,5°C. Neste sentido, a produção de biodiesel pode contribuir para uma redução significativa de emissões dos GEE, estima-se que, quando produzido a partir de óleo de soja, reduz em mais de 70% (PETERSON e APROBIO, 2015).

A Tabela 1 apresenta para um período de 2005 a 2011 o consumo de biodiesel em torno de 8,26 bilhões de litros com emissões de 7,12 milhões de toneladas de CO_2. Porém, para um consumo aproximado de diesel, em torno de 7,80 GL as emissões aproximam de 24 Mt CO_2, uma diferença de 16 milhões de toneladas de CO_2 se o consumo fosse de biocombustíveis (GAZZONI, 2014).

Tabela 1 - Consumo equivalente de diesel, emissões de biodiesel e emissões evitadas (2005-2011).

Fator	Total
Consumo de biodiesel	8,26 GL
Emissões de biodiesel	7,12 Mt CO_2
Consumo equivalente de diesel	7,80 GL
Emissões equivalente de diesel	23,65 Mt CO_2
Emissões evitadas por uso de biodiesel	16,53 Mt CO_2

Fonte: Adaptado de GAZZONI (2014); GL (bilhões de litros), Mt (milhões de litros).

2.1.3 ASPECTOS TÉCNICOS

O óleo vegetal possui algumas propriedades que o torna deficiente quanto ao uso *in natura*. Segundo Moreira (2016), a presença de glicerina nas moléculas exige de necessidade de adaptação desses óleos para que não ocorra problemas como a carbonização excessiva promovendo desvantagem comparado ao diesel, dentre podemos citar: alto peso molecular e viscosidade, o que acarreta em baixa volatilidade, combustão incompleta com depósitos de

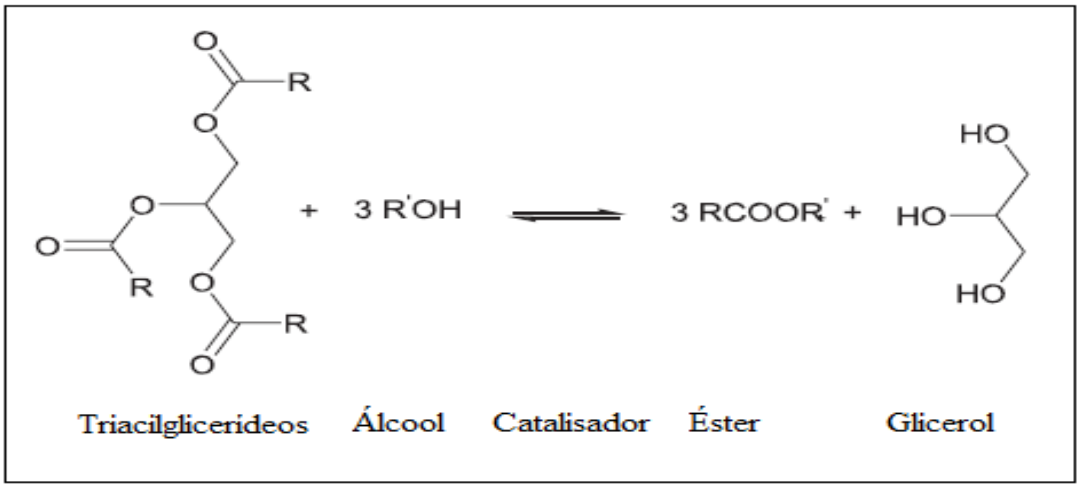
resíduos no motor, prejudicando o funcionamento e diminuindo a vida útil dos seus componentes internos.

Uma forma de transformar a viscosidade do óleo vegetal próxima a do diesel se dá através do pré-aquecimento, visto que não existem muitos motores que possuem esta característica, um outro método bastante utilizado para diminuir a viscosidade é através da reação de transesterificação (SCHLOSSER, MACHADO e CAMARGO, 2007).

2.1.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é uma das principais rotas para produção do biodiesel, por meio desse processo, os triacilglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina (ANP, 2019).

A Figura 1 denota a reação global reversível reagindo com excesso de álcool para aumento do rendimento, razão molar dos reagentes (1:3), deslocando o equilíbrio para a direita no sentido de formação dos produtos. O catalisador, em geral, básico, reage formando um composto (alcóxido) que irá quebrar as moléculas sintetizando os produtos.



Fonte: Adaptado de MARQUES et al. (2010).

Figura 1- Reação global para obtenção de biodiesel por processo de transesterificação de triacilglicerídeos via catálise homogênea. R representa grupamentos alquila.

O processo pode ser descrito por três reações consecutivas com a quebra da molécula de triacilglicerídeo (TAG) gerando monoésteres de álcool (biodiesel) que possui baixo peso molecular, próximo do diesel. A Figura 2, demostra a formação de produtos intermediários, diglicerídeo e monoglicerídeo, a finalizar o glicerol como coproduto final.

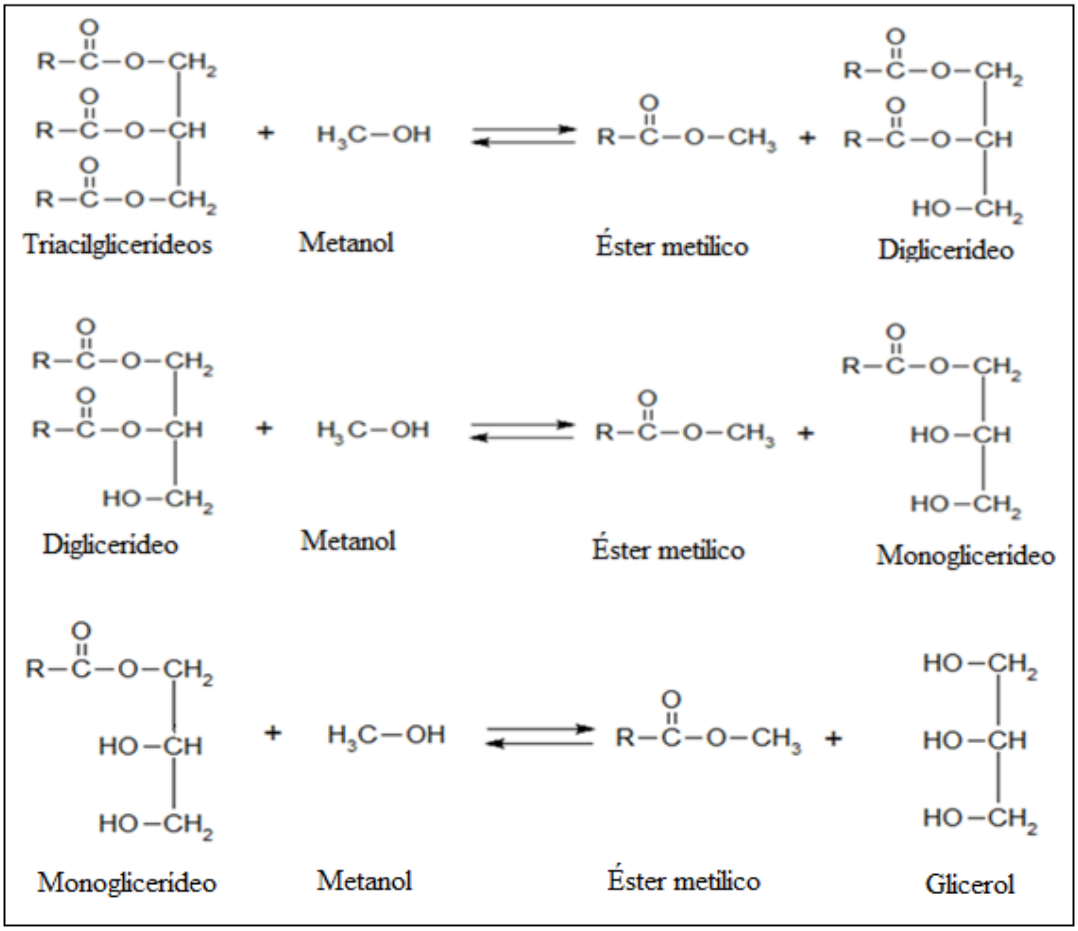


Figura 2- Transesterificação de triacilglicerídeos com metanol em catálise homogênea. R representam grupamentos alquila

Para atender os requisitos mínimos de qualidade da legislação vigente e obter um bom rendimento reacional, algumas variáveis atribuem considerável influência, dentre podemos destacar: biomassa, álcool e catalisador.

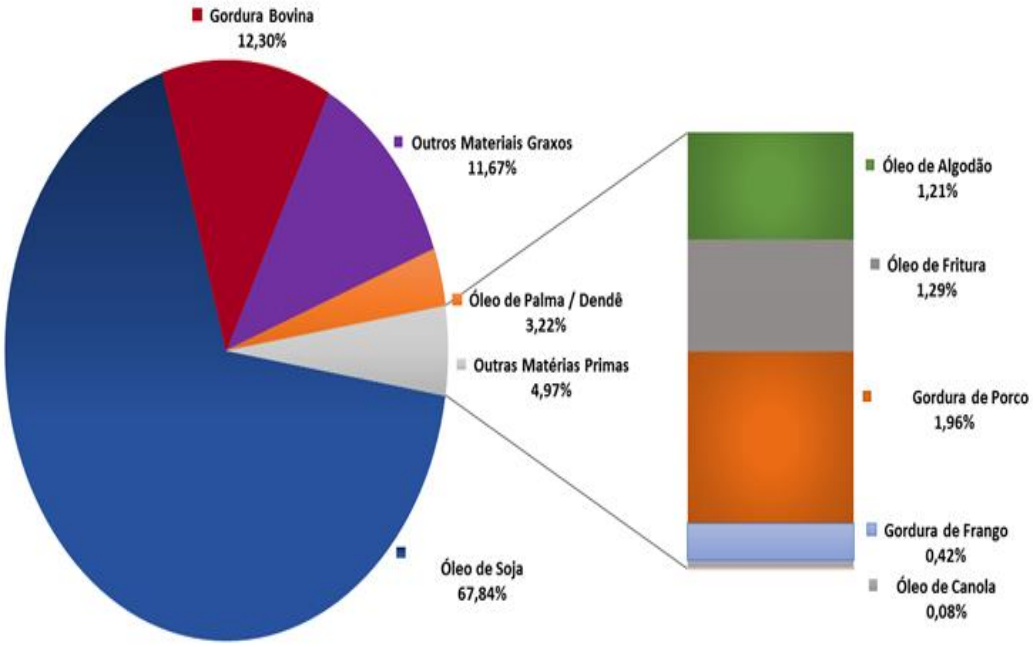
2.1.5 BIOMASSA

A diversidade de matérias-primas é um fator importante e determinante. Conforme Lima (2018), o Brasil possui uma grande variedade de sementes e frutos oleaginosos que podem ser cultivados em diferentes regiões do país, sendo assim, há a possibilidade de utilizar vários tipos de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (LOURENÇO et al., 2016).

A Figura 3 demonstra que o óleo de soja é o mais utilizado seguido da gordura bovina. A soja é a oleaginosa mais utilizada para produção de biodiesel no Brasil, na ordem de quatro

vezes mais que a gordura bovina em segundo lugar, mostrando certa dependência do Brasil na produção de biodiesel (ALMEIDA et al., 2011).

A oleaginosa tem sua cadeia produtiva bem estruturada no país, com tecnologias de produção definidas e modernas além de uma ampla rede de pesquisa agrícola. É uma cultura adaptada a todo o território nacional, com igual eficiência de cultivo, sendo seu ciclo de produção curto, de 4 a 5 meses (OLIVEIRA et al., 2018).



Fonte: ANP, conforme Resolução ANP nº 17 (2004) e Resolução ANP nº 734 (2018)

Figura 3- Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel – dezembro 2018.

A relação de alguns resíduos e sua disposição no meio ambiente, por exemplo, o óleo de fritura usado, alterou a utilização de algumas oleaginosas de destaque no cenário da síntese de biodiesel, o algodão até o ano de 2016, foi a terceira matéria-prima mais importante para a produção de biodiesel no Brasil, chegou a contribuir 5% da produção nacional em 2012. Desde então, sua utilização vem decaindo e, em 2017, passou a ocupar a quarta posição (CARVALHO, 2018).

Muitos fatores influenciam na viabilidade econômica do cultivo das oleaginosas e estes são determinantes para a seleção do insumo na produção do biocombustível. Para Ramos et al. (2017), a quantidade de óleo possível de ser extraída é o fator determinante para a viabilidade da matéria-prima, as que armazenam maiores quantidade de óleo são preferidas na indústria do

biodiesel, uma vez que o seu emprego pode reduzir o custo de produção. Segundo Quessada et al. (2010), o coco possui como conteúdo de óleo na polpa em torno de 70%, sendo um fator positivo comparado a outros insumos, incentivando o plantio e direcionando a matéria prima para a síntese de biodiesel, entretanto o óleo de soja é uma das plantas que possui o maior avanço tecnológico existente no país, possuindo maior influência na produção do biodiesel, conforme a Tabela 2.

Tabela 2– Comparação na porcentagem de óleo em materiais oleaginosos

Material oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
Coco	55-60
Soja	12-20
Algodão	15

Fonte: Adaptada de BRASIL (2005); SILVA e FREITAS (2008); LOURENÇO et al. (2016).

A produção de biodiesel possui um custo mais elevado que o processamento do petróleo a diesel, podendo influenciar no consumo final, afetando a produção. Vieira et al. (2018), afirma que o valor comercial relativo ao valor agregado de alguns tipos de óleo, podendo impactar nos preços finais do processo, na maior disponibilidade e menor custo da matéria-prima, na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de cunho não alimentar e de baixo custo de produção.

Vale destacar que fatores relacionados as características químicas do óleo influenciam na síntese do biocombustível, tanto no rendimento quanto na qualidade do produto. Segundo Lima et al. (2010), os óleos de diferentes fontes oleaginosas têm composições características em ácidos graxos, se considerados o tamanho das cadeias alifáticas, o número de ligações insaturadas, ou ramificações com outros grupos químicos funcionais.

Um ponto que pode ser destacado como negativo é o aumento do teor de ácidos graxos saturados, ligações simples entre os carbonos, apresentando baixa reatividade química como exposto por Ramos et al. (2011), que estes tendem a apresentar problemas de solidificação em temperaturas de 25 °C e as quedas bruscas de temperatura são responsáveis pelo aumento da viscosidade de ésteres saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção.

A Tabela 3 demostra a composição química de ácidos graxos de alguns óleos vegetais, dentre o óleo de soja possui destaque ao ácido linoléico, insaturado, que devido ao número de insaturações são facilmente oxidados aumentando a velocidade da reação. Entretanto, esta

propriedade a facilidade de oxidação é transferida para os ésteres metílicos e etílicos do biocombustível causando um aumento da sua viscosidade pela ocorrência de reação de polimerização envolvendo as duplas ligações, que em estágios mais avançados, podem levar a formação de materiais insolúveis, tais como goma e sedimentos que podem entupir os filtros de combustível, além da elevação da acidez que pode ocasionar a corrosão de componentes do sistema de injeção de combustível (SILVA, 2011).

Para Reis et al. (2015), em torno de 88,3% dos ácidos graxos que compõem o óleo são saturados, destes, vale destaque para ácido láurico que apresenta valor de 40-55% de concentração, porém, devido as saturações entre os carbonos o mesmo possui elevada resistência a oxidação, dificultando na reação, produzindo um biodiesel, mais estável. Já o algodão chega a conter 10% menos cadeias do tipo poli-saturadas, o que pode influenciar positivamente na estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que, a oxidação se dá preferencialmente em ligações C-H (BRAUN, 2017).

Tabela 3- Composição química em ácidos graxos dos óleos vegetais

Ácidos Graxos dos Óleos Vegetais			**Valores de Referência (%) Óleo vegetal**		
Estrutua	Saturados	Insaturados	Soja	Algodão	Coco Palmiste
C 12:0	Láurico	-	≤0,1	≤0,2	40-55
C 14:0	Mirístico	-	≤0,2	0,6-1,0	14-18
C 16:0	Palmítico	-	9,7–13,3	21,4–26,4	6,5–10,3
C 16:1	-	Palmitoléico	≤0,2	≤1,2	-
C 17:0	Heptadecanóico	-	-	-	-
C 18:0	Esteárico	-	3,0–5,4	2,1–3,3	1,3–3,0
C 18:1	-	Oléico	17,7– 28,5	14,7– 21,7	12,0–21,0
C 18:2	-	Linoléico	49,8– 57,1	46,7–58,3	1-3,5
C 18:3	-	Linolênico	5,5–9,5	≤0,4	≤0,7
C 20:0	Araquídico	-	0,1–0,6	0,2-0,5	≤0,3
C 20:1	-	Gadolêico	≤0,3	≤0,1	≤0,5
C 22:0	Behênico	-	0,3–0,7	≤0,6	-
C 22:1	-	Erúcico	≤0,3	≤0,3	-
C 24:0	Lignocérico	-	≤0,4	≤0,1	-

Fonte: Adaptada de AOCS (2006)

2.1.6 ÁLCOOL

Dentre os álcoois mais utilizados, o metanol é destaque e apesar de sua elevada toxicidade, possui baixo valor de mercado, tornando o Brasil um grande importador deste insumo para a produção de biodiesel. Para Oliveira et al. (2017) sua principal vantagem é a cadeia curta que facilita a reação, além da retirada da glicerina do produto ser mais eficiente por apresentar duas fases após o período de decantação, outro fator importante é o baixo custo energético por reagir em baixas temperaturas, reduzindo economicamente a produção, além de sua eficiente recuperação por destilação, devido a baixa temperatura de ebulição. O etanol é outro álcool com grande importância no processo de síntese do biodiesel, entretanto, por possui carbono a mais na molécula torna os ésteres miscíveis na glicerina, dificultando o processo de purificação, além de possuir menor reatividade, sendo que, para se conseguir rendimentos para produção de biodiesel similares ao da rota metílica é necessário o uso em maior excesso de, utilizando grandes razões molares, além de maiores tempos de reação e maiores temperaturas (QUINTELLA et al., 2009).

Porém, deve ser destacado que para o Brasil a vantagem do etanol está relacionada ao processo implantado desde projeto Proálcool e a facilidade no plantio e colheita da biomassa essencial para síntese do produto, a cana-de-açúcar.

2.1.7 CATÁLISE

Conforme Marzzoco e Torres (1999) define os catalisadores como substâncias que aceleram a velocidade de uma reação, sem alterar a proporção entre reagentes e produtos encontrada no final da reação e sem serem efetivamente consumidos durante o processo. A catálise para a síntese do biodiesel pode ser: homogênea, heterogênea ou enzimática.

A catálise é dita homogênea quando ambos os compostos da reação encontram-se na mesma fase, podendo ser básica ou ácida de baixo peso molecular e complexos de metais de transição utilizados em solução. Os catalisadores básicos são os mais comuns no processo de transesterificação, principalmente o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), entretanto um dos problemas é a presença de água, desta forma o álcool deve ser livre de umidade para inibir reação secundária de saponificação, exemplificada na Figura 4, prejudicando o processo de purificação do biodiesel diminuindo o rendimento (BERNARDO-GUSMÃO, PERGHER e SANTOS, 2017).

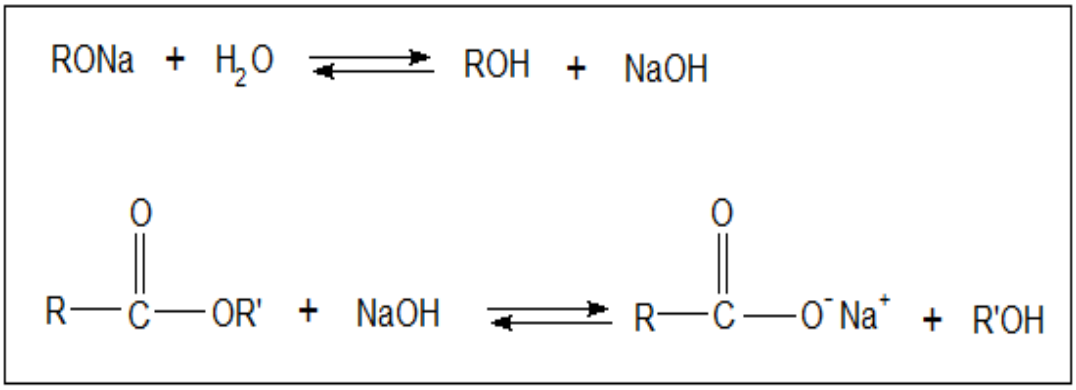


Figura 4- Reação de saponificação

De acordo com a Figura 5, Meneghetti, Meneghetti e Brito (2013) cita que a utilização de catalisadores básicos de Brönsted, como os hidróxidos e metóxidos, requer o emprego de matérias-primas puras, pois se essas possuírem grande teor de ácidos graxos livres (AGL's), esses reagem com o catalisador, levando à formação de sabões.

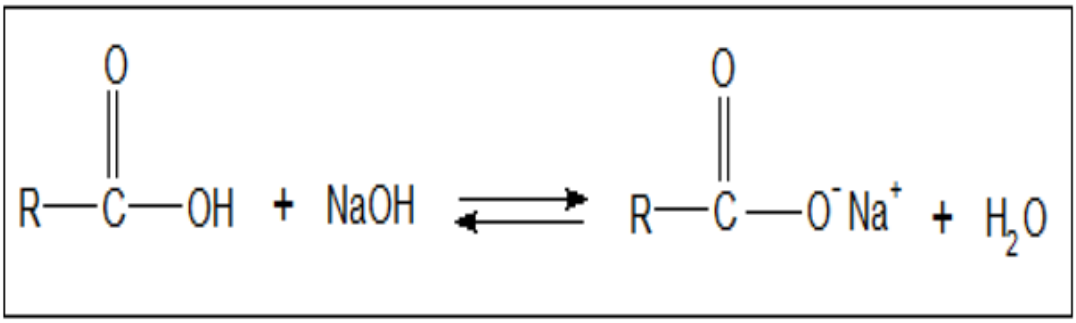
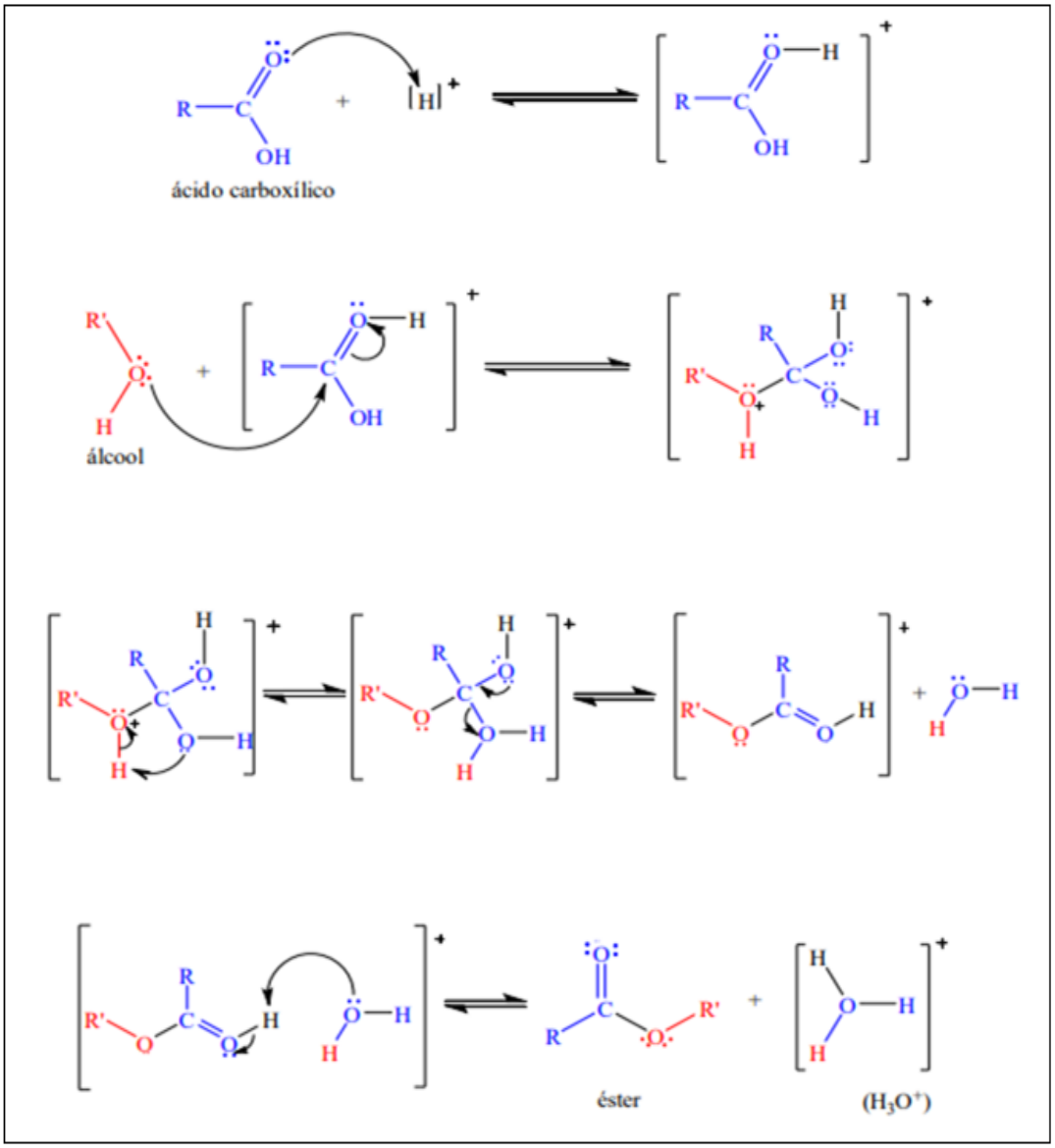


Figura 5- Reação de saponificação

Segundo Rinaldi et al. (2007), um outro problema é a água reagir direto com a molécula de triacilglicerídeo através de hidrólise básica aumentando o teor de AGL que em meio básico, principalmente em altas temperaturas, ocorrerá formação de sabão e água. Estas reações paralelas dificultam o processamento a biodiesel, deixando claro que a escolha do óleo vegetal ou da gordura animal é um fator determinante na qualidade do produto.

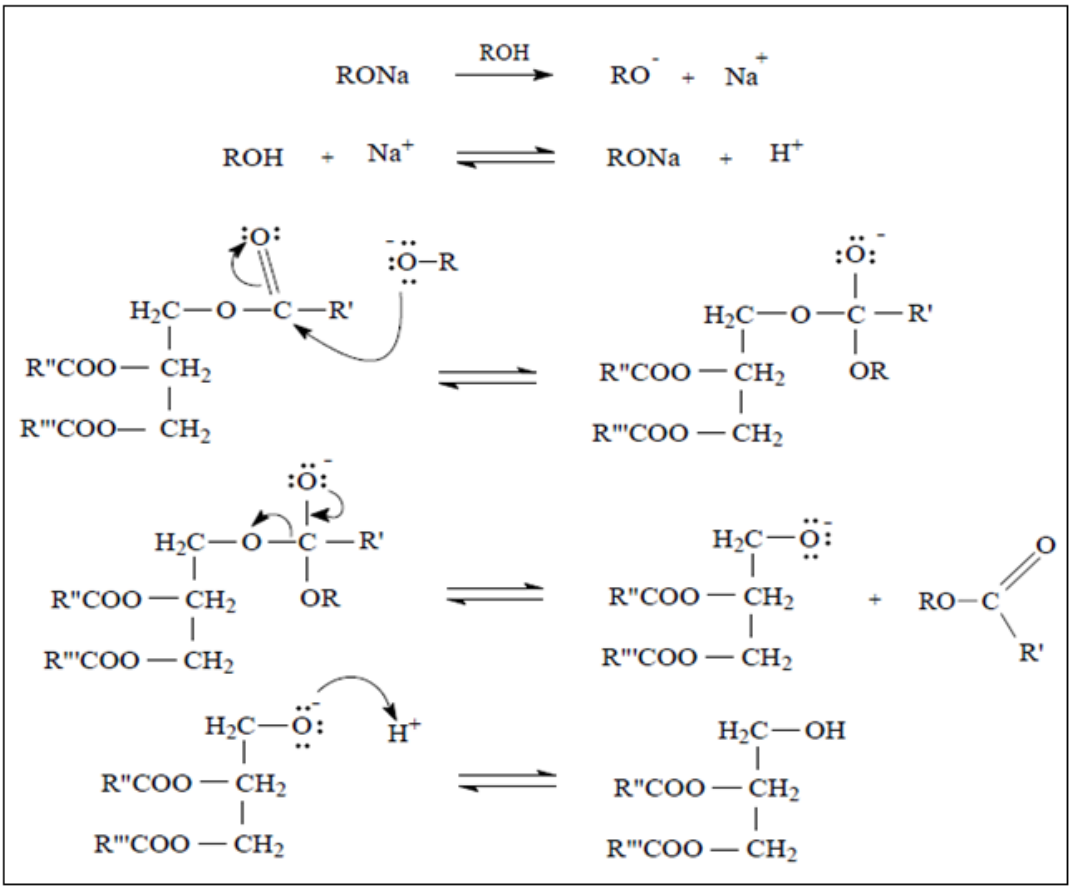
Desta forma, Vieira et al. (2018) afirmam que, matérias-primas contendo acidez maior que 0,5% de AGL e umidade maior que 0,25% não são adequadas para a reação de transesterificação tradicional, assim uma forma de melhoramento do processo é a esterificação ácida, realizando um pré-tratamento, diminuindo a concentração de AGL. A Figura 6 descreve o mecanismo de esterificação ácida com formação do carbocátion seguinda da síntese de composto tetraédrico e posterior eliminação da água e formação de éster.



Fonte: MACHADO (2013)

Figura 6- Mecanismo da reação de esterificação

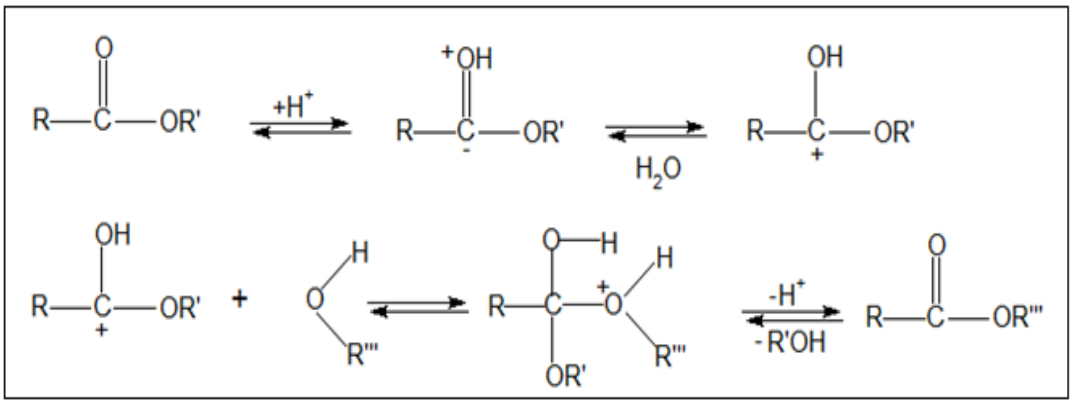
Em matérias-primas ideais, com elevada pureza, o processo convencional de transesterificação dos TAG's é iniciado através de uma reação com alcóxido formado pela interação entre o álcool e a base forte. A Figura 7 representa o mecanismo da reação e a participação do catalisador no processo.



Fonte: VALLE (2009)

Figura 7- Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base

Na catálise ácida são usados os ácidos de Brönsted como catalisadores, ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), por uma reação de transesterificação ácida, Figura 8. É um processo que para ter um rendimento considerável, demanda de altas temperaturas e grandes tempos de reações, sendo inviável industrialmente.



Fonte: Adaptado de NUNES (2018)

Figura 8- Mecanismo da reação de transesterificação ácida

Na catálise heterogênea o catalisador se encontra em uma fase distinta em que ocorrerá a reação, nestes as reações químicas ocorrem na superfície do catalisador, como por exemplo o óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e entre outros. É um processo sustentável, pois reduz a quantidade de rejeitos quando comparado aos catalisadores homogêneos, para isso facilita a reciclagem dos catalisadores sólidos, preserva a atividade química e facilita a purificação dos monoésteres (ROCHA et al., 2018).

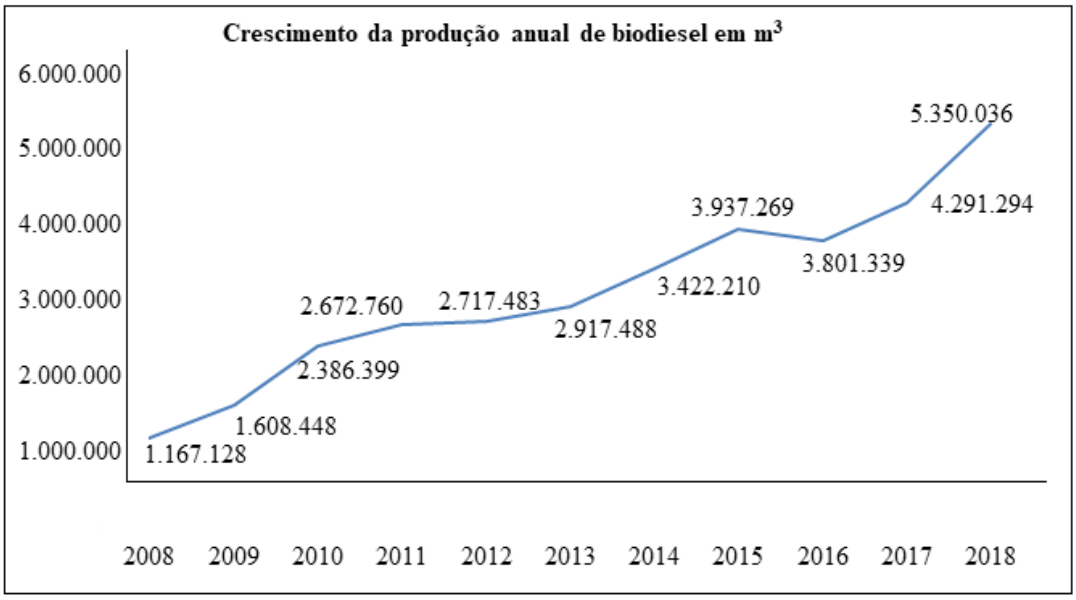
A catálise enzimática que desenvolve sem saponificação (catálise básica), sem problemas de baixa taxa de reação (catálise ácida), conforme Alves (2012) a utilização de enzimas na produção de biodiesel tem como vantagens a inexistência de rejeitos aquosos alcalinos, menor produção de contaminantes, maior seletividade, bons rendimentos, reutilização em outras reações, além de melhorar a estabilidade e a atividade desta enzima.

2.1.8 EVOLUÇÃO DA POLÍTICA DE BIODIESEL NO BRASIL

O biodiesel comercial é uma mistura diesel/biodiesel-BX, em que X é o teor em volume do biocombustível, este teve caráter experimental em 2004 e a Lei n° 11.097/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, em 2008, o combustível passou a ser comercializado obrigatoriamente na proporção de 2%, a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014 dispõem de percentuais na adição de diesel no biodiesel sendo alterada pela Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, para aumento de 8, 9 e 10% em volume a cada ano, autorizando até uma adição de 15%. A lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017 incentiva a produção de biodiesel a partir da Política Nacional de Biocombustíveis, o RenovaBio.

2.1.9 USO DO BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO

O incremento de políticas públicas através de órgãos responsáveis pelo meio ambiente, a formulação de Leis e programas referentes a produção de biodiesel, promoveu o Brasil a um cenário de destaque entre os maiores produtores do Mundo. A Figura 9 apresenta a produção de B100 em m^3 dos últimos 10 anos, com um elevado crescimento a partir do ano de 2008 com aproximadamente 1.167.128 m^3 para 2018 em torno de 5.350.036 m^3/ano.



Fonte: Elaboração própria por meio dos dados da ANP (2019).

Figura 9– Crescimento da produção anual de biodiesel em m³

A crescente produção de biodiesel está atrelado a demanda pelo consumo de combustível devido ao aumento do teor anual da mistura BX e do aumento da frota de veículos, este nos últimos 9 anos passou de 59.705.311 para 101.050.113, deste total, veículos a diesel com destaque para os caminhões e ônibus tiveram um aumento de 938.755 veículos.

Este cenário de crescimento ocorreu em todo o Mundo, conforme Fernandes et al. (2015), nos Estados Unidos, foi registrado um aumento de um terço ao longo do ano de 2013, o que corresponde aproximadamente a 5,1 bilhões de litros biodiesel, colocando aquele país como maior produtor mundial, seguido da Alemanha e do Brasil, que aumentaram em 16%. Entretanto, devido à forte política de incentivo à produção e as condições favoráveis ao cultivo da matéria-prima o Brasil no ano de 2015 tornou-se o segundo maior produtor de biodiesel.

A tendência é o fortalecimento e crescimento das fontes renováveis de energia, principalmente no âmbito do transporte, estimulando o aumento da produção. O número total de países com políticas para energias renováveis aumentou novamente em 2015. No final de 2015, pelo menos 173 países tinham metas para energias renováveis e estima-se que 146 países tinham políticas de apoio a energias renováveis (REN21, 2016). Para esta expectativa e crescimento de energias renováveis, tem como grande contribuição os investimentos em insumos e no corpo técnico-científico, buscando melhores condições de processo, realizando inúmeros ensaios laboratoriais com base em planejamentos experimentais, a fim de reduzir custos e melhorar as condições de comercialização do produto.

2.1.10 PLANEJAMENTO FATORIAL

O método de planejamento fatorial é uma estratégia analítica com a função de selecionar as variáveis mais relevantes em um determinado processo, geralmente utilizadas em estudos que abrangem muitas variáveis, sendo uma ferramenta essencial para otimização em diversas áreas de pesquisa, principalmente na química, em engenharia química, engenharia de alimentos e biotecnologia. Os delineamentos experimentais mais utilizados no Brasil são os fatoriais e os compósitos centrais (SILVA et al., 2008; CAMARGO, MOREIRA e VACCARO, 2009; VICENTINI et al., 2011). Para CUNICO et al. (2008), o planejamento fatorial é o mais adequado para estudar os efeitos de duas ou mais variáveis influentes e, em cada ensaio, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas e a observação dos efeitos das variáveis e interações entre elas é extremamente importante para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema. À medida que o número de fatores (variáveis) aumenta, fica mais difícil fazer várias observações em todas as combinações de níveis possíveis, grandes o suficiente para permitir inferência estatística (PEREIRA-FILHO, POPPI e ARRUDA, 2002; SILVA e SANT ‘ANNA, 2007).

Conforme Pereira e Pereira-Filho (2018), existem muitas vantagens e aplicações dos sistemas de planejamento fatorial, por exemplo: (1) avaliar simultaneamente o efeito de muitas variáveis, com base em um pequeno número de experimentos; (2) economia de recursos financeiros; (3) obtenção de resultados com maior confiabilidade química e estatística; (4) possibilidade de obter um modelo matemático que permita fazer previsões em condições que não foram testadas (CUNICO et al., 2008).

Segundo Ruschel et al. (2016), a literatura apresenta, entre inúmeras aplicações, a utilização do planejamento experimental como forma eficiente de avaliar e aprimorar os métodos de síntese de biodiesel, buscando maximizar rendimentos através da otimização de modelos multivariados de condições experimentais, permitindo o estudo de diversas variáveis simultaneamente com o auxílio de métodos estatísticos, matemáticos e computacionais para extrair o máximo de informação possível (LIMA et al., 2017).

2.2 GASES DE COMBUSTÃO

2.2.1 EMISSÕES AUTOMOTIVAS

O aumento da circulação de veículos e das atividades industriais são fatores determinantes para poluição atmosférica. Conforme Guimarães (2016), as fontes antrópicas formadas a partir da queima de combustíveis fósseis, tais como carvão e petróleo, exaustão automotiva, constitui a maior fonte de poluição do ar nas grandes cidades. Assim, a Tabela 4 apresenta a composição gasosa do ar não poluído, qualquer variação na intensidade de um dos compostos pode ser considerada perigosa afetando tanto a saúde da população quanto ao meio ambiente.

Tabela 4- Composição gasosa do ar fresco não poluído

Constituinte	Fórmula molecular	Concentração (ppmv)	(%)
Nitrogênio	N_2	780.900	78,09
Oxigênio	O_2	209.400	20,94
Argônio	Ar	9.300	0,93
Dióxido de carbono	CO_2	365	0,04
Neônio	Ne	18,2	-
Hélio	He	5,2	-
Metano	CH_4	2	-
Kriptônio	Kr	1,2	-
Hidrogênio	H_2	0,5	-
Óxido nitroso	N_2O	0,5	-
Monóxido de carbono	CO	0,1	-
Ozônio	O_3	0,02	-
Dióxido de enxofre	SO_2	0,001	-
Dióxido de nitrogênio	NO_2	0,001	-

Fonte: GUIMARÃES (2016)

Na reação completa os produtos formados são basicamente dióxido de carbono, vapores de água e nitrogênio. Conforme Brunetti (2012), na reação real os produtos citados constituem cerca de 98% dos gases de escape, sendo 1% formado de O_2, H_2 e gases inertes e aproximadamente 1% de gases nocivos. Os principais poluentes atmosféricos emitidos por motores a combustão interna são CO_2, CO, NO_x, SO_2, MP e HC (UEDA e TOMAZ, 2011). A

combustão é um processo complexo que depende da composição do combustível, de geometria da câmara de combustão, condições de temperatura e pressão na admissão, entre outros fatores (NUNES, 2017). A melhor relação entre ar e combustível proporciona uma queima mais eficiente dentro da câmara de combustão, dando maior eficiência ao motor e resultando em menor emissão de poluentes (ESCUCIATTO, DZIEDZIC e VASCONCELOS, 2016).

2.2.2. IMPACTO AMBIENTAIS

A poluição atmosférica é um dos principais agravantes no processo de impacto ambiental, aliado com o desenvolvimento e as tecnologias diversas, muitos processos industriais, ou combustão pelos veículos ou até mesmo os lixões, possuem uma alta na geração de poluentes na atmosfera (CAMPOS e COSTA, 2017).

Conforme Conama (1990), poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar poluído. Os poluentes atmosféricos provenientes do intenso tráfego de veículos são lançados numa altura próxima à zona de respiração e podem ser inalados antes mesmo que se complete a sua diluição (CETESB, 2016).

Além de provocarem efeitos na saúde da população, os problemas causados pela poluição do ar também geram impactos negativos no que se refere à perspectiva econômica e social, como, maiores gastos nos sistemas de saúde, incerteza da população carente diante do governo e afastamento de trabalhadores por problemas respiratórios (DAPPER, SPOHR e ZANINI, 2016). Esse crescimento resulta na necessidade de implementação de infraestruturas para locomoção (vias urbanas, rodovias, viadutos etc.) e estruturas ligadas diretamente à saúde da população (hospitais e centros de saúde) (RIBAS et al., 2016).

2.2.3. TOXICIDADE DAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO INTERNA

A poluição atmosférica é responsável por cerca de 3,3 milhões de mortes prematuras relacionadas a doenças pulmonares obstrutivas, cânceres de pulmão, doenças isquêmicas do coração, ataques agudos das vias aéreas inferiores e doenças cerebrovasculares (BURNETT et al., 2014; LELIEVELD et al., 2015; GURGATZ et al.,2017).

Os automóveis são responsáveis pelo maior volume das emissões de gases tóxicos na atmosfera, desta forma os centros urbanos apresentam um elevado volume poluentes que causam efeitos danosos no organismo, desde crises alérgicas a problemas cardiorrespiratórios, prejudicando a qualidade de vida da população (SILVA, SOUZA e PEREIRA, 2015; JÚNIOR

e SOUZA, 2018). A Tabela 5 mostra os poluentes e seus principais efeitos que causam no organismo.

Tabela 5– Poluentes e principais efeitos no organismo

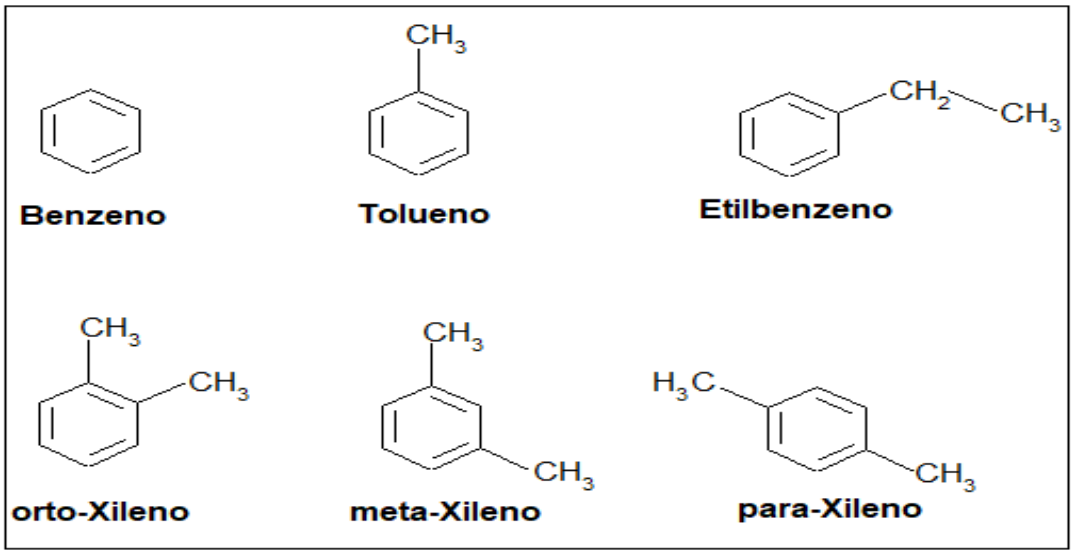
Poluentes	Fórmula Química	Fontes Antropogênicas	Efeito
Monóxido de Carbono	CO	Queima incompleta de combustíveis fosseis e de biomassa.	Diminuição da percepção visual, da capacidade de trabalho e do desempenho de tarefas complexas.
Dióxido de Enxofre	SO_2	Combustão de Carvão e derivados de petróleo.	Aumento das infecções respiratórias e decréscimo da função pulmonar.
Óxido de Nitrogênio	NO_x	Combustão de combustíveis em altas temperaturas contendo nitrogênio.	Decréscimo da capacidade para exercício.
Material Particulado	MP	Queima incompleta de combustível fósseis e de biomassa, presença de enxofre no combustível formando sulfatos.	Aumento das infecções respiratórias e decréscimo da função pulmonar.
Hidrocarbonetos	HC’s	Emissões evaporativas de combustíveis.	-
Ozônio Troposférico	O_3	Poluentes secundários formado pela oxidação fotoquímica de NOx e HC’s na atmosfera.	Decréscimo da função pulmonar.

Fonte: Adaptado de CAMPOS e COSTA (2017).

2.2.4. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

São denominados compostos orgânicos voláteis (COV's) as substâncias orgânicas cuja pressão de vapor a uma temperatura de 20 °C é menor que 101,3 KPa, as quais possuem maior capacidade de evaporar em condições normais e em concentrações no ar, em excesso, podem trazer sérios prejuízos à saúde humana e detrimento ao meio ambiente sendo reconhecidos por serem um dos maiores responsáveis pela poluição atmosférica, tanto por sua natureza tóxica quanto por serem os precursores por formação de oxidantes como ozônio toposférico a partir do ozônio estratosférico, contribuindo para aquecimento global, nitrato peroxiacetilo e do smog fotoquímico (ALVIM et al., 2011; MACHADO et al., 2015; MERTEN, SILVA e SPOSTO, 2017; SILVA et al., 2016; MORAIS et al., 2019).

Estes compostos são encontrados na eliminação de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis, sendo os principais: benzeno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), etilbenzeno (C_8H_{10}) e os isômeros de xileno (C_8H_{10}), caracterizando a sigla BTEX, conforme apresenta sua fórmula estrutural na Figura 10 (MACHADO et al., 2015).



Fonte: INMETRO (2012).

Figura 10– Fórmula estrutural dos principais COV's

O benzeno é um composto volátil, incolor, com densidade de 0,87 g cm^{-3} e inflamável, com ponto de ebulição 80,1 °C. É formado em processos naturais, como: emissões gasosas de vulcões e incêndios florestais e antropogênicos, através de atividades industriais (CETESB, 2016).

Em altas concentrações é uma substância bastante irritante para as mucosas (olhos, nariz, boca etc.) e, quando aspirado, pode provocar edema (inflamação aguda) pulmonar e hemorragia nas áreas de contato (FUNDACENTRO, 2012).

De acordo com Amaral et al. (2017), as características do benzeno se destacam dentre os compostos devido ao seu potencial carcinogênico e de síndrome mielodisplásica, este composto possui menor reatividade, maior estabilidade na atmosfera, sendo um agente mutagênico fraco, o que torna a ter maior tempo de vida no ambiente, é considerado o mais tóxico dentre os hidrocarbonetos (INMETRO, 2012; MACHADO et al., 2015; PICELI e LISBOA, 2018). Em relação à toxicidade do benzeno, ainda permanecem lacunas, especialmente quanto aos mecanismos de ação tóxica e algumas de suas vias de biotransformação que levam ao desenvolvimento das alterações hematológicas e câncer, assim é importante que o Brasil monitores ambientes e melhore a legislação quanto as concentrações deste componente (MENDES et al., 2017).

O tolueno é um líquido volátil, incolor e inflamável, com densidade 0,86 g cm^{-3} e ponto de ebulição 111 °C. As principais fontes de emissão de tolueno para o ambiente são os combustíveis fósseis (CETESB, 2016). Também chamado de metil-benzeno, é um composto altamente inflamável e possui caráter nocivo por se tratar de uma substância inflamável e em caso de inalação deste composto pode causar sintomas como irritação no trato respiratório superior e nos olhos, dor de garganta, tontura, dor de cabeça e dificuldade em dormir.

O etilbenzeno é um líquido incolor, não mutagênico, volátil, com densidade de 0,867 g cm^{-3} e ponto de ebulição 136 ºC, com odor semelhante ao da gasolina. Exposição aguda resulta em efeitos respiratórios bem como irritação dos olhos e garganta e efeitos neurológicos como vertigem. A exposição humana ocorre geralmente por inalação, a absorção pela pele ocorre em pequena escala (INMETRO, 2012; CETESB, 2016). O etilbenzeno é rotulado como possivelmente carcinogênico aos humanos, diferentemente do tolueno e do xileno. Os isômeros de xileno e o etilbenzeno são as espécies mais reativas (PICELI e LISBOA, 2018).

O xileno é um conjunto de três isômeros orto-xileno, meta-xileno e para-xileno que diferem em função da posição relativa dos grupos metila. O isômero predominantemente encontrado no xileno comercial é o meta-xileno, na ordem de 40% a 65%, com orto e para-xileno presentes em até 20% (INMETRO, 2012). A inalação por exposição provoca irritação à pele, irritação ocular grave, nas vias respiratórias, pode ser fatal se ingerido e penetra nas vias respiratórias (PETROBRÁS, 2019).

Estes compostos não possuem uma legislação que quantifique um valor padrão para minimizar as emissões, salvo quando são relacionados à área ocupacional, assim a Tabela 6 apresenta os valores máximos permitidos em normas nacionais e internacionais.

Tabela 6- Diferenças entre alguns limites de exposição ocupacionais, média ponderada para 8 horas diárias de exposição entre algumas instituições e países.

			Componentes (ppm)/8 horas/dia			
Norma	**Referência**	**Limite**	**Benzeno**	**Tolueno**	**Etil benzeno**	**Xileno**
OSHA	Occupational Safety and Health Standards	PEL	1,0	100	100	100
MTE - NR 15	Ministério do Trabalho e Emprego	VRT	1,0 2,5 (empresas siderúrgicas)	78	78	78
ACGHI	Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais	TLV - TWA	0,5	20	20	100
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health	TWA REL	0,1	100	100	100

Fonte: Adaptado de FUNDACENTRO (2014); MTE (2018); BRASKEM (2017); OSHA (2014); PICELI e LISBOA (2018). PEL (limites permitidos de exposição), VRT (Valor de Referência Tecnológico), TLV-TWA (Limite de Exposição – Média Ponderada pelo Tempo), REL (limite de exposição recomendado).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 BIODIESEL E O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O trabalho foi dividido em quatro fases, a primeira se deu com a produção em escala de bancada, no laboratório de Química Geral do Centro Universitário Anhanguera de Niterói, com intuíto de determinar quais variáveis têm maior influência na produção de biodiesel, assim pôde-se determinar um padrão para a conversão utilizando outras fontes oleaginosas. Os insumos necessários para a produção de biodiesel foram metanol (CH_3OH) e etanol (C_2H_5OH) com pureza de 99,8% da marca Exodus, óleo de soja não residual refinado da marca Soya TIPO 1 adquirido em supermercado local e hidróxido de sódio (NaOH) Micro Pérola P.A. com 99,2% da marca Neon, como catalisador alcalino. O estudo das variáveis foi obtido a partir de um planejamento fatorial 2^3 em ordem aleatória dos experimentos, realizados em triplicada, para uma avaliação da influência das variáveis independentes, como: razão molar (óleo/álcool) (gramas), concentração de NaOH (gramas) e tempo de reação (minutos), no rendimento da reação.

De acordo com Arruda et al. (2017), para determinar o efeito e a influência dos níveis de cada fator no sistema proposto, esses níveis foram codificados como +1 e -1, para os níveis mais alto e mais baixo, respectivamente. No tratamento dos dados, o software Excel® foi utilizado na construção de planilhas eletrônicas de cálculos que foram convertidos em gráfico para comparação dos rendimentos de biodieseis via etil e metil. O software Statistica (versão 10) foi utilizado para calcular a variância (ANOVA) através da técnica de comparação múltipla entre as médias dos tratamentos experimentais, para obter resultados dos efeitos e interações das variáveis que influenciam o rendimento do biodiesel, na construção do Diagrama de Pareto no nível de significância de 5% para efeito das variáveis no processo de síntese de biodiesel e na construção de um gráfico linear para rendimento, mostrando valores previstos e observados, determinando a qualidade do ajuste.

O software Sisvar 5.6 foi utilizado na comparação de médias pelo teste de Tukey (significância de 5%), comparando os rendimentos médios dos ensaios dos biodieseis etílicos e metílicos, para conclusão da melhor conversão (FERREIRA, 2008; NASCIMENTO, NEIDE e GONZATTI, 2016; DENARI, SACILOTO e CAVALHEIRO, 2016; REIS, PINTO e SOARES, 2016; ZORZO et al., 2018). A Tabela 7 apresenta as variáveis avaliadas para os dois tipos de álcool.

Tabela 7- Planejamento experimental 2^3

Variáveis	Metanol		Etanol	
	-1	+1	-1	+1
Catalisador (%)	0,5	1,5	0,5	1,5
Razão Molar (mol)	1:3	1:9	1:12	1:18
Tempo (min)	30	90	30	90

A Tabela 8 apresenta a combinação entre as variáveis estudadas: porcentagem de catalisador (%Cat.), razão molar óleo/álcool (RM) e tempo (t), realizada através de um planejamento fatorial.

Tabela 8– Planejamento fatorial experimental

		Variáveis Independentes		
Experimentos	**Ordem aleatória**	**% Cat.**	**R.M.**	**t (min)**
1	B1	-	-	-
2	B8	+	-	-
3	B3	-	+	-
4	B7	+	+	-
5	B2	-	-	+
6	B6	+	-	+
7	B4	-	+	+
8	B5	+	+	+

O processo de produção de biodiesel metílico e etílico a partir de óleo vegetal foi baseado no fluxograma apresentado na Figura 11.

A produção foi realizada a partir da preparação do catalisador, o método de catálise escolhido foi o alcalino homogêneo, ou seja, o álcool (metanol e etanol) foi submetido à solubilização com hidróxido de sódio formando um alcóxido de sódio. Em seguida, tanto a solução do catalisador quanto o óleo foram aquecidos em uma placa de aquecimento até atingirem a faixa de temperatura de 55 ± 2 °C, pois em temperaturas mais baixas a velocidade da reação de transesterificação diminui, seguindo a lei de Arrhenius. No entanto, quando a temperatura excede 55 °C, a velocidade da reação diminui devido à evaporação e perda do álcool (MENDOW et al., 2012). Após atingir a temperatura desejada, o óleo foi adicionado ao

erlenmeyer por mistura com alcóxido mantendo temperatura constante até o tempo de reação desejado ser alcançado. Após a conclusão da reação, os produtos formados, biodiesel e glicerina, foram colocados em funis de separação por 24 horas para separar as fases. Uma vez que toda a glicerina foi removida, o processo de purificação foi iniciado a partir de uma neutralização com solução de ácido clorídrico a 37%, finalizada com água deionizada a uma temperatura na faixa de 60 ± 2 °C até que a água de lavagem se tornasse transparente e com um pH próximo a 7,0, essa verificação foi feita com uma fita de pH de análises qualitativas. Para Victorino, Pereira e Fiaux (2016), essa glicerina impura mostrou-se uma matéria-prima adequada para o processo biotecnológico de Aspergillus niger. O uso tecnológico desse passivo ambiental, glicerina, contribui para reduzir os impactos ambientais e econômicos de sua geração e descarte. O biodiesel foi então seco em estufa a 110 °C por 3 horas para remover vestígios de água. Concluindo o processo, a massa de biodiesel foi verificada e seu rendimento percentual (m/m) foi calculado.

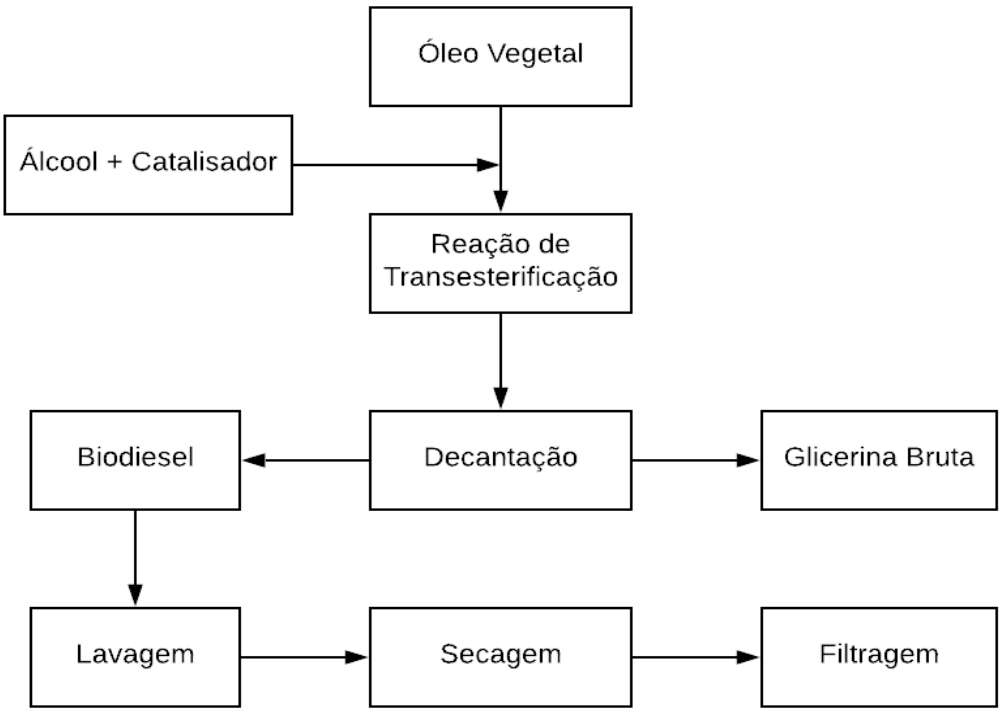


Figura 11- Fluxograma para obtenção de biodiesel pelo processo de transesterificação

A Figura 12(a) demonstra o processo da produção do biodiesel a partir do metanol em escala de bancada, onde a principal diferença está no estágio de decantação, no biodiesel metílico apresenta uma mistura heterogênea que facilita a retirada da glicerina, no entanto, no biodiesel etílico, Figura 12(b), devido ao excesso de carbono na molécula, os ésteres tornam-se

miscíveis em glicerina, dificultando o processo de purificação e reduzindo o rendimento de massa devido à perda de biodiesel durante o processo de lavagem.

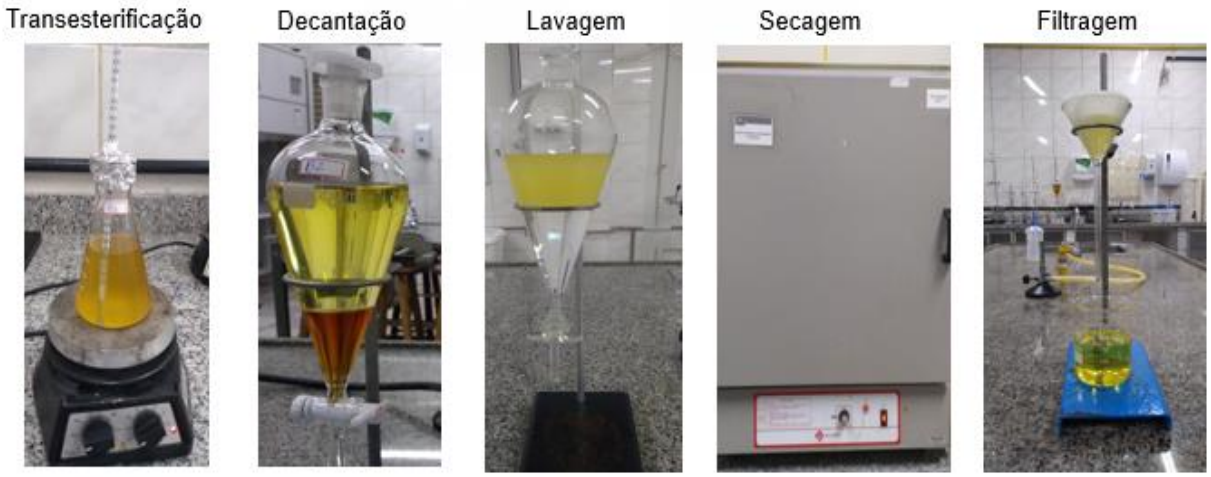


Figura 12(a) – Descrição visual das etapas de síntese de biodiesel metílico e etílico em escala de bancada.



(b)

Figura 13(b) – Descrição visual da etapa de decantação do biodiesel etílico.

Conforme Galina (2018), o cálculo do rendimento percentual mássico (m/m) foi utilizado pela Equação 1, que relaciona a massa de biodiesel produzida com a massa da biomassa (óleo vegetal) utilizada inicialmente no processo de síntese.

$$\boldsymbol{Rendimento\ m\acute{a}ssico} = \frac{\boldsymbol{massa\ do\ biodiesel}}{\boldsymbol{massa\ da\ biomassa}} \times \mathbf{100} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Onde:

Massa do biodiesel = massa de biodiesel experimental obtido após o processo de purificação, em gramas.

Massa da biomassa = massa de óleo vegetal, em gramas.

Foram realizados 8 experimentos em triplicada, totalizando 24 experimentos para avaliação da combinação das melhores condições com base na média dos rendimentos das três amostras produzidas por cada biodiesel. A partir do planejamento fatorial foram investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Foram calculados os efeitos de cada variável, seus efeitos principais e suas interações que são apresentadas na Equação 2 (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

$$\boldsymbol{y = b_0 + b1x1 + b2x2 + b3x3 + b12x1x2 + b13x1x3 + b23x2x3 + b123x1x2x3 + e} \quad \text{(Eq. 2)}$$

De acordo com Teófilo e Ferreira (2006), o coeficiente b0 é o valor populacional da média de todas as respostas obtidas, b1, b2 e b3 são os coeficientes relacionados com as variáveis x1, x2, e x3, respectivamente, ϵ é o erro aleatório associado ao modelo. Os valores e x1x2, x1x3 e x2x3 são os efeitos de interações de 2ª ordem e x1x2x3 o efeito de 3ªordem.

A segunda fase foi iniciada com a produção de biodiesel variando a matéria-prima: óleo de soja, coco, algodão e misturas entre os óleos na proporção de 50% em massa, sendo atribuído coeficientes x, y e z para representar os percentuais de óleos, respectivamente, para a composição do biodiesel (SxCyAz), onde (S100C0A0; S0C100A0; S0C0A100; S50C50A0; S50C0A50; S0C50A50), utilizando como base as variáveis de maior influência no rendimento da reação determinadas na primeira fase do trabalho (GUIMARÃES et al., 2018).

As Figuras 13(a), 13(b) e 13(c), apresentam as reações de transesterificação, para o óleo de soja, óleo de coco e mistura soja/coco. Para os demais óleos e misturas foram realizados o mesmo processo (algodão, soja/algodão e algodão/coco). O processo de decantação, Figura 14(a), para separar a glicerina do biodiesel e em sequência a purificação, Figuras 14(b) e 14(c), lavagem e secagem, respectivamente, finalizam a produção. Cada amostra foi realizada em triplicada, totalizando 18 reações, para análise de rendimento e quantidade de volume suficiente para as próximas etapas.



(a) (b) (c)

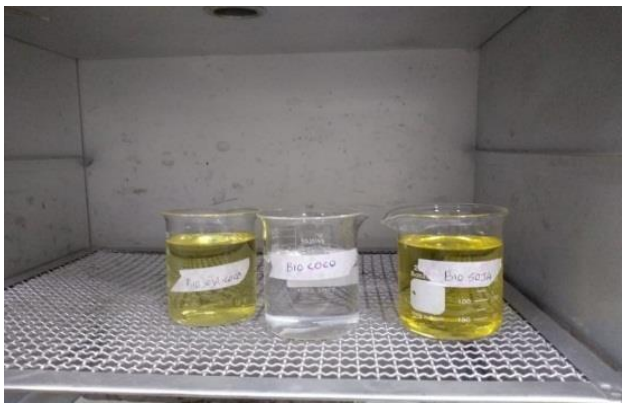
Figura 14– Reação de transesterificação: biodiesel de soja (a), biodiesel de coco (b), biodiesel de soja/coco (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 14– Decantação (a), Purificação (lavagem (b) – secagem (c))

3.2 DIESEL, MISTURAS E PROPRIEDADES

Para o preparo das misturas, foi adquirido em posto de combustível o óleo diesel comercial, S-10 (baixo teor de enxofre), com mistura de 11% de biodiesel (B11), comprovado em boletim técnico de conformidade, APÊNDICE A, atendendo a todas as especificações com base na legislação vigente, que entrou em vigor a partir de 1° de setembro de 2019, segundo a Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016 que alterou a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, está apresenta aumento de um ponto percentual na mistura biodiesel/diesel em todo território nacional, até chegar ao B15 em março de 2023 (UBRABIO, 2018; GALVIS e GALLO, 2019). Assim os biodieseis produzidos na segunda fase foram misturados ao diesel (BX) em proporção v/v a produzir misturas no percentual 15% (B15) e 30% (B30).

As propriedades físico-químicas analisadas foram a viscosidade cinemática a 40 °C pela norma ABNT NBR 10441, para limite de aprovação no intervalo de 3,0 a 6,0 ($mm^2\ s^{-1}$) e a massa específica a 20 °C pela norma ABNT NBR 7148, para limite de aprovação entre 850,0 a 900,0 ($Kg\ m^{-3}$).

Viscosidades altas causam pouca atomização (gotículas grandes) e alta penetração do jato, em função da queda de pressão nos injetores pelo aumento da perda de carga na bomba e linhas. Assim a bomba injetora não será capaz de fornecer combustível suficiente para a câmara de combustão e consequentemente haverá perda de potência da máquina (BRUNETTI, 2012).

Para Sarto et al. (2016), valores de viscosidade cinemática abaixo do estabelecido pela resolução da ANP são capazes de causar vazamento na bomba de combustível, danos ao pistão e deterioração nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção.

Os ensaios para a determinação da viscosidade cinemática foram realizados no Laboratório de Ensino do Departamento de Engenharia Química (LENTEQ) da Universidade Federal Fluminense através de uma controladora digital da marca Schott Gerate, modelo ASV350, o banho termostático da marca Schott Gerate, modelo CT52 a 40 ± 0,05 °C e um viscosímetro CANNON-Fenske tubo capilar nº 100, Figura 15, e os valores foram calculados através da Equação 3.



Figura 15– Viscosímetro CANNON-Fenske tubo capilar nº100. Controladora Schott ASV350, banho Schott CT 52;

$$\boldsymbol{v = C\ x\ t} \qquad \text{(Eq.3)}$$

Onde:

υ = viscosidade cinemática, em $mm^2\ s^{-1}$;

C = constante de calibração do tubo viscosimétrico, 0,01481 em $mm^2\ s^{-2}$;

t = medida do tempo de fluxo, em segundos.

Para a determinação da massa específica foi utilizado o método da picnometria (Figura 16), utilizado para o cálculo da massa específica, porém conforme Oliveira et al. (2015) foi necessário a calibração do picnômetro. Pesou-se então o picnômetro vazio e depois cheio com água a 30 ºC. A partir da diferença entre as massas do picnômetro, encontrou-se a massa da água utilizada. Sabendo-se a densidade da água à 30 ºC, foi possível calcular o volume da água através da Equação 4. Assim, conhecendo o volume do picnômetro, calculou-se as massas específicas de cada amostra de biodiesel.

Massa específica é a relação da massa do combustível pelo volume. Os motores são projetados para operar em um intervalo de massa específica, pois tanto acima quanto abaixo da faixa irá afetar a relação ar/combustível causando um aumento nas emissões de poluentes ou para valores baixos da densidade, favorece a formação de mistura pobre, o que leva à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível (GALINA et al., 2011).

$$\boldsymbol{massa\ específica} = \frac{\boldsymbol{massa}}{\boldsymbol{volume}} \quad \text{(Eq.4)}$$

Onde:

massa específica (ρ) = Kg m^{-3}; (S.I)

massa (m) = massa do fluido em Kg;

volume (V)= volume que o fluido ocupa em m^3.

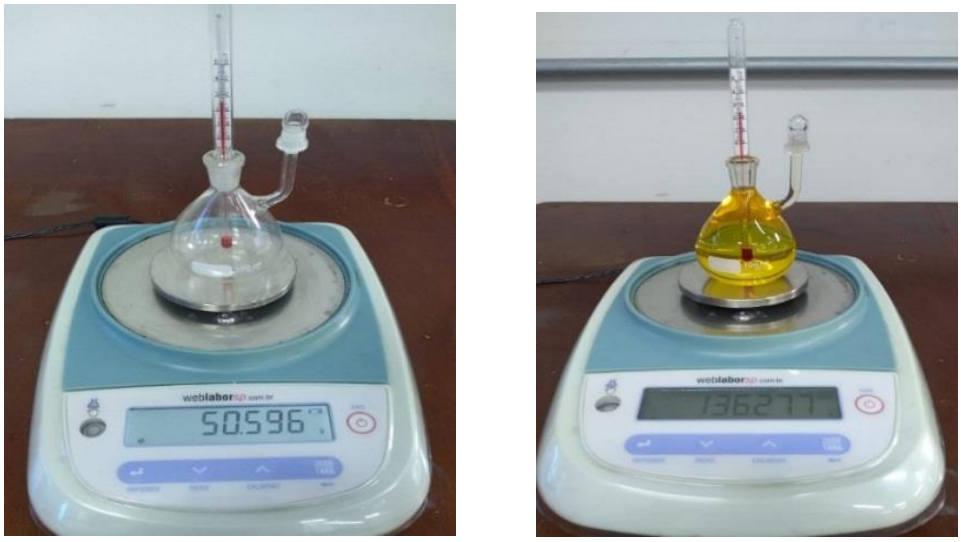


Figura 16– Método da Picnometria

3.3 PARÂMETROS PARA CALIBRAÇÃO DO BTX, CO e CO_2

A cromatografia é uma técnica que tem por finalidade separar, identificar e quantificar componentes químicos. Para as análises do trabalho foi necessário padronizar cada espécie, benzeno- 99% (P.A) da marca Êxodo Científica, tolueno-99,8% e p-xileno-99% da marca Sigma-Aldrich. As padronizações foram realizadas individualmente para cada espécie, no caso do BTX foi realizado através da técnica de headspace (HS) que pode ser estático ou dinâmico, o HS estático refere-se ao aquecimento da amostra por um determinado período e depois que o equilíbrio é atingido entre a fase gasosa e a fase de amostra, parte do conteúdo do HS é coletado para análise. Já a HS dinâmico trata-se de um fluxo contínuo de gás inerte pela amostra que extrai os componentes voláteis (WILL, MILLNITZ e SOUZA, 2017). Para Gobato e Lanças (2001), a principal característica do headspace é a possibilidade da determinação de componentes voláteis da amostra a ser estudada de forma direta. Além disso, o headspace torna-se insubstituível e muito eficiente, pois possibilita a introdução da amostra sem pré-tratamento no cromatógrafo a gás.

Na terceira fase foi realizada a calibração dos gases (BTX, CO e CO_2) para uma posterior análise dos gases de exaustão oriundos da combustão dos biodieseis em motor produzidos na fase anterior. Para a calibração e construção da equação do BTX, primeiramente, foi injetado três amostras com gases a partir da combustão do diesel S-10 em motor diesel com rotação aproximada de 2500 rpm, com intuito de verificar qualitativamente e quantitativamente os analitos presentes no combustível. A partir do cromatograma, Figura 17, pode-se verificar a existência de 5 compostos com seus respectivos tempos de retenção, destes, 3 foram descobertos sendo eles: benzeno, tolueno e p-xileno, respectivamente. Com base nas suas áreas obtemos um parâmetro da quantidade (em mol) dos componentes nas amostras, fator determinante para o ajuste da vazão de diluição.

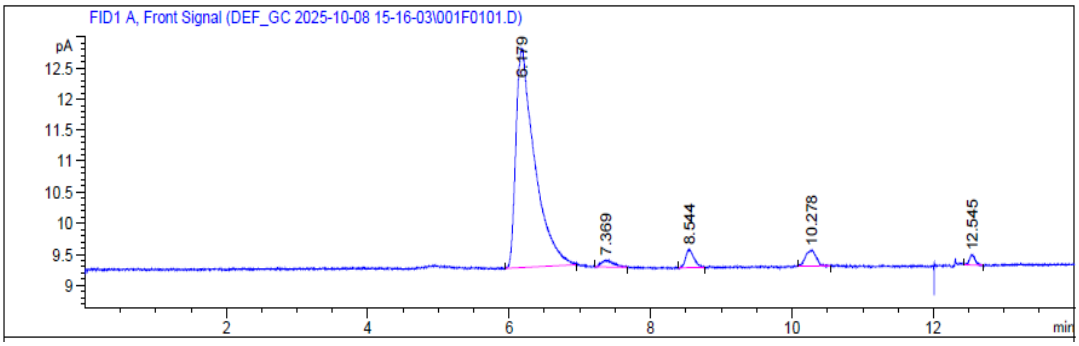


Figura 17– Cromatograma inicial para verificação dos gases de combustão existentes na amostra de diesel S-10.

Foi montado um sistema através de um saturador, Figura 18, para cada analito (benzeno, tolueno e p-xileno) que constitui o método de headspace dinâmico, onde a fase líquida recebe calor a partir de um banho térmico com água a 60 °C em fluxo contínuo ascendente, evitando variação de temperatura do analito pelo ambiente externo. O componente gasoso formado no interior do saturador foi arrastado pelo gás hélio (He) com vazão ajustada (1,5, 3,0 e 7,0 ml min^{-1}) no bolhômetro, determinadas conforme as três primeiras injeções, para que a análise dos gases não ultrapassasse o limite de detecção da equação. A linha onde os gases foram arrastados se encontrava a 120 °C previamente aquecida por um controlador, com a função de evitar a condensação do componente.

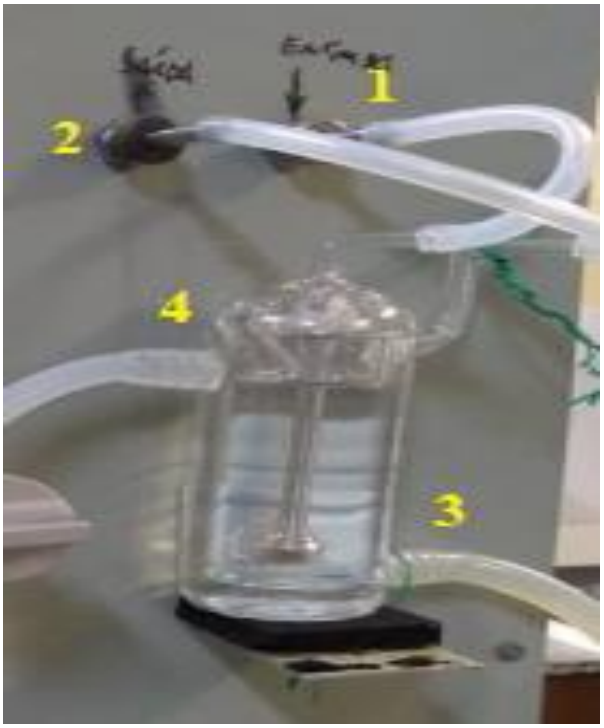


Figura 18– Saturador com função de headspace dinâmico. Nos números 1 e 2 tem a entrada e saída do analito e nos números 3 e 4 entrada e saída da água, respectivamente, em fluxo ascendente a 60 °C.

Para a calibração do CO e CO_2, não foi necessário a utilização de HS, pois o analito encontrava-se no estado gasoso, sendo direcionado para o cromatógrafo, após ajuste de sua vazão.

A Equação 5, exemplifica um modelo estatístico para obter a concentração do analito de uma amostra (x previsto) que produz uma resposta observada (y observada). Os coeficientes de ajuste da curva são obtidos por meio de regressão linear simples, ou ponderada, de um conjunto de n pares de valores (xi, yi) (FARIAS et al., 2015).

$$\boldsymbol{y = ax + b} \qquad \text{(Eq.5)}$$

Onde:

y = área média das injeções no cromatógrafo;

x = vazão mássica (mg s^{-1});

a = coeficiente angular;

b = coeficiente linear.

Para tratamento dos dados das áreas foram realizados o teste de Levene, como análise de variância com base na centralização da mediana que analisa a igualdade de variâncias, na

qual P-valores menores do que o nível de significância de 0,05 indicam rejeição da hipótese de homogeneidade das variâncias (ALMEIDA, ELIAN e NOBRE, 2008; FARIAS et al., 2015).

O teste de Grubbs foi calculado para verificar a presença de outliers, valores discrepantes nas observações amostrais, através da equação:

$$\boldsymbol{z = \frac{x_i - \bar{x}}{s}} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

Onde:

Z = z-score, em módulo, representa a medida da distância relativa do resultado da medição em relação ao valor designado do parâmetro avaliado;

xi =valores observados;

X = média dos valores observados;

S = desvio padrão.

Conforme Silva et al. (2014) a interpretação do z-score é:

$|z| \leq 2$ – Resultado satisfatório;

$2 < |z| < 3$ – Resultado questionável;

$|z| \geq 3$ – Resultado insatisfatório.

Conforme Rodrigues (2019), a avaliação da estabilidade se deu pela leitura da área obtida pela banda dos analitos nos cromatogramas. Para isso, alterou-se a vazão de gás de arraste e avaliou-se o valor da área em função do tempo. A vazão volumétrica encontrada foi convertida em vazão mássica, no caso do BTX, com base no sistema de headspace através do equilíbrio entre os estados líquido e vapor, com a utilização de equações de estado, que são relações Pressão-Volume-Temperatura (PVT) (LIMA, 1997). As Equações 6 e 7 correspondem as equações de Antoine e Clausius-Clapeyron, respectivamente, que tem em comum a pressão de vapor de uma substância, sendo definida pela pressão exercida pelo vapor quando em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem, ou seja, quando a fase gasosa está saturada por esse componente (CAMPOS, FRAGA e JUNIOR, 2016). Vale ressaltar que os parâmetros para utilizar a equação de Antoine, depende da substância e da faixa de temperatura de trabalho, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9- Constantes da Equação de Antoine para Pressão de Vapor

Espécies	A	B	C	Faixa de Trabalho (K)
Benzeno	13,7819	2726,81	217,572	280-377
Tolueno	13,9320	3056,96	217,625	208-410
p-Xileno	14,0579	3331,45	214,627	300-440

Fonte: Adaptado de SMITH, VAN NESS E ABBOTT (2007).

A Equação de Antoine é amplamente utilizada para cálculos de pressão de vapor, devido à simplicidade e disponibilidade de métodos para calcular seus parâmetros, além de apresentar resultados de pressões de vapor próximas às experimentais.

$$\boldsymbol{ln(p) = A - \frac{B}{T+C}} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Onde:

p = pressão de vapor (kPa);

A, B e C = constantes da equação de Antoine;

T = Temperatura (°C).

$$\boldsymbol{pV = nRT} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Onde:

p = pressão de vapor (kPa);

V = Volume do gás (l);

n = quantidade de matéria, n° de mols (mol);

R = constante universal dos gases ideais ou constante de Regnault.: R: 8,31447 (kPa l K^{-1} mol^{-1}).

Os parâmetros utilizados no cromatógrafo tiveram a seguinte programação: temperatura inicial de 50 ºC mantida por 2 min; aquecimento a uma taxa de 30,0 ºC min^{-1} até 175 ºC por 4 min; aquecimento a uma taxa de 30 ºC min^{-1} até 230 ºC por 2 min, completando a rampa de aquecimento. O tempo de corrida foi de 14 minutos. Segue a Tabela 10 com alguns parâmetros para completar a programação do equipamento.

Tabela 10– Configuração para padronização

Gás carregador	Hélio
Coluna	Porapak® N
Comprimento	30 m
Diâmetro interno	0,25 µm
Espessura do filme	320 µm
Fluxo da coluna	0,63589 mL min^{-1}
Detector	FID/TCD
Temperatura do detector	260,0°C
Volume injetado	1000 µL

As Figuras 19 e 20 apresentam os equipamentos utilizados para a calibração e em sequência análises dos gases de combustão, a fim de criar as equações e determinar o qualitativo e quantitativo dos analitos BTX, CO e CO_2. 1-Cromatógrafo a gás modelo Agilent 7890A, 2- o equipamento apresenta um computador com software para funcionamento, 3-banho termostático a 60 °C, 4-saturador, apresentando a função de headspace, 5-bolhômetro para ajuste da vazão do gás inerte de arraste, 6-controlador da linha de He para manter a temperatura suficiente para não ocorrer condensação dos gases e entupimento da linha e 7-cronômetro para quantificar o tempo de escoamento do gás He pelo bolhômetro.



Figura 19- Bancada para padronização dos analitos

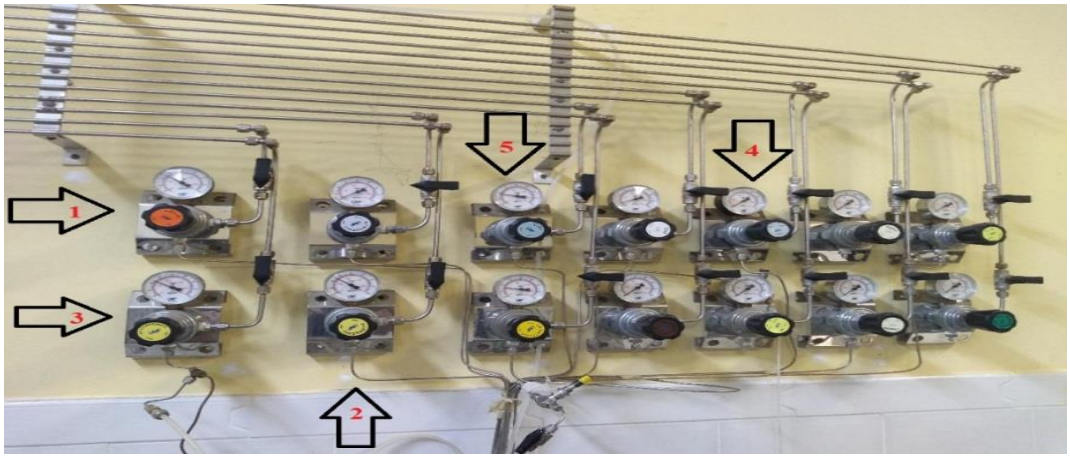


Figura 20– As linhas de gás que abastecem o cromatógrafo com: gás hélio (1) gás de arraste, hidrogênio (2) gás de queima da chama do FID, ar comprimido para ajudar na queima do FID (3), monóxido de carbono (4) e dióxido de carbono (5).

3.4 MOTOR E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Na quarta fase foi preparado o motor através de manutenção periódica e adaptação de sistema para coleta de gases. A unidade, Figura 21, faz parte do Laboratório de Materiais do Centro Universitário Anhanguera de Niterói (UNIAN), desenvolvida por uma empresa com experiência em kits didáticos, Intechno Desenvolvimento e Capacitação, composta por um motor ciclo Otto, motor ciclo Diesel e sistema eletrônico. No motor BFG/E 4T-6.5 realiza o ciclo Otto, podendo utilizar como combustível a gasolina e/ou etanol hidratado, operando em modo carburado ou em injeção eletrônica, este mais vantajoso por possuir componentes eletrônicos que facilitam o controle e gerenciamento do sistema de alimentação mantendo a mistura estequiométrica ar/combustível ideal, reduzindo emissões tóxicas de gases e aumentando a performance do motor. O motor BFD 5.0 da marca BUFFALO opera com ciclo Diesel, sendo utilizado para a reação de combustão do diesel S-10 e das diferentes amostras de biodiesel.

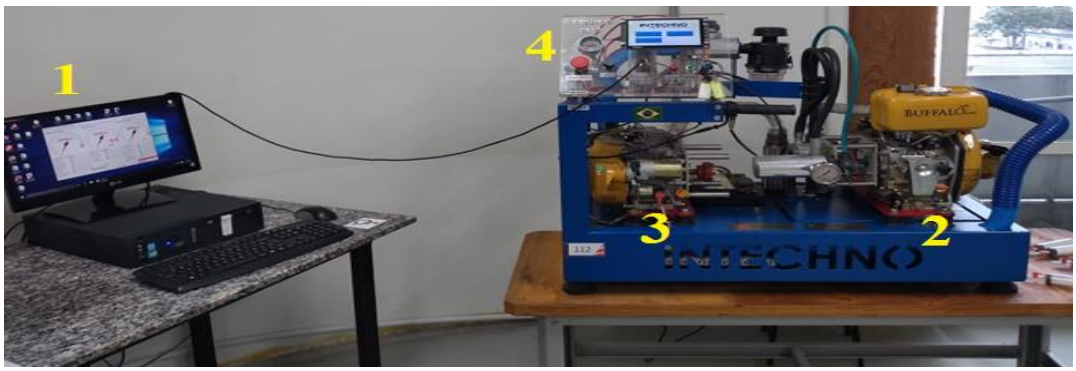


Figura 21– Bancada composta por: 1- computador; 2-motor ciclo diesel; 3-motor ciclo otto; 4- sistema eletrônico.

Os motores tanto a gasolina quanto diesel possui características peculiares importantes (Tabela 11) para a conversão da energia química em trabalho mecânico, parâmetros que influenciam no desempenho e na avaliação das emissões gasosas atuantes no meio ambiente. A tabela compara algumas especificações dos motores que compõem a unidade com base no fabricante.

Tabela 11– Especificações dos Motores

Especificações	**Ciclo Diesel BFD 5**
Capacidade do tanque	2,5 litros
Cilindrada (cc)	219 cc
Consumo de combustível a 3600 rpm	288 g/cv-h
Consumo médio (g/cv-h)	-
Taxa de Compressão	20:1
Sistema de partida	Manual ou elétrica
RPM máxima	3600
Reservatório do carter (ml)	800
Refrigeração forçada	Ar
Torque máximo	10 N.m
Tipo de combustível	Diesel
Potência do motor a 3600 (rpm)	3,8 cv / 4,2 cv
Potência do motor (rpm)	-
N° de cilindros	1 na horizontal
Nível de ruído (7m)	77 (dB)A
Lubrificação forçada	Bomba
Filtro de ar	Seco
Dimensões CxLxA (mm)	332x392x416
Diâmetro do cilindro (mm)	70
Curso do pistão (mm)	57

Fonte: Adaptada conforme dados da Intechno Desenvolvimento e Capacitação (2012)

O sistema eletrônico é composto por inúmeros sensores que informam as condições de funcionamento do motor, detectando variáveis importantes para controle como a rotação, temperatura, consumo de combustível, entre outros e previne a manutenção de peças além de facilitar correções quando necessário. As informações são apresentadas no painel de controle

DINO MD-02, Figura 22, monitorando o tipo de motor selecionado, com possibilidade de comunicação da bancada com computador para salvar dados relevantes, através da instalação de softwares, InTechno 2.50b86.



Figura 22- Painel de controle com funcionamento do motor ciclo Diesel.

Para início de experimento o motor Diesel passou previamente por uma fase de manutenção, por componentes elétricos e mecânicos, através da substituição de peças básicas que poderiam interferir no resultado das amostras gasosas coletadas, como: a troca de fusíveis 10 A para bomba de combustível, filtro de ar, filtro de combustível e óleo de motor. A continuar, foi-se necessária uma adaptação na tubulação de escapamento dos gases antes do catalisador, Figura 23, a fim de manter as características das emissões gasosas de cada amostra.

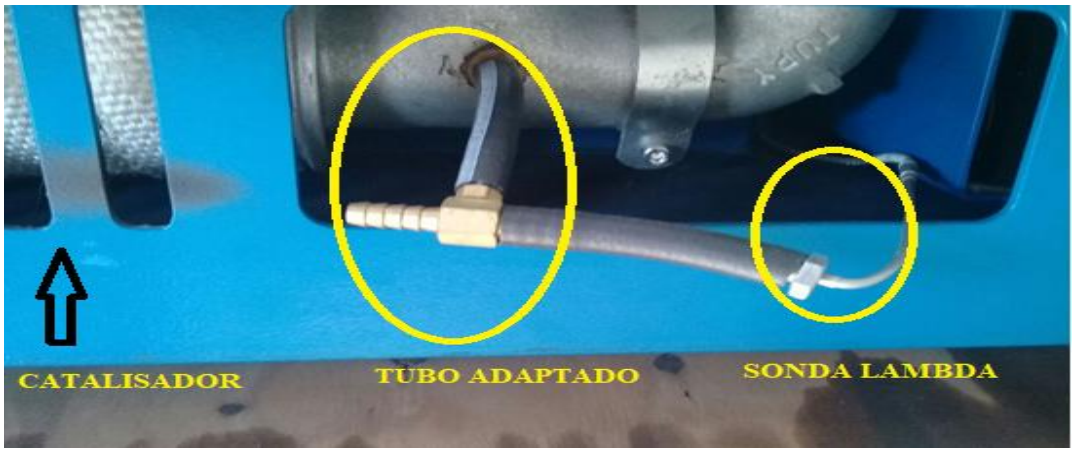


Figura 23– Adaptação para coleta antes do catalisador.

3.5 AMOSTRAGEM DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO

A última fase se deu pelo processo de obtenção das amostras gasosas. Foi realizado pelo método direto e passivo, conforme o fluxograma (Figura 24), apresentando de forma simplificada a sequência para a captação dos gases emitidos pelo motor de combustão interna com as amostras de diesel e biodiesel até análise por cromatografia gasosa e comparação dos resultados, determinando o BTX, CO e CO_2.

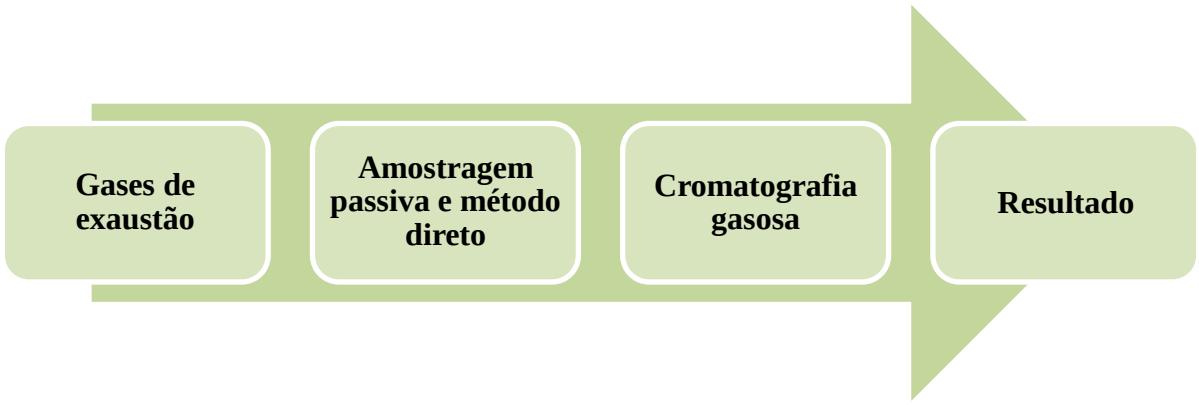


Figura 24 - Fluxograma do processo de captação dos gases de combustão

Na amostragem passiva a captação dos gases foi realizada, conforme Borba et al. (2018), através de seringas plásticas de 60 mL, com válvula de abre-e-fecha, para realização da coleta e armazenamento, isoladas da luz, evitando reação fotoquímica. A técnica utilizada pelo método direto, reduz o tempo de armazenamento das amostras, pois não possui adsorvente nem prévio tratamento.

3.5.1 COLETA DAS EMISSÕES GASOSAS

As coletas dividiram-se em duas etapas. A primeira, testes preliminares, para aperfeiçoar os parâmetros de coleta no laboratório, utilizando diesel S-10. Na segunda para identificação dos compostos de combustão do diesel e das diferentes misturas, BTX, CO e CO_2.

Estas foram realizadas em local arejado, com troca de ar para dispersão dos gases poluentes resíduos da combustão. Devido a impossibilidade de usar o dinamômetro durante os experimentos, estes foram realizados com variação na rotação (mínima, média e máxima), 2000, 2500 e 3500 rpm, sem aplicação de carga. Um sistema de reservatório externo foi adaptado como tanque de combustível alternativo, facilitando as trocas de combustível, limpeza do sistema e medição do consumo (Figura 25).

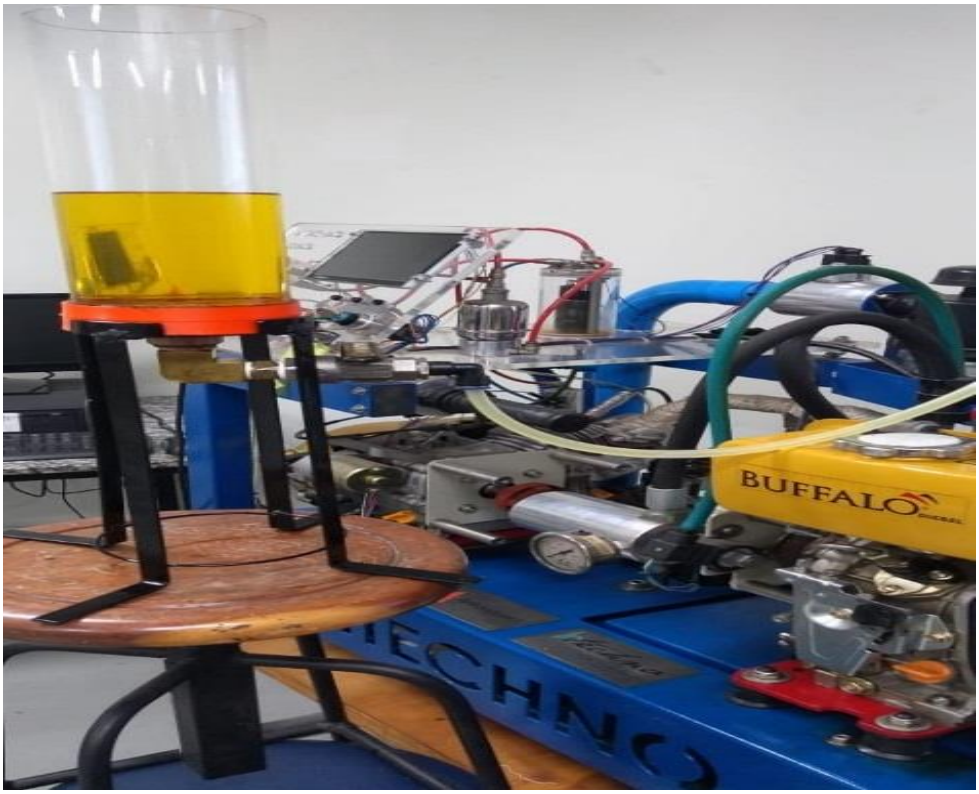


Figura 25 - Sistema motor-reservatório

Nos testes preliminares foram definidas algumas variáveis, como: tempo de amostragem, vazão mássica, rotação do motor e temperatura do motor. O tempo de coleta foi fixado em 5 minutos com intervalo de 30 minutos para troca de combustível e arrefecimento do motor, a somar mais 5 minutos para funcionamento do motor com a nova mistura com intuito de ambientalizar, eliminar eventuais impurezas, resíduos do combustível anterior e que por ventura tenham ficado no sistema de alimentação do motor e estabilização do funcionamento do motor utilizando o novo combustível.

Antes de iniciar as coletas o motor foi aquecido até temperatura normal de trabalho, em torno de 80 °C, a seguir foram coletadas três amostras gasosas antes do sistema catalítico no escapamento do motor, Figura 26, afim resolver eventuais problemas durante a coleta. Um lavador de gases foi inserido no sistema com objetivo de condensar os vapores de água. Os gases coletados foram enviados para análise cromatográfica.

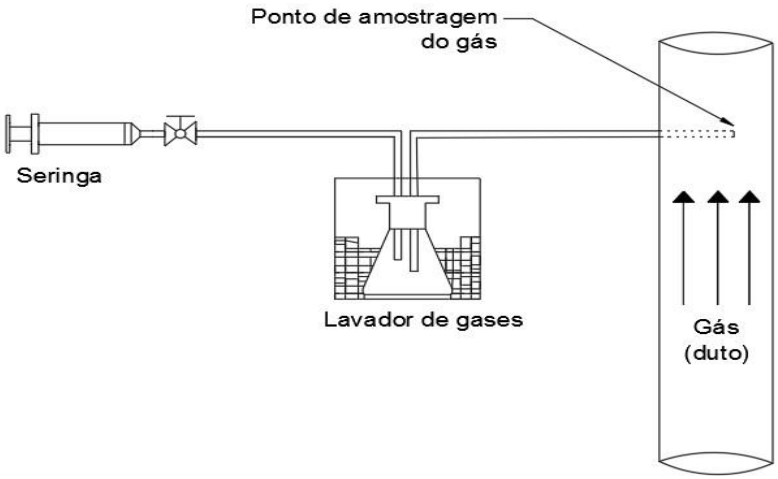


Figura 26– Amostragem passiva e método direto

Para a quantificação e qualificação dos gases nas misturas diesel/biodiesel, foram coletados, ao todo 117 amostras em seringas, em triplicata. As seringas de plástico, entre uma amostragem e outra são limpos para retirada de odores, compostos contaminantes e ambientalizadas.

3.5.2. INJEÇÃO DAS AMOSTRAS DE COMBUSTÃO

A Figura 27 representa o sistema de injeção das amostras, coletadas por seringa, diretamente no cromatógrafo, a seringa 1 é composta por gás Hélio para limpeza do sistema entre uma amostra e outra, evitando contaminação. As amostras são injetadas em triplicada por meio da seringa 2.

Para controle da vazão de injeção, foi adicionado ao sistema uma válvula micrométrica, ilustrado na Figura 28, de aço inoxidável da marca HOKE com pressão máxima de trabalho de 5000 psi a 21 °C.



Figura 27– Sistema de injeção das amostras



Figura 28 - Válvula micrométrica

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA

Após a produção dos biodieseis utilizando óleo de soja, em triplicada, foram calculados os rendimentos (η) de cada reação, a média ($\overline{x}$), o desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (CV), que avaliou a dispersão dos resultados em relação à média, estes resultados podem ser vistos nas Tabelas 12 e 13. Todos os valores de CV são inferiores a 10%, indicando que os dados de rendimento de cada biodiesel são homogêneos, com menor dispersão em torno da média.

Tabela 12 - Análise dos resultados experimentais do biodiesel de metanol

Biodiesel	η1	η2	η3	$\bar{x}$	s	CV (%)
B1	92,88	93,44	94,51	93,61	0,8282	0,8847
B8	21,02	20,40	21,22	20,88	0,4275	2,0470
B3	87,32	87,54	87,87	87,58	0,2768	0,3161
B7	58,30	57,90	59,00	58,40	0,5568	0,9533
B2	95,20	95,54	94,38	95,04	0,5963	0,6274
B6	40,25	40,10	39,92	40,09	0,1652	0,4121
B4	97,25	97,32	97,75	97,44	0,2707	0,2778
B5	80,20	80,15	80,49	80,28	0,1836	0,2287

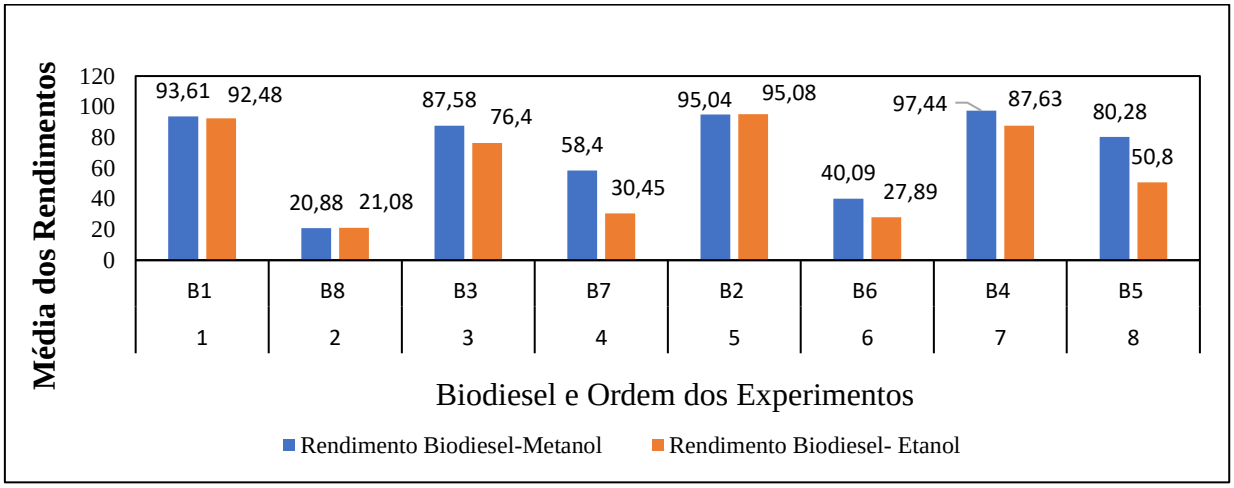
Tabela 13 –Análise dos resultados experimentais do biodiesel de etanol

Biodiesel	η1	η2	η3	$\bar{x}$	s	CV (%)
B1	92,55	92,88	92,01	92,48	0,4392	0,4754
B8	20,75	21,42	21,06	21,08	0,3353	1,5910
B3	76,45	76,35	76,40	76,40	0,0500	0,0653
B7	30,50	30,22	30,63	30,45	0,2095	0,6882
B2	95,09	95,12	95,03	95,08	0,0458	0,0481
B6	27,50	27,70	28,47	27,89	0,5121	1,8360
B4	87,43	87,60	87,86	87,63	0,2166	0,2471
B5	50,65	50,44	51,31	50,80	0,4540	0,8942

Ao apresentar o gráfico de coluna na Figura 29, comparando os rendimentos médios dos diferentes tipos de biodieseis, em geral, a produção via metílica mostra-se mais viável, sendo superior na maioria dos experimentos com exceção no B8 e B2, que se tornam iguais devido à proximidade dos valores com diferença percentual em massa de 0,95% e 0,04%, respectivamente. A maior conversão do óleo de soja em ésteres metílicos foi no ensaio B4, apresentando 97,44% quando foi utilizado 0,5% de catalisador razão molar 1:9 em 90 minutos de reação. A diferença do rendimento na utilização do metanol, verificou que maiores quantidades de catalisador influenciaram o rendimento da reação, B8 (20,88%), B7 (58,40%) e B6 (40,09%). Entretanto, no B5, com o catalisador em 1,5% teve um aumento no rendimento, pois as outras variáveis como razão molar e tempo estavam em níveis superiores. Ao usar

etanol, a melhor conversão foi no teste B2 (catalisador 0,5%, razão molar 1:12 em 90 minutos de reação) obtendo 95,08%. Para o etanol o catalisador continua sendo a variável mais importante, a que possui maior influência no rendimento da reação, os biodieseis B1 e B2 possuem rendimentos acima de 90%, mas só a partir da realização do teste t e construção do diagrama de Pareto, pode-se chegar a uma conclusão sobre as melhores condições experimentais (ARRUDA et al., 2017).

Figura 29– Gráfico de coluna comparando os rendimentos entre os biodieseis etílicos e metílicos



Alterando as condições apresentadas neste trabalho, Lima et al. (2013) utilizando óleo de milho e variando a rotação durante a reação, sendo inversamente proporcional à razão molar ao usar KOH e diretamente proporcional ao uso de NaOH, obteve rendimentos de 96 e 93%, respectivamente.

A influência de variáveis na transesterificação do óleo de pequi por via etílica obteve como melhores resultados o uso de KOH como catalisador em uma razão molar inversamente proporcional à temperatura da reação, portanto, na proporção molar de 12:1 (álcool/óleo) e temperatura de 60 ºC, rendimento máximo de 73% ou na proporção molar de 6:1, temperatura de 80 ºC e rendimento de 70%, isso demostra o quão uma vaiável é dependente da outra e a importância de determinar parâmetros adequados para a reação (ARRUDA et al., 2017).

A Tabela 14 apresenta um teste de comparação de médias, teste de Tukey, para cada rendimento de biodiesel processada por metanol e etanol. Os resultados mostraram que não houve diferença estatística (5%) entre as amostras de biodiesel do metanol e etanol (B2 e B8), porém os rendimentos médios das outras amostras diferem significativamente e apresentam melhores resultados quando foi utilizado o metanol.

Tabela 14 - Rendimentos de cada biodiesel (metanol e etanol) ao nível de significância de 5%

Biodiesel	Álcool - Rendimento	
	(Metanol)	(Etanol)
B1	93,61 Bf	92,48 Ag
B2	95,04 Ag	95,08 Ah
B3	87,58 Be	76,40 Ae
B4	97,44 Bh	87,63 Af
B5	80,28 Bd	50,80 Ad
B6	40,09 Bb	27,89 Ab
B7	58,40 Bc	30,45 Ac
B8	20,88 Aa	21,08 Aa

Médias de mesma letra, maiúsculas na horizontal e minúsculas na vertical, não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Foi calculado o efeito de interação de cada variável, onde x1 corresponde ao efeito principal do catalisador, x2 do álcool referente à razão molar e x3 o tempo. Para estudar o efeito do fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles (MARINHO e CASTRO, 2005).

A Tabela 15 apresenta uma análise estatística ao nível de significância de 5%, dentro deste limite os valores $p>0,05$ foram descartados, desprezando seu efeito sobre o rendimento da reação de transesterificação, simplificando a tabela para os que possui efeito considerável. O valor de $p= 0,014$ está relacionado % em massa de catalisador (x1), sendo uma variável que afeta o rendimento da reação.

Tabela 15 – Análise estatística dos efeitos ao nível de significância de 95% para etanol

Estimativas de efeito.: Rendimento (%); R^2=0,9996; Etanol MS Residual = 3,013513									
Efeito	**Erro padrão**	**t(1)**	**P**	**-95% cnf. Limt**	**+95% cnf. Limt.**	**Coef.**	**Erro padrão coef.**	**-95% cnf. Limt.**	**+95% cnf. Limt.**
Média									
60,23	0,61	98,1	0,006	52,4	68,0	60,23	0,62	52,4	68,0
(x1)									
-55,3	1,23	-45,1	0,014	-70,9	-39,7	-27,70	0,62	-35,5	-19,9

Considerando os coeficientes principais e interações de até 2ª ordem o coeficiente de determinação tem valor igual a R^2 = 0,9996. Para Teófilo e Ferreira (2006) o valor de R^2 representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas.

Na Tabela 16 são apresentados os valores dos coeficientes que representam o modelo experimental da síntese de biodiesel etílico via catálise homogênea por NaOH. Com os valores, uma função polinomial foi obtida descrevendo as variáveis de resposta.

Tabela 16 – Resultados dos efeitos principais e de interação para biodiesel etílico

	Coeficiente	
Média	60,23	β 0
x1	-27,70	β 1
x2	1,094	β 2
x3	5,124	β 3
x1x2	6,976	β 12
x1x3	1,666	β 13
x2x3	2,771	β 23

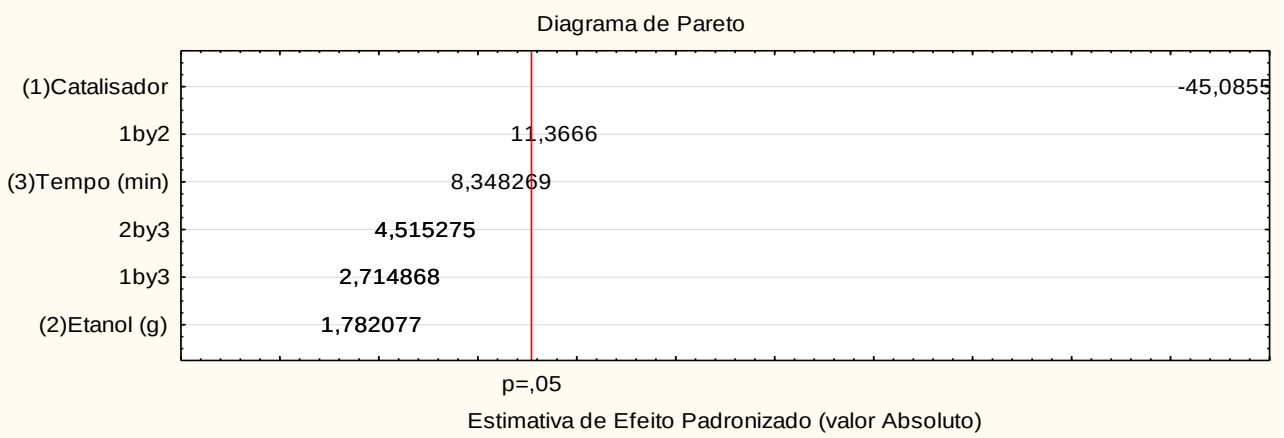
Desconsiderando a influência de variáveis abaixo do nível de significância de 5%, a Equação 8 define o trabalho de síntese do biodiesel etílico. Após a realização dos experimentos

e a obtenção das respostas relacionadas a cada ponto experimental, é ajustada uma função matemática para descrever o comportamento das respostas de acordo com a variação dos níveis das variáveis estudadas. (NOVAES et al., 2017).

$$\boldsymbol{y(x1, x2, x3) = 60,23 - 27,70\, x1} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Na Figura 30, é apresentado o diagrama de Pareto representando os efeitos de cada variável de primeira e segunda ordem com sua influência ao nível de significância de 5%, ou seja, p<0,05 no rendimento da reação. Os efeitos das variáveis estudadas estão apresentados no Gráfico de Pareto, em que as variáveis que influem com maior efetividade encontram-se em barras mais extensas (PAGAN, LUZ e FERREIRA, 2016).

Figura 30– Diagrama de Pareto para efeito das variáveis em biodiesel etílico.



Sobre os efeitos de primeira ordem apresentados no diagrama, observa-se que a variável que mais influenciou no aumento do rendimento foi o catalisador. O sinal negativo refere-se que ao passar do nível +1 (1,5%) para o -1 (0,5%) aumenta o rendimento. Isso também foi confirmado por Pagan, Luz e Ferreira (2016), que usavam óleo residual e, em seus testes, constataram que em uma baixa porcentagem de transesterificação etílica do catalisador (NaOH a 0,5%), ocorreram bons rendimentos (93,87%).

Para Lima et al. (2010), os catalisadores homogêneos alcalinos, nas concentrações de 0,5 % em massa e 1,5 % em massa, em relação à massa do óleo, ativam, competitivamente, as reações de saponificação, que é relativamente mais rápida, em razão da disponibilidade de ácido graxo livre no meio, e de transesterificação, o que diminui o rendimento da reação.

O sinal positivo da variável tempo e etanol, correspondente à razão molar, mostra que maiores valores promovem maiores rendimentos na reação, entretanto não contribuem significativamente por ficar abaixo de 5%.

No entanto, nos testes realizados por Silva Neto et al. (2018), a razão molar de óleo de coco/etanol e a porcentagem de catalisador em níveis elevados foram as variáveis de maior influência para resultados acima de 95% de rendimento. Para os efeitos de segunda ordem, observou-se que os valores positivos indicam que aumentar o nível de -1 a +1 aumenta o rendimento da reação, mas todos estão abaixo do nível de significância.

O delineamento experimental foi desenvolvido por Lima (2010), analisando outras variáveis não observadas neste trabalho e na reação de transesterificação de triglicerídeos de óleo de milho com etanol constatou que a ordem de significância para os efeitos dos fatores de processo é: concentração do catalisador> molar razão> tipo de catalisador> velocidade de rotação> tempo> temperatura. Os biodieseis com a menor porcentagem de catalisador têm os melhores resultados.

Para o biodiesel metílico, os principais coeficientes e interações até a 2ª ordem têm o coeficiente de determinação no valor muito significativo, $R^2 = 0,9999$, para rendimento em massa. Como o valor de R^2 é próximo do teórico, pode-se dizer que os valores obtidos para a modelagem se mostraram adequados. A Tabela 17 apresenta os efeitos e, entre eles, o catalisador (x1), o metanol (x2) e a interação (x12) apresentaram nível de significância abaixo de 5% ($p < 0,05$), destacando efeito considerável ao rendimento da reação. Os demais como tempo de reação (x3), interação catalisador e tempo (x13) e metanol/tempo (x23) foram descartados, por apresentarem valores acima do nível de significância de 5%. Interações de segunda ordem também são descritas para estudar o efeito fator sobre a resposta que deve ser feita variar e observar o resultado dessa variação. Isso implica testar em pelo menos dois níveis de fator. Planejamento no qual todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis, portanto, a mais simples de todas. (MARINHO e CASTRO, 2005).

Tabela 17 –Análise estatística dos efeitos ao nível de significância de 95% para metanol

Estimativas de efeito.: Rendimento (%); R2=0,9999; Metanol MS Residual = 4,1472									
Efeito	**Erro padrão**	**t(1)**	**P**	**-95% cnf. Limt**	**+95% cnf. Limt.**	**Coef.**	**Erro padrão coef.**	**-95% cnf. Limt.**	**+95% cnf. Limt.**
Média									
60,23	0,72	99,5	0,006	62,52	80,81	71,70	0,72	62,52	80,81
(x1)									
-55,3	1,44	-30,2	0,021	-61,81	-25,20	-21,70	0,72	-30,90	-12,60
(x2)									
18,52	1,44	12,7	0,049	0,20	36,80	9,30	0,72	0,10	18,41
(x12)									
20,33	1,44	14,1	0,045	2,01	38,61	10,20	0,72	1,00	19,32

A Tabela 18 apresenta os valores dos coeficientes para descrever um modelo polinomial relacionado ao uso do metanol, apresentando a intensidade do efeito das variáveis no rendimento em massa da reação.

Tabela 18 – Análise estatística dos efeitos ao nível de significância de 95% para metanol

	Coeficiente	
Média	71,67	β 0
x1	-21,80	β 1
x2	9,260	β 2
x3	6,547	β 3
x1x2	10,17	β 12
x1x3	3,725	β 13
x2x3	1,387	β 23

De acordo com Castro (2013), o uso do planejamento fatorial e a análise estatística permitiram expressar o rendimento do processo, como um modelo linear, podendo a resposta ser escrita como uma função das variáveis significativas (Equação 9) com os fatores que tiveram influência ao nível de significância de 95%, os demais efeitos foram desprezados por

apresentarem valores acima p>0,05. Desta forma para o uso do catalisador, a razão molar (álcool) e interação destes dois fatores tiveram efeito significativo no rendimento da reação.

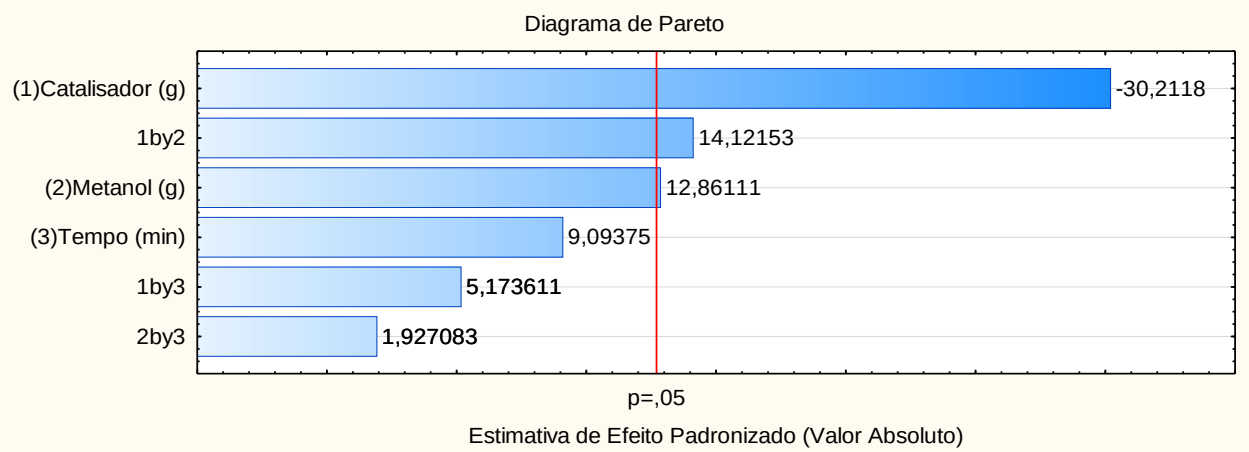
$$\boldsymbol{y(x1, x2, x3) = 71,67 - 21,80x1 + 9,26x2 + 10,14x1x2} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

A ordem de significância encontrada para os efeitos dos fatores de processo, para a reação de transesterificação do óleo de soja, independentemente do sinal algébrico, é a seguinte: concentração do catalisador > relação entre catalisador/razão molar (álcool) > álcool >tempo > catalisador/tempo > razão molar (álcool)/tempo. Começando pelas variáveis de primeira ordem, quanto maior o percentual de catalisador, melhor o rendimento, o que é afirmado pela pesquisa de Bernardo, Junior e Fagundes (2013), quando realizaram testes para otimizar o processo de produção de biodiesel a partir da soja via metílica e de acordo com os resultados obtidos, observou uma maior influência na quantidade de catalisador que em concentrações acima de 1,2%, apresentou redução no rendimento.

Assim, na Figura 31, o catalisador apresenta um sinal negativo, indicando que o rendimento aumenta em níveis mais baixos, no entanto, o metanol influencia consideravelmente com o aumento dos níveis positivos (1: 9), já que o tempo é inferior a 5%, portanto, não causa um efeito significativo no rendimento da reação, ao contrário de parte da pesquisa de Schneider et al. (2009) que observaram proporções de 1:8 óleo/metanol, ocorrendo máximo rendimento do óleo de fritura utilizado em ésteres metílicos, com baixa porcentagem de catalisador e temperatura, mas com 3 horas de reação.

Para os efeitos de segunda ordem catalisador/tempo e catalisador/razão molar, encontra-se abaixo de 5% não possuindo nível significativo no rendimento da reação. O contrário aconteceu com catalisador/razão molar que possui valor positivo Y++, cresce com aumento dos níveis e dentro do nível de significância.

Figura 31–Diagrama de Pareto para efeito das variáveis em biodiesel metílico.



Para Martins et al. (2015), a fim de otimizar o processo de transesterificação do óleo de soja por meio de um planejamento fatorial 2^3, observou que a temperatura e a concentração do catalisador utilizado na reação devem estar em níveis moderados para obter um processo otimizado, com excelentes rendimentos.

4.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM DIFERENTES FONTES OLEAGINOSAS

A produção de biodiesel com diferentes fontes oleaginosas foi realizada em triplicada, foi-se necessário fixar as variáveis com base nos ensaios feito anteriormente utilizando óleo de soja, assim uma das melhores configurações foi escolhida com base no rendimento máximo da reação (0,5% de catalisador (NaOH), razão molar 1:9, utilizando metanol em 90 minutos de reação com temperatura de 55 ± 2 °C) para produzir biodiesel de soja, coco, algodão e misturas.

A Tabela 19 apresenta o rendimento médio em percentual de massa ($\bar{x}$), o desvio padrão (s), e o percentual do coeficiente de variação (CV). O rendimento médio de biodiesel de coco foi de 90% muito próximo dos ensaios realizados por Gonçalves et al. (2019), que apresentou um rendimento para biodiesel de coco de 92%, entretanto diferente do trabalho de Silva e Pereira (2018), que apresentou rendimento de 83%, produzido a partir de álcool metílico e 1% de NaOH como catalisador em temperatura de 45°C.

Os biodieseis de soja e algodão tiveram rendimentos aproximados a 97% e 83%, respectivamente, resultados próximos a Oliveira et al. (2015) que foram 92% e 88%. A diferença entre o rendimento dos dois tipos de óleos é justificada devido ao teor de ácido graxos livres, ou seja, se os teores dessa propriedade forem muito baixo o rendimento da reação vai ser alto.

Tabela 19 – Análise dos resultados experimentais dos biodieseis com diferentes óleos vegetais

Biodiesel	$\bar{x}$	s	CV (%)
soja	97,45	0,24	0,25
coco	90,23	0,08	0,08
soja/coco	94,20	0,10	0,11
algodão	83,17	0,08	0,09
soja/algodão	87,22	0,08	0,09
coco/algodão	88,47	0,03	0,03

Para as misturas de óleos, Gonçalves et al. (2019), verificaram que a adição de óleo de coco a qualquer mistura binária ocasiona aumento no rendimento da produção de biodiesel, por exemplo: Soja/algodão (88%), Soja/coco (88%) e Algodão/coco (93%).

Os resultados da síntese, em triplicada, de biodieseis com diferentes fontes oleaginosas estão apresentados em rendimentos médios na Tabela 20, estes diferem significativamente ao nível de 5%.

Tabela 20 - Rendimentos de cada biodiesel

Biodiesel	$\bar{x}$
soja	97,45 a
coco	90,23 b
soja/coco	94,20 c
algodão	83,17 d
soja/algodão	87,22 e
coco/algodão	88,47 f

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Conforme Islam et al. (2013), as propriedades físicas e químicas do biocombustível são influenciadas por características estruturais do ácido graxo, como comprimento da cadeia, grau de insaturação e ramificação da cadeia. Viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento do fluido, depende de sua composição química, ésteres graxos saturados tendem a sofrer solidificação com a redução da temperatura ambiente, enquanto ésteres graxos insaturados tendem a ser oxidados pela exposição às condições de manuseio do óleo. Assim,

não existe matéria-prima ideal, o ajuste das propriedades tem sido realizado pela mistura de matérias-primas e, principalmente, pelo uso de aditivos quando a viscosidade é baixa o motor sofre menos desgaste, não sofre acúmulo e diminui o consumo de combustível (RAMOS et al., 2016; SUOTA et al., 2018).

Verificamos que o diesel S-10 encontra-se dentro do intervalo de qualidade exigido pela ANP (3,53 $mm^2\ s^{-1}$), junto com as demais amostras. Conforme BiodieselBR (2011), óleos vegetais de menor viscosidade, como por exemplo os óleos de soja e algodão, considerados óleos vegetais com composição convencional em ácidos graxos, apresentam biodieseis com viscosidades de 4,28 e 4,59 $mm^2\ s^{-1}$, respectivamente, valor diferente encontrado no experimento 4,91 (soja) e 5,10 $mm^2\ s^{-1}$ permanecendo o algodão com maior viscosidade em ambos os casos.

O biodiesel de coco apresentou a menor viscosidade dos óleos, 3,75 $mm^2\ s^{-1}$, Tabela 21, isso é justificado, conforme Castro e Barañano (2019), afirmaram que a baixa viscosidade se deve ao fato de apresentar uma baixa massa molecular, comparado aos demais biodieseis, e por ser constituído principalmente de ácidos graxos saturados.

Nas misturas B15 e B30 os biodieseis apresentam um comportamento esperado, decréscimo da viscosidade cinemática comparado com o B100, pois parte de uma mistura com diesel que possui baixa viscosidade, ressaltando que todos os resultados se encontrando dentro do limite estabelecidos pela ANP.

Em relação a massa específica, o valor elevado se deve ao fato de cadeias carbônicas longas de ácidos graxos ou um alto teor de ácidos graxos insaturados no biodiesel. O grau de insaturação influência diretamente à densidade do biodiesel (CASTRO e BARAÑANO, 2019).

Tanto o diesel S-10 (851 $Kg\ m^{-3}$) quanto os biodieseis de soja, coco e algodão comparando o B15, B30 e B100 apresentaram seu valor de massa especifica dentro dos limites recomendado pela ANP, entretanto, conforme Silva e Pereira (2018) verificou-se um aumento à medida que se aumenta a proporção de biodiesel, isto ocorre devido às interações moleculares, visto que o óleo diesel tem na sua composição somente hidrocarbonetos, enquanto que o biodiesel é formado por ésteres (SOUZA, 2009).

Assim os óleos com baixa densidade e baixa viscosidade são os preferidos para a produção de biodiesel, como também, os biodieseis de baixa densidade e viscosidade dão melhor rendimento e vida útil aos motores do ciclo diesel (ALMEIDA et al., 2011).

Tabela 21 – Análise dos resultados experimentais dos biodieseis com diferentes óleos vegetais

Biodiesel com teor de 100% (B100)		
Amostras	**Massa específica (Kg m^{-3})**	**Viscosidade cinemática (mm^2 s^{-1})**
	ρ médio	ν
Biodiesel soja	876	4,9134
Biodiesel coco	866	3,7542
Biodiesel algodão	886	5,1032
Biodiesel soja-coco	871	4,1431
Biodiesel soja-algodão	880	5,0026
Biodiesel coco-algodão	875	4,2051
Misturas Diesel S-10/Biodiesel para teor de 15% (B15)		
Amostras	**Massa específica (Kg m^{-3})**	**Viscosidade cinemática (mm^2 s^{-1})**
	ρ médio	ν
Biodiesel soja	858	4,090522
Biodiesel coco	854	3,403338
Biodiesel algodão	879	3,760703
Biodiesel soja-coco	865	3,476499
Biodiesel soja-algodão	881	4,050387
Biodiesel coco-algodão	864	3,549957
Misturas Diesel S-10/Biodiesel para teor de 30% (B30)		
Amostras	**Massa específica (Kg m^{-3})**	**Viscosidade cinemática (mm^2 s^{-1})**
	ρ médio	ν
Biodiesel soja	860	4,096446
Biodiesel coco	861	3,527594

Biodiesel algodão	882	3,988777
Biodiesel soja-coco	869	3,517523
Biodiesel soja-algodão	885	4,190341
Biodiesel coco-algodão	870	3,772107

4.3 MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DO BTX

Na Tabela 22 são apresentadas as médias aritméticas das áreas, desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) para cada componente, no caso do benzeno, tolueno e p-xileno os valores seguem a seguinte relação: s < $\bar{x}/2$; sendo considerada simétrica. Alguns autores consideram que os coeficientes de variação inferiores a 10% possuem pouca dispersão dos dados e acima de 50% uma distribuição assimétrica (BASTOS e DUQUIA, 2007; MOHALLEM et al., 2008; SCHMILDT et al., 2017).

Tabela 22 – Tratamento dos dados do BTX

	Benzeno			Tolueno			p-Xileno		
Vazão de Hélio (mL min^{-1})	**Área Média (pA*s)**	**s**	**CV (%)**	**Área Média (pA*s)**	**s**	**CV (%)**	**Área Média (pA*s)**	**s**	**CV (%)**
1,5	59,28	0,52	0,88	21,04	0,48	2,29	13,02	0,19	1,04
3,0	77,46	0,33	0,43	33,15	1,34	4,05	19,97	0,28	1,39
7,0	115,53	0,37	0,32	80,82	0,8	0,60	42,08	0,41	0,97

Os tempos de retenção, dos compostos estudados não apresentaram variações consideráveis entre as análises: benzeno, entre 6,12 e 6,19 minutos (± 3,51); tolueno, 7,33 e 7,38 minutos (± 2,52) e o p-xilenos, 8,51 e 8,55 minutos (± 2,00), desta forma, conforme NHO 02 (1999) a média dos tempos de retenção (TR) para no mínimo três injeções para cada substância não apresentou desvio maiores do que 10% em relação à média, não sendo necessário repetir as injeções.

As Tabelas 23, 24 e 25, apresentam os resultados do teste de Levene, os valores de p, são maiores do que 5%, afirmando que as variâncias são iguais em todos os grupos, além de F tabelado > F calculado, concluindo que as variâncias são estatisticamente equivalentes e não apresentaram dados que se diferenciam drasticamente de todos os outros, tendo comportamento homocedástico.

Tabela 23 - Testes para homogeneidade da variância para nível de confiança de 95%, benzeno.

Vazão de Hélio (mL min^{-1})	Área Média (pA*s)	F calculado	F tabelado	p-valor
1,5	59,28	2,7319	3,6823	0,0973
3,0	77,46			
7,0	115,53			

Tabela 24 - Testes para homogeneidade da variância para nível de confiança de 95%, tolueno.

Vazão de Hélio (mL min^{-1})	Área Média (pA*s)	F calculado	F tabelado	p-valor
1,5	21,04	0,8725	3,6823	0,4380
3,0	33,15			
7,0	80,82			

Tabela 25 - Testes para homogeneidade da variância para nível de confiança de 95%, p- xileno.

Vazão de Hélio (mL min^{-1})	Área Média (pA*s)	F calculado	F tabelado	p-valor
1,5	13,02	3,6245	3,6823	0,0520
3,0	19,97			
7,0	42,08			

Nas Tabelas 26, 27 e 28 são apresentados os valores máximos e mínimos do cálculo de Z para o teste de Grubbs, onde não foi verificado a presença de outliers, pontos atípicos, que são dados contendo grande resíduo em relação a outros dados que compõem a amostra, gerando certas perturbações no modelo de regressão, que comparado ao valor crítico tabelado, 1,89,

apresenta-se dentro da normalidade, pois Z calculado é menor que o Z tabelado em nível de significância de 5% (BIASI e ZANCAN, 2017)

Tabela 26 – Testes de Grubbs, benzeno.

Vazão de Hélio (mL min^{-1})	Área Média (pA*s)	s	Valor máximo	Valor mínimo	Valor crítico
1,5	59,28	0,52	1,8677	0,0292	1,89
3,0	77,46	0,33			
7,0	115,53	0,37			

Tabela 27 - Testes de Grubbs, tolueno.

Vazão de Hélio (mL min^{-1})	Área Média (pA*s)	s	Valor máximo	Valor mínimo	Valor crítico
1,5	21,04	0,30	1,8420	0,0390	1,89
3,0	33,15	0,27			
7,0	80,82	0,16			

Tabela 28 - Testes de Grubbs, p- xileno.

Vazão de Hélio (mL min^{-1})	Área Média (pA*s)	s	Valor máximo	Valor mínimo	Valor crítico
1,5	13,02	0,19	1,8714	0,0593	1,89
3,0	19,97	0,28			
7,0	42,08	0,41			

As equações de calibração do BTX foram determinadas através de regressão linear e são apresentadas na Figura 32, junto com respectivo coeficiente de determinação. Segundo Biasi e Zancan (2017), o coeficiente de determinação (R^2), define o percentual da variação total dos valores dos dados de amostra em torno da sua média aritmética originado nas diferenças analisadas pela equação da regressão, ou seja, o coeficiente de determinação é o quadrado do coeficiente de correlação, desta forma o benzeno por exemplo apresentou um valor de 0,9969, isto significa que 99,69% da variabilidade das respostas pode ser explicado por este modelo, assim para os demais, tolueno (99,45%) e p-xileno (99,87%).

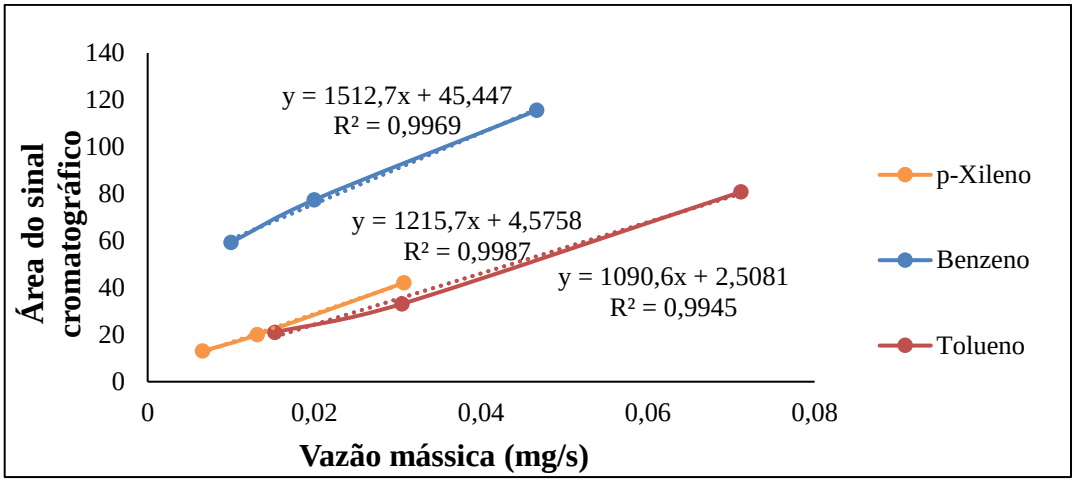


Figura 32– Curva de calibração, equação da reta do método

4.4 MÉTODO DE CALIBRAÇÃO DO CO E CO_2

O tempo de retenção do CO (1,615 minutos) e CO_2 (1,484 minutos), deu-se no detector inferior, TCD, para isso utilizou-se uma vazão conjugada com O_2 (0,695 minutos), em percentagens de diferentes volumes (Figura 33). O oxigênio por fazer parte do método, sendo o comburente para queima no cromatógrafo, poderia ser uma impureza no processo, assim foi-se necessário conhecer o seu tempo de retenção para diferencia-lo de quaisquer outros analitos.

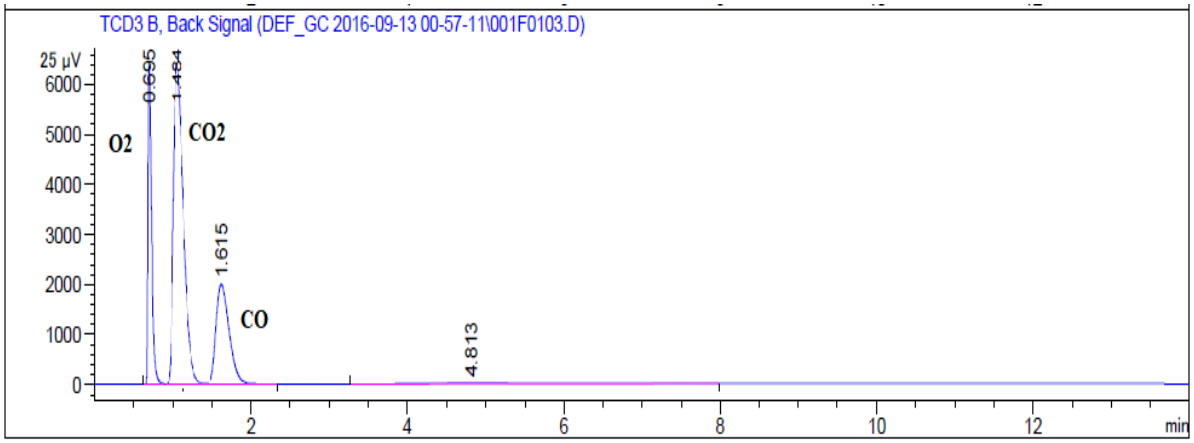


Figura 33– Cromatograma com apresentação dos tempos de retenção do O_2, CO_2 e CO.

As Tabelas 29 e 30, apresentam os conjuntos (x,y), média das áreas x vazão volumétrica, para a construção da equação de calibração do CO e do CO_2, a fim de quantificar as amostras de gases de combustão originadas do diesel S-10 e biodiesel de diferentes fontes oleaginosas e suas respectivas misturas.

Tabela 29 – Tratamento dos dados do gás CO.

Fração molar CO/O_2 (%)	Vazão volumétrica do CO (mL min^{-1})	Média das áreas (25 µV*s)	s	CV (%)
100/0	100	46235,00	23,15	0,05
50/50	50	23367,83	40,27	0,17
25/75	25	11253,04	16,84	0,15

Tabela 30 – Tratamento dos dados do gás CO_2.

Fração molar CO/O_2 (%)	Vazão volumétrica do CO (mL min^{-1})	Média das áreas (25 µV*s)	s	CV (%)
100/0	29,00	38976,67	43,98	0,11
45/55	13,05	18186,67	19,65	0,11
25/75	2,590	7540,000	35,38	0,47
15/85	0,900	4591,500	3,530	0,08

O teste de Levene para homogeneidade da variância para nível de confiança de 95% do dióxido de carbono teve como valor F calculado igual a 2,55, comparado ao valor F tabelado de 3,68. Temos que F calculado é menor que o F tabelado, concluindo que não ocorre dispersão na variância, sendo considerada homogênea, o mesmo ocorreu quando realizado com monóxido de carbono, apontando resultado positivo quanto a análise de variância para nível de significância de 95%. O valor de F calculado foi de 2,722 sendo abaixo do valor obtido através do F tabelado (3,682).

Para o teste de Grubbs, no dióxido de carbono, foi verificado a presença de um ponto considerado outlier, contendo grande resíduo em relação a outros dados que compõem a amostra, gerando certa perturbação no modelo de regressão, este ponto tem um valor aproximado de 1,90, ultrapassando o valor crítico de 1,89. Entretanto, o teste de Grubbs para o monóxido de carbono não apresentou valores dispersos, tanto o valor máximo (1,7915) quanto o valor mínimo (0,1681) estão em intervalo diferente do valor crítico (1,89).

A Figura 34 apresenta a equação de calibração do CO e CO_2 com seus respectivos coeficientes de determinação, apresentando o quão uma variável é dependente da outra.

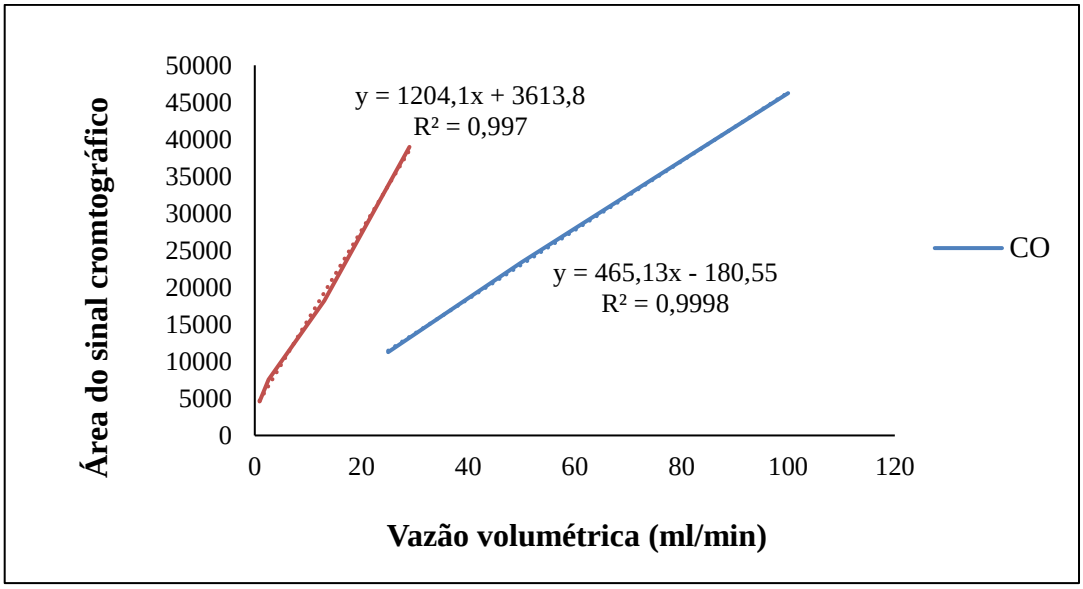


Figura 34– Equação de calibração para CO e CO_2

4.5 ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO

4.5.1. MONÓXIDO DE CARBONO

Os compostos de emissão podem ser classificados em dois tipos: os que não causam danos à saúde, ou seja, O_2, CO_2, H_2O e N_2 e os que apresentam perigos à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada, que são: CO, HC, NOX, SOX e MP; e aqueles que ainda não estão sob regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (BRAUN, APPEL e SCHMAL, 2003).

A análise deu-se início na quantificação dos gases coletados advindos combustão de diesel S-10. Para Silva, Souza e Pereira (2015), o CO é formado durante os estágios intermediários da combustão incompleta dos combustíveis, resultante de uma combustão na qual a quantidade de ar é insuficiente para uma queima completa do combustível. Quanto menor a porcentagem de monóxido de carbono melhor é a queima, assim, a elevada concentração de dióxido de carbono no escapamento indica uma melhor combustão, após a formação do CO, este pode ser convertido em CO_2. No caso de misturas de biodiesel, as emissões de CO são inferiores às do diesel, devido a algum conteúdo extra de oxigênio, que converte CO em CO_2 e resulta em combustão completa do combustível, de forma que a mistura ar/combustível pode ser pobre, ideal ou estequiométrica e rica. O monóxido de carbono origina de altas temperaturas e baixa razão ar/combustível (mistura rica) (LIAQUAT et al., 2013).

O teor de emissões de CO foi reduzido em aproximadamente 4,4% com aumento de rotação de 2000 a 3500 rpm utilizando diesel S-10, como mostra a Tabela 31. Conforme Bhuiya et al. (2017), a emissão de CO diminui com o aumento da rotação para todas as misturas de biodiesel, isso pode ser atribuído ao melhor processo de mistura de ar/combustível e/ou os aumentos da razão de equivalência combustível/ar com os aumentos na velocidade do motor. Costa (2017), explica que isto ocorre devido a melhor eficiência volumétrica do motor, conforme o aumento da massa de ar admitido e a pressão positiva no coletor de admissão, fazendo a melhor atomização da mistura ar/combustível e consequentemente uma combustão mais completa.

Outro fator que pode justificar é que com aumento gradual das rotações a temperatura do motor também aumenta proporcionalmente, prevalecendo como fator predominante. Os autores afirmam ainda que nos primeiros 100 segundos de combustão, o índice de CO representou 60% das emissões realizada no experimento, justificando, assim, sua alta emissão com temperaturas de trabalho do motor baixa (GOMES et al., 2017).

Tabela 31 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de CO para diesel S-10.

Combustível	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**
Diesel S-10	0,9300	0,61	0,9522	5,02	0,8891	0,72

Em relação aos diferentes tipos de misturas B15 e B30, as emissões de CO diminuíram com o aumento de biodiesel na mistura, isso também foi verificado em outros autores, como: Reis et al. (2013), que ao analisarem as diferentes concentrações de biodiesel na mistura, verificaram que ocorreu redução nas emissões com o aumento do percentual de biodiesel na mistura, isto pode ser explicado pela presença de oxigênio na molécula de biodiesel uma vez que a disponibilidade deste comburente na câmara de combustão desloca a reação de queima do combustível no sentido de produzir maiores quantidades de CO_2.

De acordo com Adaileh e Alqdah (2012), os resultados experimentais comparados com o diesel padrão mostraram que o biodiesel proporcionou reduções significativas de CO e os índices de emissão de CO_2 e CO diminuíram com o aumento da rotação do motor. Bhuiya et al. (2017), observaram que a emissão de CO diminui com o aumento da concentração de biodiesel no nível da mistura de biodiesel de B5 para B20. Adaileh et al. (2012), operaram com motor

em estado estacionário movido a biodiesel (óleo vegetal usado) B20 e B5 a uma velocidade variável entre 1200-2600 rpm e observaram que os índices de emissão de CO_2 e CO diminuíram com o aumento da rotação do motor, isso ocorreu porque uma taxa crescente de conteúdo de oxigênio na mistura ar/combustível devido ao aumento na mistura de biodiesel melhorando o processo da combustão.

Liaquat et al. (2013), estudaram as características das emissões para motores diesel de injeção direta usando biodiesel de coco para um total de três amostras de combustível (100% de diesel, B5 e B15) o teste foi realizado com 100% de carga e foram encontradas menores emissões de CO e maiores de CO_2 para o biodiesel.

Altiparmak et al. (2006), discutiram os resultados de sua mistura de biodiesel de óleo residual de produção de polpa de papel, via catálise ácida em proporções de 50, 60 e 70%, apresentando diminuição da emissão do CO em 38,9%. Em outro trabalho a emissão CO também diminuiu com o aumento da mistura, utilizando biodiesel de soja, B20, B50, B75, B100, (PEREIRA et al., 2007). Durbin et al. (1999), realizaram testes com misturas de biodiesel (B20) em três motores diferentes e constatou redução da emissão de CO.

Miranda et al. (2013), avaliaram ensaios com misturas B2, B5, B10, B50 e B100, obtendo um resultado satisfatório com a redução do teor de CO devido ao aumento da mistura biodiesel/diesel com valores de 1809,4 ppm no B2, reduzindo para 1141,3 ppm no B100.

As emissões médias de CO verificadas pelo teste de Tukey 5% de significância apresentou utilizando diesel uma média 782 ppm e foi estatisticamente igual ao biodiesel de óleo de soja com 754 ppm. Já o biodiesel de óleo refinado apresentou 404 ppm de emissões totais de CO, e diferiu dos demais combustíveis. O combustível que apresentou menores quantidades de emissões foi o biodiesel de óleo residual de fritura, que teve 268 ppm de emissões totais (HELTON et al., 2012).

Comparando as Tabelas 32 e 33 os biodieseis de coco e mistura soja/coco apresentaram melhores reduções, com valor de 39 %, ambos em altas rotações.

A redução nas emissões comparando os biodieseis de diferentes fontes oleaginosas não foi tão significativa, a pequena alteração de 2,46% da maior redução (biodiesel de coco) com a menor redução (biodiesel de algodão) pode ser explica devido ao difícil controle da vazão das injeções manual no cromatógrafo das amostras gasosas coletadas, somada ao funcionamento de motores à injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes, para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada (CARVALHO et al., 2019).

Tabela 32 - Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de CO com teor de 15%

Combustível B15	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\overline{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\overline{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\overline{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,9149	0,85	0,8999	0,24	0,8719	0,89
Coco	0,9063	0,24	0,8855	0,61	0,8633	0,25
Algodão	0,9192	0,23	0,8956	0,24	0,8762	0,24
Soja/Coco	0,9077	0,49	0,9013	0,36	0,8647	0,52
Soja/Algodão	0,9171	0,23	0,8905	0,78	0,8741	0,25
Algodão/Coco	0,9120	0,49	0,8920	0,85	0,8690	0,51

Tabela 33 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de CO com teor de 30%

Combustível B30	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\overline{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\overline{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\overline{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,5974	0,75	0,5867	0,56	0,5458	0,82
Coco	0,6282	0,71	0,5938	1,51	0,5272	1,64
Algodão	0,6082	0,89	0,5996	0,90	0,5566	0,80
Soja/Coco	0,5931	0,55	0,5860	1,40	0,5308	0,84
Soja/Algodão	0,6397	1,21	0,6067	2,00	0,5523	1,19
Algodão/Coco	0,6182	0,69	0,5953	2,80	0,5430	0,79

Conforme Gomes et al. (2013), o biodiesel contém mais oxigênio se comparado ao diesel (11% de oxigênio em peso), o que proporciona uma queima mais completa do combustível, reduzindo consequentemente a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, óxidos de enxofre, monóxido de carbono e material particulado. Entretanto ocorre a presença de funções orgânicas oxigenadas nas emissões de misturas que contém biodiesel.

Para finalizar, essa redução tem relação ao maior percentual de oxigênio no biodiesel ($C_{20}H_{37}O_2$), por parte de determinados óleos, e menor quantidade de carbono e ao número de cetano ser maior que do diesel. Os biodieseis de matérias primas de cadeias mais saturadas têm um efeito maior na diminuição de emissão de CO (VENTURI et al., 2007; KOIKE et al., 2010).

4.5.2. DIÓXIDO DE CARBONO

Na combustão completa a mistura ideal tem uma quantidade de oxigênio suficiente para queimar todo combustível, no caso do diesel, fórmula molecular média $C_{13}H_{28}$, possui em sua composição 87% de carbono e 13% de hidrogênio, necessita de 14,5 partes, em peso, de ar para obter uma mistura estequiométrica, assim o teor de CO_2 aumenta na linha de exaustão (VENTURI et al., 2002; BRUNETTI, 2012).

Analisando as Tabelas 34 e 35 concluiu-se que quanto maior o teor de biodiesel na mistura, maior é a emissão de dióxido de carbono, em comparação com diesel S-10, este emite uma quantidade menor que os demais biocombustíveis utilizados. Este resultado é similar a outros autores como: Pereira et al. (2007), relataram que as emissões de seu experimento com misturas de biodiesel de soja aumentaram as emissões de CO_2, indicando uma combustão mais completa. Labeckas e Slavinskas (2005), realizaram testes em bancada de um motor diesel de quatro tempos, quatro cilindros, com misturas de 5%, 10%, 20% e 35% com combustível diesel e concluíram que as emissões de CO_2 foram mais altas para as misturas B20 e B35.

Tabela 34 - Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de CO_2 com teor de 15%

Combustível	**Rotação (rpm)**					
B15	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ (ml min^{-1})	**CV (%)**	**$\bar{x}$ (ml min^{-1})**	**CV (%)**	**$\bar{x}$ (ml min^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,5974	0,75	0,5867	0,56	0,5458	0,82
Coco	0,6282	0,71	0,5938	1,51	0,5272	1,65
Algodão	0,6082	0,89	0,5996	0,90	0,5566	0,80
Soja/Coco	0,5931	0,55	0,5860	1,47	0,5308	0,84
Soja/Algodão	0,6397	1,21	0,6067	2,01	0,5523	1,19
Algodão/Coco	0,6182	0,69	0,5953	2,80	0,5430	0,79
Combustível						
Diesel S-10	0,0414	6,45	0,0505	5,77	0,0796	2,62

Tabela 35 - Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de CO_2 com teor de 30%

Combustível B30	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(ml min^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,4270	5,44	0,4439	4,17	0,6762	3,44
Coco	0,5475	1,69	0,5704	1,76	0,7136	1,29
Algodão	0,4974	0,42	0,5488	1,51	0,6635	0,31
Soja/Coco	0,5184	5,28	0,5416	5,46	0,6845	4,00
Soja/Algodão	0,4207	6,12	0,4539	5,07	0,6698	3,84
Algodão/Coco	0,4345	2,39	0,4614	5,27	0,6837	1,52

Entretanto, Bartholomeu, Péra e Caixeta-Filho (2016), tiveram como resultado que a redução das emissões foi pouco significativa frente ao esforço necessário para aumentar o teor do biodiesel no diesel. Apenas cerca de 4% das emissões são mitigadas quando o teor do biodiesel aumenta de 3% para 50% no diesel.

Para Perin et al. (2015) Na marcha lenta, sem aplicação de carga, apenas 15% do O_2 é utilizado nesse processo. Portanto, o modo de operação foi responsável por variações de até 45% nas emissões de O_2, e o tipo de combustível foi responsável por apenas 2% de variação. Essas emissões de O_2 determinam o tipo de combustão ocorrida na câmara e a exaustão de gases oriundo do processo, se no processo de funcionamento do motor fosse aplicado uma carga, teríamos o aumento da emissão de CO_2 devido ao maior consumo de combustível de biodiesel misturado e devido à presença excessiva de oxigênio na estrutura molecular do biodiesel (YUNUS et al., 2013).

Desta forma, o aumento ou a redução está relacionada com o processo de combustão. As características das emissões do veículo desses poluentes são influenciadas pelas condições de funcionamento do motor (carga, velocidade e temperatura de ignição), qualidade e tipo de combustível (AMARAL et al., 2017).

O desempenho de um motor de combustão interna está fortemente associado à quantidade de ar admitido e retido no interior dos cilindros, pois, quanto mais ar é admitido, maior também será a quantidade de combustível a ser adicionado e posteriormente oxidado (BRUNETTI, 2012).

Para Islam et al. (2013), uma combustão completa foi obtida com maior mistura de biodiesel. Portanto, a mistura de biodiesel é muito mais ecológica em comparação com o diesel convencional, pois produzia menos CO e CO_2, isso é explicado pela natureza oxigenada do combustível, assim são reconhecidos benefícios atribuídos ao fato das plantas que os geram consumirem o CO_2 produzido em suas combustões para realizar fotossíntese (BRUNETTI, 2012).

4.5.3. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Foi verificado as emissões de benzeno utilizando diesel S-10 nas diferentes rotações: 2000 rpm (0,0096 $mg.s^{-1}$), 2500 rpm (0,0096 $mg.s^{-1}$) e 3500 rpm (0,0090 $mg.s^{-1}$), constatando uma diminuição com aumento da rotação e comparando as emissões, em alta rotação, com as misturas B15 e B30, Tabela 36 e 37, houve uma redução média de aproximadamente 2,55% utilizando biodiesel de coco com teor de 15 % comparado ao diesel S-10, e uma redução de 33,85% quando se aumentou o teor da mistura para 30% no biodiesel de soja/coco.

Conforme Corrêa e Klachquin (2006), a redução média das emissões BTX foi de 4,2% para B2, 8,2% para B5 e 21,2% para B20. Magara-Gomez et al. (2012), demonstraram que as reduções nas emissões de benzeno podem chegar a taxas de 54% para B50 comparado ao B0.

Amaral et al. (2017), estudaram um motor a diesel operando à velocidade de 1800 rpm e 0% de carga, utilizando biocombustíveis e misturas binárias. Aos 15 minutos do motor em operação as emissões mostraram um efeito negativo no teor de benzeno em biodiesel de soja (B100) comparado à mistura de diesel com 5% de biodiesel (B5). As diferenças qualitativas nas emissões provenientes da combustão das diferentes misturas de biodieseis foram verificadas, percebendo-se uma diminuição significativa na quantidade de hidrocarbonetos (aromáticos ou não) emitidos quando se aumenta a quantidade de biodiesel no combustível (MIRANDA, 2007).

Em relação aos biodieseis oriundos de diversas matérias-primas constatamos que não houve diferença significativa entre elas, o biodiesel de coco teve as menores emissões, mas em comparação ao aumento percentual de biodiesel na mistura o biodiesel de soja/coco e soja foram destaque com menos emissões gasosas deste analito.

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 (FERREIRA et al., 2008).

Para Magara-Gomez et al. (2012), concluíram com base nos resultados que a mistura de óleo diesel de petróleo com biodiesel reduz o risco para a saúde associado à exposição a poluentes atmosféricos perigosos presentes no escape de um veículo.

Tabela 36 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de benzeno com teor de 15%.

Combustível B15	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,0092	0,03	0,0092	0,03	0,0090	0,52
Coco	0,0090	0,19	0,0089	0,06	0,0088	0,01
Algodão	0,0095	0,03	0,0095	0,08	0,0091	0,10
Soja/Coco	0,0091	0,01	0,0091	0,03	0,0089	0,32
Soja/Algodão	0,0095	0,02	0,0094	0,03	0,0090	0,07
Algodão/Coco	0,0090	0,09	0,0090	0,01	0,0089	0,01

Tabela 37 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de benzeno com teor de 30%

Combustível B30	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,0064	0,74	0,0062	0,05	0,0060	1,53
Coco	0,0062	0,05	0,0060	0,05	0,0059	1,73
Algodão	0,0065	0,17	0,0063	0,12	0,0062	0,26
Soja/Coco	0,0063	0,30	0,0061	0,03	0,0059	1,09
Soja/Algodão	0,0064	0,05	0,0062	0,03	0,0061	0,86
Algodão/Coco	0,0063	0,06	0,0061	0,03	0,0060	3,58

Porém Corrêa e Klachquin (2006), encontraram diversos trabalhos, discordante, disponíveis na literatura sobre as emissões dos poluentes legislados. Contudo, existe uma

carência sobre as emissões dos poluentes não legislados, que também possuem relevante importância na química da atmosfera e consequentemente na saúde coletiva.

As emissões de tolueno comparadas com benzeno foram mais baixas utilizando o diesel S-10 em baixa, média e alta rotação os valores foram 0,0045, 0,0044 e 0,0042 (mg s^{-1}), respectivamente. Isso foi verificado por Amaral et al. (2017), ao utilizarem B100 de óleo de soja que emitiu mais benzeno e menos tolueno em comparação com B5. Entretando, os resultados do teste t de Student mostrou que as emissões de benzeno e tolueno não foram estatisticamente diferentes.

O comportamento na utilização do biodiesel foi o mesmo em relação ao benzeno, emissão de menos poluente em altas rotações, como pode ser visto nas Tabelas 38 e 39. Notou-se que ao aumentar a concentração de biodiesel na mistura o comportamento foi esperado, uma vez que há redução na emissão deste hidrocarboneto, visto que o biodiesel B100, não possui compostos aromáticos, destaque para o biodiesel de coco que ao aumentar o percentual de 15 para 30% obteve uma redução próxima a 78% na emissão deste aromático além de influenciar quando misturado com outros óleos como soja e algodão, melhorando o biocombustível. O biodiesel de soja e algodão tiveram redução nas emissões ao aumentar o percentual de biodiesel na mistura em 50,70 e 47,30%, respectivamente. Ao misturar os óleos soja/coco e coco/algodão e redução nas emissões de tolueno foram para 73 e 75,90% um aumento percentual de quase 30%. Isso ocorre devido ao tipo de biocombustível e ao funcionamento do motor, não seria verdadeiro se houvesse a aplicação de carga conforme Amaral et al. (2017) mostraram que, em cargas elevadas, há um aumento nas emissões desses poluentes porque a disponibilidade de o oxigênio diminui. Neste estudo, os biocombustíveis foram testados em um motor sem carga, devido à maior disponibilidade de oxigênio resultando em uma menor emissão.

Tabela 38 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de tolueno com teor de 15%

Combustível B15	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$(mg s^{-1})	**CV (%)**	**$\bar{x}$ (mg s^{-1})**	**CV (%)**	**$\bar{x}$ (mg s^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,0038	0,46	0,0037	0,25	0,0036	0,15
Coco	0,0037	0,13	0,0037	0,04	0,0036	0,09
Algodão	0,0038	0,12	0,0038	0,06	0,0038	0,06
Soja/Coco	0,0037	0,12	0,0037	0,11	0,0037	0,11

Soja/Algodão	0,0038	0,12	0,0038	0,14	0,0038	0,04
Algodão/Coco	0,0038	0,24	0,0038	0,12	0,0037	0,06

Tabela 39 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de tolueno com teor de 30%

Combustível B30	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,0023	0,23	0,0023	0,23	0,0018	0,17
Coco	0,0012	0,43	0,0010	0,18	0,0008	0,03
Algodão	0,0023	0,23	0,0023	0,23	0,0020	0,02
Soja/Coco	0,0013	0,41	0,0013	0,41	0,0010	0,02
Soja/Algodão	0,0023	0,23	0,0020	0,02	0,0019	0,02
Algodão/Coco	0,0014	0,48	0,0012	0,43	0,0009	0,05

As emissões do isômero p-xileno (Tabela 40 e 41) foram maiores que o tolueno e menores que o benzeno, mas seguindo o mesmo comportamento de redução da quantidade emitida ao aumento de rotação. Desta forma, o diesel S-10 teve uma redução de 4,6% com aumento de rotação enquanto o B15 de soja teve uma redução acima de 14%, isso pode ser explicado pelo aumento de 4% em volume de biodiesel na mistura com diesel, demostrando que o aumento no percentual tem um efeito bem significativo no meio ambiente. Assim, quanto maior o teor de biodiesel na mistura e maior for a rotação, tem-se uma maior disposição de oxigênio na mistura, propiciando uma combustão mais completa e reduzindo as emissões destes gases.

Ao comparar os biodieseis com diferentes fontes oleaginosas as maiores reduções foram verificadas no biodiesel com maior teor na mistura e destaque para o coco e a soja.

Tabela 40 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de p-xileno com teor de 15%

Combustível B15	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,0063	0,83	0,0062	1,32	0,0054	0,87
Coco	0,0055	0,87	0,0054	0,87	0,0054	0,88
Algodão	0,0063	0,75	0,0063	0,76	0,0055	2,60
Soja/Coco	0,0055	1,70	0,0054	0,01	0,0055	1,75
Soja/Algodão	0,0063	1,31	0,0063	1,33	0,0054	0,87
Algodão/Coco	0,0063	0,01	0,0063	0,24	0,0054	1,23
Combustível						
Diesel S-10	0,0065	1,94	0,0063	1,30	0,0062	0,68

Tabela 41 – Média (n=3) e coeficiente de variância das emissões gasosas de p-xileno com teor de 30%

Combustível B30	**Rotação (rpm)**					
	2000		2500		3500	
	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**	$\bar{x}$ **(mg s^{-1})**	**CV (%)**
Soja	0,0033	0,06	0,0032	0,22	0,0030	0,40
Coco	0,0032	0,09	0,0032	0,03	0,0029	1,04
Algodão	0,0033	0,11	0,0032	4,11	0,0031	0,16
Soja/Coco	0,0032	0,15	0,0032	0,35	0,0031	1,78
Soja/Algodão	0,0033	0,04	0,0033	0,15	0,0030	0,06
Algodão/Coco	0,0034	0,06	0,0032	4,72	0,0029	1,33

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos se pode concluir, que:

A utilização de planejamento experimental na síntese de biodiesel de óleo de soja com objetivo de combinar as variáveis para avaliar os parâmetros: razão molar, tempo e percentual de catalisador se mostrou satisfatório. Os rendimentos médios da reação de transesterificação tanto por rota etílica quanto metílica apresentaram valores acima de 90%, além de determinar as variáveis de maior influência no processo. Ao se comparar os dois tipos de álcool, o metanol mostrou-se mais viável, pois os custos para uma produção de biodiesel são elevados comparado ao diesel, assim, maximizar rendimentos pode ser uma solução para viabilizar o processo.

Na produção dos biodieseis com diferentes fontes oleaginosas, a soja mostrou-se importante no processo, pois além de ter sua cadeia produtiva bem estruturada no País, a sua utilização gerou um maior rendimento. O óleo de coco apresentou um rendimento bem significativo e grande influência no melhoramento da qualidade do biodiesel quando misturado a outras fontes oleaginosas, algodão e soja. Todos os biodieseis se enquadraram nos parâmetros de qualidade (massa específica e viscosidade cinemática) atribuídos pela ANP.

Para a determinação da metodologia quantitativa dos gases de exaustão (benzeno, tolueno e p-xileno) foi satisfatória, devido a sensibilidade em obter baixas vazões mássicas. As vantagens apontadas na revisão bibliográfica na utilização de headspace dinâmico na calibração do cromatógrafo, foi confirmada durante a análise do experimento.

Com relação a combustão dos biodieseis, ficou evidenciado que quanto maior o teor de biodiesel na mistura menor a emissão de gases poluentes, com exceção do dióxido de carbono que aumentou, devido a melhor reação na câmara de combustão. O biodiesel de coco foi o que teve maior destaque com menos emissões, entretanto estas variações com os diferentes biodieseis não foram significativas entre elas. O benzeno foi o COV com maior emissão seguido do isômero p-xileno e tolueno, vale salientar que o biodiesel por ser um biocombustível sintetizado por biomassa não possui aromáticos em sua composição, este advém da mistura com diesel, merecendo atenção por se tratar de gases sem legislação específica quanto a quantidade a ser emitida.

Finalizando o trabalho, este estudo apresenta resultados significativos e análogo a outros autores que afirmam o biodiesel como fonte energética de mitigar a poluição do ar, por ser um combustível renovável.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAILEH, W. M.; ALQDAH, K. S.; Performance of diesel engine fuelled by a biodiesel extracted from a waste cocking oil. **Energy procedia**, v. 18, p. 1317-1334, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Brasília: **Ministério de Minas e Energia, Definição do biodiesel de acordo com as normas ANP.** 2016a. Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Acesso em 17 de julho de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Brasília: **Ministério de Minas e Energia, Dados estatísticos em relação a produção de biodiesel em metros cúbicos em escala comercial no Brasil**. 2016b. Atualizado em 03 de janeiro de 2019. Disponível em: http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos. Acesso em: 22 de julho de 2019.

ALMEIDA, A. de.; ELIAN, S.; NOBRE, J.; Modificações e alternativas aos testes de Levene e de Brown e Forsythe para igualdade de variâncias e médias. **Revista Colombiana de Estatística**. v. 31, n. 2, p. 241-260, 2008.

ALMEIDA, H. M. L; DUARTE, E. S. A; NETO, J. G. V. Síntese de Biodiesel pela Reação de Transesterificação Básica com Óleo de Soja. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 23, p. 95-98, 2018.

ALMEIDA, J. K. P. de.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. de M.; RODRIGUES, D. de P.; MELLO, J. R. de.; Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. **XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual**: Desafios da Engenharia de Produção na Consolidação do Brasil no Cenário Econômico Mundial Belo Horizonte, MG, Brasil, 04 a 07 de outubro de 2011.

ALVES, C. T.; **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO_2 supercrítico**. Tese (Doutorado) - Universidade da Bahia, 2012. 213f.

ALVIM, D. S.; LUCIANA, V. G.; SANDOS, M. H. dos.; YAMAZAKI, A.; Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. Studies of the volatile organic compound's precursors of ozone in São Paulo city. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 16, n. 2, p. 189-196, ISSN 1413-4152, 2011. http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522011000200013.

AMARAL, B. S.; VENTURA, L. M. B.; AMARAL, A. S.; NETO, F. R. A.; GIODA, A.; BRAZ, J.; Concentration Profiles of Regulated and Unregulated Pollutants Emitted from the Combustion of Soybean Biodiesel and Diesel/Biodiesel Blend Originating of a Diesel Cycle **Engine. Chem. Soc**., v. 28, n. 4, p. 659-668, 2017. http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160216

AMARAL, I. C. C.; CARVALHO, L. V. B. de.; PIMENTEL, J. N. da S.; PEREIRA, A. C.; VIEIRA, J. A.; CASTRO, V. S. de.; BORGES, R. M.; ALVES, S. R.; NOGUEIRA, S. M.; TABALIPA, M. de M.; OTERO, U. B.; OLIVEIRA, K. M. P. G. de.; CORRÊA, S. M.; FONSECA, A. S. A.; MOREIRA, J. C.; PERES, F.; TEIXEIRA, L. R.; MENEZES, M. A. C.; MATTOS, R. de C. O. da C.; SARCINELLI, P. de N.; LARENTIS, A. L.; Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, n. 1, p. 1-14, ISSN 0303-7657, 2017. http://dx.doi.org/10.1590/2317-6369000124515

AOCS. American Oil Chemists' Society. Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes, Champaign, Illinois, AOCS Press, 2006.

APROBIO. Programa nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB. Disponível em: <https://aprobio.com.br/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb> Acessado em 30/08/2019.

ARRUDA, A. P.; FRAGA, I. M.; SOUSA, D. de A.; ITOKAGI, D. M.; PEREIRA, C. S.; PEREIRA, N. G.; Planejamento fatorial para otimização das condições da reação de transesterificação alcalina do óleo de pequi (Caryocar brasiliense Cambess). **ENGEVISTA**, v. 19, n. 1, p. 132-145, 2017.

BARTHOLOMEU, D. B.; PÉRA, T. G.; CAIXETA-FILHO, J. V.; Logística sustentável: avaliação de estratégias de redução das emissões de CO_2 no transporte rodoviário de cargas. **Journal of Transport Literature**. v. 10, n. 3, p. 15-19, 2016.

BASTOS, J. L. D.; DUQUIA, R. P.; Medidas de dispersão: os valores estão próximos entre si ou variam muito? **Scientia Médica**, Porto Alegre, v. 17, n. 1, p. 40-44, 2007.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, dos E. N.; Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. A panorama of catalysis in Brazil in the last 40 years. **Quím. Nova**. v.40, n.6, ISSN 1678-7064, 2017. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083

BHUIYA, M.; RASUL, M.; KHAN, M.; ASHWATH, N.; Performance and emission characteristic of binary mixture of poppy and waste cooking biodiesel. **Energy Procedia**. n 110, p. 523-528, 2017.

BIASI, L. H.; ZANCAN, E. C.; **Atualização do modelo de regressão linear múltipla para avaliação de imóveis tipo apartamento na cidade de criciúma** – SC. UNESC- Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2017.

BiodieselBR. a2011- Biodiesel etílico obtido a partir de misturas de óleo de soja e óleo de mamona <https://www.biodieselbr.com/revista/010/direto-do-laboratorio-10>, 2007. Acesso em 25/12/2019.

BORBA, P. F. de S.; MARTINS, E. M.; CORREA, S. M.; RITTER, E.; Emissão de gases do efeito estufa de um aterro sanitário no Rio de Janeiro Greenhouse gases emissions from a landfill in Rio de Janeiro. **Eng Sanit Ambient.** v.23, n.1, p. 101-111. DOI: 10.1590/S1413-41522018167438, 2018.

BRASIL. Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n.º 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

BRAUN, J. V.; RENNER, R. E.; FRITZEN, T.; ESPÍNDOLA, G. C.; FONTOURA, L. A. M.; **Comparação de propriedades de ésteres graxos metílicos e etílicos obtidos por transesterificação de óleos vegetais por processo em duplo estágio**. Biocom. 10° Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Recife-Pernambuco, 2017.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel – A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.

BRUNETTI, F.; **Motores de Combustão Interna**. v. 1, ed.1, Blucher. Mauá. ISBN: 9788521207085, 2012.

BURNETT, R. T.; POPE, C. A.; EZZATI, M.; OLIVES, C.; LIM, S. S.; MEHTA, S.; SHIN, H. H.; SINGH, G.; HUBBELL, B.; BRAUER, M.; ANDERSON, H. R.; SMITH, K. R.; BALMES, J. R.; BRUCE, N. G.; KAN, H.; LADEN, F.; PRUSS-USTUN, A.; TURNER, M. C.; GAPSTUR, S. M.; DIVER, W. R.; COHEN, A.; An Integrated Risk Function for Estimating the Global Burden of Disease Attributable to Ambient Fine Particulate Matter Exposure. **Environmental Health Perspectives**. v. 122, n. 4. 2014.

CAMARGO, L. F. R.; MOREIRA, V.; VACCARO, G. L.; Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no desenvolvimento de novos produtos em uma empresa de saneantes. Application of design of experiments for product development in the sanitizing industry. **Estudos Tecnológicos**. v. 5, n.3. p. 404-420, 2009.

CAMPOS, B. L. de O.; FRAGA, M. M.; JUNIOR, E. F. da C.; Modelagem empírica da pressão de vapor de soluções aquosas de cloreto de sódio. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer**. v.13, n.24, p. 1670, 2016.

CAMPOS, R. F. F. de; COSTA, D. D.; Análise do impacto ambiental pela dispersão de poluentes atmosféricos, através da queima de resíduos. Analysis of the environmental impact by the dispersion of air pollutants, through the burning of waste. **InterfacEHS – Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**. v. 12, n.1, 1980-0894, 2017.

CARVALHO, A.; **Caracterização físico-química do biodiesel de algodão**. 50p: il Dissertação (Mestrado em mecanização agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2018.

CARVALHO, A.; SILVA, J. de X.; LAURINDO, G. M.; BARBOSA, J. A.; FERRAZ, G. A. e S.; NETO, P. C.; FRAGA, A. C.; **Densidade de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão**. 7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel Florianópolis, Santa Catarina 04 a 07 de novembro de 2019.

CARVALHO, C. H. R. de; **Emissões relativas de poluentes do transporte urbano**. ipea boletim regional, urbano e ambiental. n. 5, 2011.

CARVALHO, S. A. E. S.; **Equilíbrio líquido na produção do biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, 2007. 121 p.

CASTRO, L. da S.; BARAÑANO, A. G.; Predição de parâmetros de qualidade do biodiesel de diferentes oleaginosas. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**. v. 17, n. 1. ISSN: 1517-0276 / EISSN: 2236-5362, 2019.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N.; Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a determinação de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v.9, n.1. 2008.

CNT. SEST. SENAC. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. 2012.Disponível em:<https://repositorio.itl.org.br/jspui/handle/123456789/161>.Acesso em:

COLLINS, C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; **Introdução a métodos cromatográficos**. 7ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e Etilbenzeno na Atmosfera da Estação de Monitoramento de Pinheiros - Município de São Paulo – SP 2013 – 2014. 2016

COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. a2018. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. n°. 108-88-3. Tolueno. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. a2018. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. n°. 100-41-4. Etilbenzeno. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. a2018. FIT- Ficha de Informação Toxicológica. n°. 71-43-2. Benzeno. 2012.

CORRÊA, S. M.; KLACHQUIN, G. A. de; Compostos aromáticos emitidos por misturas diesel / biodiesel. **XXVI ENEGEP** - Fortaleza, CE, Brasil, 9 a 11 de outubro de 2006.

COSTA, L. G. A.; **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinar fármacos anti-tuberculose em efluente hospitalar**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de ciências exatas e da terra, Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2018.

DAPPER, S. N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R.; Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. **ESTUDOS AVANÇADOS**. v. 30, n. 86, 2016.

DENARI, G. B.; SACILOTO, T. R.; CAVALHEIRO, E. T. G.; Avaliação do uso de planilhas computacionais como uma ferramenta didática em química analítica qualitativa. **Quim. Nova**, v. 39, n. 3, p. 371-375, 2016.

DIAS, M. S; MICHELIN, C. F; SILUK, J. C. M; LEAL, B. S; SAVIAN, B. S. O Impacto do Processo do Biodiesel em Relação ao Meio Ambiente de uma Empresa da Região Sul do Brasil. **Revista ESPACIOS**, v. 37, n. 5, p. 1-12, 2016.

ESCUCIATTO, E.; DZIEDZIC, E.; VASCONCELOS, E. C. de.; A influência da renovação da frota de veículos na qualidade do ar na região central de Curitiba. **RBCIAMB**, n.42, p. 2-11, DOI: 10.5327/Z2176-947820160198, 2016.

ESTEVES, R. A.; PEREIRA, R. G.; Análise sobre a Evolução do Biodiesel no Brasil. Analysis of the Evolution of Biodiesel in Brazil. **Revista Espacios**. v. 37, n. 2, p.2, 2016.

FÁBIO, M. F.; SILVA, M. S.; LIMA, A. M. F.; ROCHA, A. M.; SOARES, P. M.; KONISH, F.; **Biodiesel no mundo e no Brasil: Situação atual e cenários futuros**. 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. novembro de 2015. São Paulo

FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; REZENDE, C. M.; PINTO, A. C.; Análise de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. Development and validation of a methodology FOR analysis of biodiesel: diesel blends using gas chromatography-mass spectrometry. **Quím. Nova**, v.30, n.8, ISSN 1678-7064,2007. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000800020

FARIAS, S. L. de.; COSTA, L. G. da.; CALILI, R. F.; RIOS, R. M.; OLIVEIRA, E. C. de.; Avaliação metrológica da curva analítica para determinação do teor de enxofre em baixíssimas concentrações em óleo diesel S-10. **Quim. Nova**, v. 38, n. 6, p. 852-858, 2015. http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150071.

FELIZZOLA, J. F.; COSTA, C. F. G. da; VASCONCELOS, S. S.; **Passo a passo para o uso do cromatógrafo gasoso modelo CG-CP 3800 Varian para análises de gases d efeito estufa (GEEs).** Embrapa Amazônia Oriental. Doc.403, 2014.

FERNANDES, F. M.; SILVA, M. S.; LIMA, A. M. F.; ROCHA, A. M.; SOARES, P. M.; KONISH, F.; **Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros**. AGRENER GD. 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural 11 a 13 de novembro de 2015. Universidade de São Paulo – USP – São Paulo.

FERREIRA, D. F.; SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. SISVAR: a program for statistical analysis and teaching. Revista Científica Symposium, Lavras, v. 6, n. 2, p. 36-41, 2008.

FREITAS, V. F; POLYCARPO, R. C; SILVA, L. B; SANTOS, A. L. A; Participação da agricultura Familiar no Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) no período

de 2008 a 2015. **Revista Desenvolvimento Socioeconômico em debate**, v. 3, n. 2, 2017. Disponível em: http://periodicos.unesc.net/RDSD/article/view/4044/3976.

FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE MEDICINA E SEGURANÇA DO TRABALHO (FUNDACENTRO). Efeitos da exposição ao benzeno para a saúde. Série Benzeno. Fascículo 1. São Paulo, 2012.

FUNDACENTRO, NHO 02. Análise qualitativa da fração volátil (vapores orgânicos) em colas, tintas e vernizes por cromatográfica gasosa/detector de localização de chama: FUNDACENTRO, p. 44, 1999.

GALINA, D.; **Análise da influência da temperatura e do tempo na transesterificação direta da Nannochloro psisoculata para produção de biodiesel**. 71f. Tese (Mestrado em Energia) – Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

GALVIS, M. T.C.; GALLO, W. L. R.; **Projeção do óleo de palma na produção de biodiesel no marco regulatório B15 em 2023 e o entrante programa do RenovaBio**. 7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel Florianópolis, Santa Catarina 04 a 07 de novembro de 2019.

GAZZONI, D. L.; **Balanço de emissões de CO2 por biocombustíveis no Brasil: histórico e perspectivas**. Documentos 334. Embrapa. ISSN 2176-2937, 2014.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M.; Comparação entre injeção na coluna ("on-column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. **Quím. Nova**. v.24, n.2. ISSN 0100-4042, 2001. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000200004.

GOMES, S.; GAUER, M. A.; SCHIRMER, W. N.; SOUZA, S. N. M. de; Análise da concentração mássica de materiais particulados provenientes da combustão de diesel e biodiesel. Analysis of the mass concentration of particulate matter from the combustion of diesel and biodiesel. Ambiência - **Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**. v. 9, n. 2, 2013.

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

GONÇALVES, E. S.; BORGES, R. M.; CARVALHO, L. V. B. de.; ALVES, S. R.; ANDRÉ, L. C.; MOREIRA, J. C.; Estratégias analíticas com cromatografia e espectrometria de massas para biomonitorização da exposição ao benzeno pela determinação do ácido S-fenilmercaptúrico urinário. Analytical strategies with chromatography and mass spectrometry for biomonitoring of benzene exposure by determination of urinary S-phenylmercaturic acid. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, n. 42, ISSN: 2317-6369. http://dx.doi.org/10.1590/2317-6369000127615, 2017.

GONÇALVES, M. D.; SILVA, F. C. da; MARIA, A. C. L.; SOUZA, L. A. de; OLIVEIRA, P. C. O. de; Produção e caracterização de biodiesel produzido com óleos unitários e misturas binárias. **RBCIAMB**, n.53, p. 33-50. ISSN 2176-9478, 2019.

GUIMARÃES, C. C.; SANTOS, V. M. L. dos.; CORTEZ, J. W.; SANTOS, L. di P. G. dos.; Redução da emissão de material particulado em função da inserção de misturas do biodiesel de soja e mamona ao diesel. Reduction emission of particulate matter as a function of insertion of biodiesel mixtures from soybean and castor bean in diesel. **Eng Sanit Ambient**. v.23, n.2, p. 355-362, DOI: 10.1590/S1413-41522018168718, 2018.

GUIMARÃES, C. de S.; **Controle e monitoramento de poluentes atmosféricos**. Ed. 1. Rio de janeiro. Editora Elsevier. ISBN 978-85-352-7653-4, 2016.

GUIMARÃES, R. P. de F.; Toxicologia das emissões veiculares de diesel: um problema de saúde ocupacional e pública. Toxicology of diesel vehicular emissions: an occupational and public health matter. **Revista de Estudos Ambientais**, v.6, n.1, p. 82-94, 2004.

GURGATZ, B. M.; MOREIRA, C. A. B.; ANTONIACONI, G.; REIS, R. A.; Teloschistes flavicans (sw.) Norman como indicador de poluição atmosférica em Paranaguá – PR. **RBCIAMB**. n.44, p. 27-39, 2017. DOI: 10.5327/Z2176-947820170105

HELTON, A. R.; CHAVES, L. I.; SECCO, D.; REOLON, C. B.; WAZILEWSKI, W. T.; VELOSO, G.; Avaliação das emissões de Monóxido de carbono (CO) em um motor-gerador ciclo diesel utilizando diesel e biodiesel. **Acta Iguazu**, v.1, n.1, p. 8-14, 2012.

IBP. Agenda da indústria. Petróleo, gás e biocombustíveis: 2016-2017. 2017a.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ. Nº 8298: Material de referência certificado de BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto-, meta- e para-) em metanol. rev 2. 2012.

ISLAM, M. A.; AYOKO, G. A.; BROWN, R.; STUART, D.; HEIMANN, K.; Influence of fatty acid structure on fuel properties of algae derived biodiesel. **Procedia Engineering**. n. 53, p. 591-596, 2013.

JÚNIOR, A. U. A; SILVA, A. S; CARVALHO, M. W. N. C. PEREIRA, K. R. O. Armazenamento, estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel metílico de soja. **Scientia Plena**, v. 13, n. 3, 2017.

JUNIOR, O. de S.; SOUZA, M. T. S. de.; A regulamentação como indutora de tecnologias ambientais para a redução de emissões tóxicas em veículos leves no Brasil. **Cad. EBAPE.BR**, v. 16, n. 4, p. 748-760. ISSN 1679-3951, 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.1590/1679-395164314.

JUNIOR, R. P.; CASTRO, M. C. A. A. de; COSTA, A. A. da; Desenvolvimento de correlação para estimativa da taxa de geração per capita de resíduos sólidos urbanos no estado de São Paulo: influências da população, renda per capita e consumo de energia elétrica. Development of a correlation to estimate per capita municipal solid waste generation rates in São Paulo state, Brazil: population, per capita income and electricity consumption influences. **Eng Sanit Ambient.** v.23, n.2, p. 415-424, 2018. DOI: 10.1590/S1413-41522018167380

LABECKAS, G.; SLAVINSKAS, S.; The effect of rapessed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. **Energ. Convers**, v. 47, p. 1954-1967. 2006

LELIEVELD, J.; EVANS, J. S.; FNAIS, M.; GIANNADAKI, D.; POZZER, A.; The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature.** v. 525, p. 367–371. 2015.

LIAQUAT, A. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; RIZWANUL FATTAH, I. M.; HAZRAT, M. A.; VARMAN, M.; MOFIJUR, M.; SHAHABUDDIN, M.; Effect of coconut biodiesel blended fuels on engine performance and emission characteristics. **Procedia Engineering**. v. 56, p. 583-590, 2013.

LIMA, A. L.; LIMA, A. P.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M.G.; FABRIS, J. D.; Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel. **Ecl. Quím.,** São Paulo, v. 35, n. 4, p. 101 – 106, 2010.

LIMA, DE A. P.; LIMA, DE A. L.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.;Application of Factorial Design and Response Surface Methods to Optimize Ethyl Biodiesel Production from Corn Oil. Rev. Virtual Quim., v.5, n.5, p. 817-827, 2013.

LIMA, F. C. A.; **Produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba usando como catalisador óxido misto de alumínio e estanho**. Dissertação. (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica) - Universidade de Brasília Instituto de Química Programa de Pós-Graduação Laboratório de Materiais e Combustíveis, Brasília, Distrito Federal, 2018.

LIMA, T. C. B.; **Estudo e Comparação de três diferentes métodos para Cálculo de Pressão de Vapor**. Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1997.

LIMA, Y. M. M.; VIEGAS, I. M. A.; BARRADAS FILHO, A.; O.; da SILVA, L. M. S.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; Otimização multivariada do rendimento da síntese de biodiesel de dendê. 57° Congresso Brasileiro de Química. Outubro-Rio Grande do Sul.2017.

LOURENÇO, J. E. S.; SILVA NETO, L. D.; SILVA, C. S.; COÊLHO, D. G.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; **Extração Mecânica de óleo do coco (cocos nucifera l).** XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. XVI Encontro Brasileiro sobre ensino de Engenharia Química. Fortaleza-Ceará, 2016.

MACHADO, M. M.; MACHADO, M. M.; DUTRA, A. R. de A.; MOECKE, E. H. S.; CUBAS, A. L. V.; Construção de um reator de plasma descarga corona para eliminação de compostos orgânicos voláteis. Construction of a corona discharge plasma reactor for elimination of volatile organic compounds. **Rev. Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 128-131, ISSN 0100-4042

MARINHO, M. R. M.; DE CASTRO, W. B.; **Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores**. XXXIII- Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia – COBENGE, Campina Grande, 2005.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. de S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M.; Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. ***Quim. Nova***, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

MENDES, M.; MACGADO, J. M. H.; DURAND, A.; COSTA-AMARAL, I. C.; VALENTE, D.; GONÇALVES, E. S.; ARCURI, A. S. A.; TREVISAN, E. A.; SARCINELLI, P. de N.; ARENTIS, A. L.; MOURA-CORREA, M. J.; ANDRÉ, L. C.; Normas ocupacionais do benzeno: uma abordagem sobre o risco e exposição nos postos de revenda de combustíveis. Occupational regulation for benzene: an approach on risk and exposure in gas stations. **Rev Bras Saude Ocup**. v. 42, n.1, ISSN: 2317-6369, 2017. http://dx.doi.org/10.1590/2317-6369000127515

MENDOW, G.; QUERINI, C.; BENÍTEZ, B.; CARVALHO, M.; **Produção de Biodiesel Através de Transesterificação Etílica em Duas Etapas: Influência da Temperatura e do Catalisador**. 5° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Salvador- Bahia. 2012.

MENEGHETTI, S. P; MENEGHETTI, M. R; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MERTEN, H. O.; SILVA, M. B.; CALDAS, L. R.; SPOSTO, R. M.; Henrique Oliveira et al. Compostos orgânicos voláteis de tintas imobiliárias e certificações ambientais: estudo de caso

para subsolos. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 13, n. 1, p. 128 – 132, 2017. https://doi.org/10.5216/reec.v13i1.41988

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES (MCTIC). Plano de ciência, tecnologia e inovação para petróleo e gás natural: 2018-2022, ISBN: 978-85-88063-67-9, 2018.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. Resolução CONAMA nº 03, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre o estabelecimento de padrões nacionais de qualidade do ar determinando as concentrações de poluentes atmosféricos. In: MMA. Livro das Resoluções do CONAMA. Brasília, 2005.

MIRANDA, G. R. de; **Avaliação das emissões provenientes da combustão de diesel, biodiesel de resíduos de óleo de fritura e suas misturas**. n Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2007.

MIRANDA, G. R. de; LISBOA, H. de M.; MEIER, H. F.; VIEIRA, M. M.; HARTMANN, E. M.; Avaliação das emissões de CO, NO, NOx e SO2 provenientes da combustão, em motor monocilíndrico, de misturas de diesel e biodiesel de óleo de fritura. **REVISTA DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS**, v.7, n.2, p. 33-43, ISSN 1981-8858, 2013.

MOHALLEM, D. F.; TAVARES, M.; SILVA, P.L; GUIMARÃES, E. C.; FREITAS, R. F.; Avaliação do coeficiente de variação como medida da precisão em experimentos com frangos de corte. Evaluation of the coefficient of variation as a precision measure in experiments with broilers. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec**., v.60, n. 2, p. 449-453, 2008.

MOREIRA, D. C.; Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores diesel. Pure vegetable oil use as fuel diesel engines. **DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**. v. 2, n. 2, p.240-251. 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.20873/uft.2359-3652.2016v2n2p240

NASCIMENTO, J. O.; NEIDE, I. G.; GONZATTI, S. E. M.; Objetos de aprendizagem e o Microsoft excel como ferramentas auxiliares no ensino de física. **Revista Caderno Pedagógico, Lajeado**, v. 13, n. 1, 2016.

NOVAES, C.G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO, Júnior, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Rev. Virtual Quim**. v. 9, n. 3. 2017.

NUNES, P. G. K.; **Simulação Termodinâmica para Motores Diesel**. n Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2017. ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6403-0407

OLIVEIRA, C. J; JUNIOR, J. A. M. C; ALVES, C. T. Influência da variação da razão molar álcool/óleo e percentual de catalisador na síntese do biodiesel a partir de óleo residual**. e-xacta**, v. 8, n. 1, p. 43-56, 2015.

OLIVEIRA, M. A. B.; MARTINS, D. F. F.; TIBURTNO, G. de L.; CARDOSO, N.; MENEZES, A. L. R. de.; **Síntese e caracterização de biodiesel de algodão e soja**. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. III Workshop de engenharia de Petróleo. Campina Grande-PB, 2015.

OLIVEIRA, R. de S.; BORGESA, M. F.; VIEIRA, A. T.; HENRIQUE, M. A.; RIBEIRO, E. A. M.; BEZERRA, F. A.; PORTELA, F. M.; PEREIRA, N. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. de.; RUGGIERO, R.; Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Quim. Nova**, v. 41, n. 2, p. 121-128, 2018. http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170164

OLIVEIRA, T.; GOUVÊA, E. P.; ODAGIMA, A. M.; SHITSUKA, D. M.; SHITSUKA, R.; Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. Educação, Gestão e Sociedade: **revista da Faculdade Eça de Queirós**, 7a, n. 27, ISSN 2179-9636, 2017.

ONU - Organização das Nações Unidas. <https://nacoesunidas.org/emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-subiram-16-ao-ano-entre-2008-e-2017/>. Acesso em junho de 2019.

PAGAN, F. de S; LUZ, M. S; FERREIRA, D. C. Otimização estatística da produção de biodiesel a partir de óleos residuais de frituras em rota etílica. **Enciclopédia Biosfera**. **Centro Científico Conhecer** – Goiânia, v. 13, n. 24, p. 1692, 2016.

PAULA, C. D; BARROS, F. J. S; CORREIA, L. M; VIEIRA, R. S. Avaliação de catalisador a base de conchas de ostras para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial. **HOLOS**, v. 1, p. 316-324, 2017.

PAULO, A. A. de; SANOTS, S. J.; FONTOURA, L. A. M.; SANTOS, C. A. dos; **Análise das emissões de gases e consumo específico de um grupo motor-gerador abastecido com misturas diesel, biodiesel e etanol**. 7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel Florianópolis, Santa Catarina 04 a 07 de novembro de 2019.

PERIN, G. F.; SCHLOSSER, J. F.; FARIAS, M. S. de; ESTRADA, J. S.; TREICHEL, H.; GALON, L.; Emissões de motor agrícola com o uso de diferentes tipos de diesel e concentrações de biodiesel na mistura combustível. **Pesq. agropec. bras**., v. 50, n. 12, p.1168-1176, 2015. DOI: 10.1590/S0100-204X2015001200006.

PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R.; Aplicação de programa computacional livre em planejamento de experimentos: um tutorial. **Quim. Nova,** v. 41, v. 9, p. 1061-1071, 2018.

PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z.; Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por Etaas. **Quim. Nova**, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2002.

PETERSON SOLUTIONS; **APROBIO**. BIODIESEL – A (r)evolução nas mãos do Brasil, 2015.

PETROBRÁS. FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ. n°1013355. Xileno BR AE. 2019.

PICELI, P. C.; LISBOA, H. de M.; Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes internos. Quantification of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in

the air of indoor environments. **Eng Sanit Ambient**, v. 23 n. 3, p. 527-534, 2018. DOI: 10.1590/S1413-41522018119310

QUESSADA, P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F.; Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA- Centro Científico Conhecer**, v.6, n.11, p. 1, 2010.

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

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CESAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S. KRIEGER, N. WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S.; Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim**. v. 9, n. 1, p. 317-369, ISSN 1984-6835, 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.; Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim**. v.3 n. 5, p. 385-405. ISSN 1984-6835, 2011.

REIS, B. C. M.; PINTO, R. L. M.; SOARES, C. L.; **Aplicação da análise estatística via teste de tukey e análise de variância para a avaliação dos parâmetros de qualidade de corte em um processo de fabricação.** XXXVI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Contribuições da Engenharia de Produção para Melhores Práticas de Gestão e Modernização do Brasil. João Pessoa-Paraíba. 2016.

REIS, E. F. dos.; CUNHA, J. P. B.; MATEUS, D. L. S.; DELMOND, J. G.; COUTO, R. F.; Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.17, n.5, p.565–571, 2013.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B.; Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes

do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Quim. Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307-1312, 2015. http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150163

REN21 - renewable energy policy network for the 21 st century. ENERGIAS RENOVÁVEIS. 2016. RELATÓRIO SITUAÇÃO.

RIBAS, W. F.; BILOTTA, P.; JANISSEK, P. R.; FILHO, M. A. da S. C.; NETO, R. A. P.; Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NOx. Influence of fuel (diesel and biodiesel) features and fleet vehicles transport group of NOx emissions in Curitiba, Paraná, Brazil. **Eng Sanit Ambient**. v.21, n.3, p. 437-445, 2016.

RIDENTI, M. A.; AMORIM, J.; PINO, A. D.; Termodinâmica das reações químicas aplicada à combustão e à física de plasmas. Thermodynamics of Combustion and Ideal Plasmas. **Rev. Bras. Ensino Fís**. v.40 n.3, ISSN 1806-9126. 2018. https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2017-0300

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U.; Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Synthesis of biodiesel: a contextualized experiment proposal for the general chemistry laboratory. **Quím. Nova**, v. 30, n. 5. ISSN 1678-7064, 2007. https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054

ROCHA, B. G.; CAVALCANTE, L. C. D.; FERRAZ, V. P.; PEDROSA, T. A.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; Nb2O5 Preparado em mistura com CaO como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleo com metanol para produzir biodiesel. **Tecnol. Metal. Mater**. Miner., São Paulo, v. 15, n. 1, p. 49-55, 2018. http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1316

RODRIGUES, A. S. T.; **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores à base de níquel e platina suportados em óxido de grafeno reduzido na oxidação do tolueno.** 125 f.: il. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2019.

ROSSI, G. Z; BORGES. I. R; PEREGO, T. F; TOLEDO, V. D. M; FERREIRA, L. F. P. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n.1, p. 1-8. 2018.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; SANTOS, F. P.; SAMIOS, D.; Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert. **Quim. Nova**, v. 39, n. 3, p. 267-272. 2016.

SARTO, E. H.; CORRÊA, A. G.; VALENTINI, M. H. K.; KOSCHIER, I. F.; DUARTE, V. H.; SANTOS, R. de F.; LOURENÇO, V. A.; OLIVEIRA, A. F. de M.; LEANDRO, D.; VIEIRA, B. M.; NADALETI, W. C.; **Influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona sobre a viscosidade do biodiesel**. 7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. XVI Encontro Brasileiro sobre ensino de Engenharia Química. Fortaleza-Ceará, 2016.

SCHLOSSER, J. F.; MACHADO, P. R.; CAMARGO, M. N.; Desempenho de misturas pré-aquecidas de óleo de soja cru e diesel como combustível para motores agrícolas. Performance of preheated crude soybean oil–diesel blends as fuel in agricultural engines. **Cienc.Rural**, v. 37, n.5. ISSN 1678-4596. 2007. https://doi.org/10.1590/S0103-84782007000500017

SCHMILDT, E. R.; SILVA, W.; AMBROSIO, T. de J.; SCHMILDT, O.; NASCIMENTO, A. L.; FERNANDES, A. A.; Coeficiente de variação como medida da precisão em experimentos de alface. Coefficient of variation as a measure of accuracy in lettuce experiments. **Revista Agro@mbiente**, v. 11, n. 4, p. 290-295, ISSN 1982-8470, 2017.

SILVA A. V. de N.; SOUZA, W. M. de.; PEREIRA, S. V.; Emissão de Gases Poluentes por Veículos Automotivos em Recife – PE. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v. 8, n. 2, p. 243-257, 2015.

SILVA, C. R. da; SANT'ANNA, A. P.; Uma aplicação do planejamento de experimentos na indústria farmacêutica. **Sistemas & Gestão**. v. 2, n.3, p. 274-284, 2007.

SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, F. L. H.; MADRUGA, M. S.; Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1073-1077. 2008.

SILVA, M. R.; BUENO, G. H.; ARAÚJO, R. L. B.; LACERDA, I. C. A.; FREITAS, L. G.; MORAIS, H. A.; AUGUSTI, R.; MELO, J.; Avaliação da influência das condições de extração no isolamento e identificação de compostos voláteis de Cagaita (*Eugenia dysenterica*) usando HS-SPME/GC-MS. **J. Braz. Chem. Soc**. v. 30 n. 2, ISSN 1678-4790, 2019. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180187.

SILVA, C. M. da.; SOUZA, E. C. C. A.; SILVA, L. L. da.; OLIVEIRA, R. L.; ARBILLA, G.; CORRÊA, S. M.; Avaliação da eficiência do método TO-15 para determinação de compostos orgânicos voláteis em condições típicas de ambientes urbanos. **Quim. Nova,** v. 39, n. 10, p. 1245-1253, 2016. http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160142.

SILVA, I. M.; PEREIRA, R. G.; Caracterização físico-química dos biodieseis dos óleos de coco, soja e maracujá obtidos por transesterificação utilizando ultrassom. **Natural Resources**, v.8, n.2, p. 11-20, 2018. DOI: http://doi.org/10.6008/CBPC2237- 9290.2018.002.0002.

SILVA, P. R. F. da; FREITAS, T. F. S. de; Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. Biodiesel: the charge and the bond of the fuel producing. **Ciência Rural,** v.38, n.3, p.843-851, ISSN 0103-8478, 2008.

SILVA, P. R.M.; CUNHA, V. S.; ROCHA, W. F. C.; SARMANHO, G. F.; ANDRADE, J. C.; TOLEDO, M.; DEPIERI, M.; Ferramentas estatísticas para avaliação de resultados de ensaios de proficiência de laboratórios de emissão de carros e motociclos. **Blucher Engineering Proceedings**. v. 1, n. 2, 2014.

SILVA, T. A. R. da.; **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 151f.il: Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química – Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. LTC. 7. ed. Rio de Janeiro. ISBN 978-85-216-1553-8. 2007.

SOUZA, C. D. R. de; CHAAR, J. da S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. dos S. de; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. dos; Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. **Acta Amazonica**. v. 39, n. 2, p. 383 – 388, 2009.

SUOTA, M. J.; SIMIONATTO, E. L.; SCHARF, D. R.; MOTTA, V.; MOSER, D.; OLIVEIRA, L. B.; PEDROSO, L. R. M.; JUNIOR, A. W.; WIGGERS, V. R.; BOTTON, V.; MEIER, H, F.; Avaliação de características de biodieseis de fontes alternativas submetidos a condições de armazenagem diferenciada. **Quim. Nova**, v. 41, n. 6, p. 648-655, 2018.

TAKETA, T. B; FERREIRA, M. Z; GOMES, M. C. S. Influência da temperatura, razão molar (óleo de soja/etanol) e tipo de óleo de soja na reação de transesterificação. **Revista Tecnológica Maringá**, v. 22, p. 75-82, 2013.

TEBAS, S. O. G; PEREIRA, A. F.; SILVA, P. H. A; PINHEIRO, P. F; PINHEIRO, C. A; BARAÑANO, A. G. Obtenção de biodiesel, v. 4, n. 1, p. 100-104. **Blucher**, 2017. Disponível em: https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/obteno-de-biodiesel-25549.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M.; Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

UEDA, A. C.; TOMAZ, E.; Inventário de emissão de fontes veiculares da região metropolitana de Campinas, São Paulo. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p. 1496-1500, 2011.

URIBE, R. A. M; ALBERCONI, C. H; TAVARES, B. A. **Produção de biodiesel a partir do sebo bovino; viabilidade econômica e métodos de produção**. Congresso Nacional de Excelência e Gestão; 2014 agosto; Bauru. 2014.

VENTURI, V.; MENEZES, E. W. de; SILVA, R. da; CATALUÑA, R.; **Relação ar/combustível e consumo específico para formulações de diesel/biodiesel**. 30a Reunião

Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). São Paulo, 2007.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O.; Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubo de carbono. **Quim. Nova**, v. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.

VICTORINO, T.; PEREIRA, R.; FIAUX, S. Aproveitamento da glicerina de biodiesel obtida a partir de óleo de fritura para o cultivo do fungo Aspergillus niger. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 42, v. 20, p. 56-66, 2016.

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S.; LIMA, A. L.; RONCONID, C. M.; MOTA, C. J. A.; Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Quim. Nova**, v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018. http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148.

WILL, C.; MILLNITZ, R. A.; SOUSA, E. M. D. de.; **Desenvolvimento de um sistema de headspace dinâmico-microextração em fase líquida com separação/detecção por cromatografia a gás-espectrometria de massas**. Seminário de Iniciação Científica. 27° SIC UDESC, 2017.

YUNUS, S.; RASHID, A. A.; ABDULLAH, N. R.; MAMAT, R.; LATIP, S. A.; Emissions of transesterification jatropha-palm blended biodiesel. **Procedia Enginneering**, v. 68, p. 265-270. 2013.

ZORZO, L. S.; BOTH, C. L.; BOLZAN, E.; ZORZO, L. V.; AJALA, R. S.; A utilização do excel no controle gerencial e na tomada de decisão nas organizações. **Gestão e Desenvolvimento em Revista.** v. 4, n. 1, p. 73-86. 2018.

7 APÊNDICE A- BOLETIM TÉCNICO DE CONFORMIDADE



PRODUTO: ÓLEO DIESEL B S10 / ÓLEO DIESEL B S10 ADITIVADO — Resolução ANP Nº50 de 23/12/2013
Tanque nº 06 Óleo diesel A S10 — Unidade: Base da Terrana / Duque de Caxias - RJ
Tanque nº 08 Biodiesel — lacre da amostra testemunha: 0049599

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO	UNIDADE
Aspecto	NBR 14954	(1) LII	LII	-
Cor	NBR 14483	3,0 Máximo	L1,5	-
Ponto de Fulgor	NBR 7974	38,0 Mínimo	63,0	°C
Teor de Água	ASTM D 6304	200,0 Máximo	81,0	mg/Kg
Condutividade Elétrica	ASTM D 4308	25,0 Mínimo	190,0	pS/m
Massa específica à 20°C	NBR 7148	815,0 - 850,0	840,0	kg/cm³

PRODUTO: ÓLEO DIESEL MARÍTIMO — Resolução ANP Nº52 de 29/12/2010
Tanque nº 04 — Unidade: Base da Terrana / Duque de Caxias - RJ
lacre da amostra testemunha: 0049589

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO	UNIDADE
Aspecto	NBR 14954	(1) LII	PASS	-
Cor	NBR 14483	3,0 Máximo	L1,5	-
Ponto de Fulgor	NBR 14598	60,0 Mínimo	75,0	°C
Massa específica à 20°C	NBR 7148	876,8 Máximo	858,60	kg/cm³

NOTAS: (1) LII - Límpido e isento de impurezas.
(2) De incolor a amarelada, se isenta de corante. Verde quando aditivada.
(3) De acordo com a Portaria nº 75, de 16/03/2015 e Lei Nº8723 de 28/10/1993
(4) Os limites mínimo para a massa específica e máximo para o teor alcoólico do etanol hidratado combustível serão, respectivamente, de 805,0 kg/m³ e 94,7 % em volume (94,7 % massa) na importação, distribuição e revenda do produto.
(5) Teor de Biodiesel 11% conforme resolução CNPE Nº 16, de 29/10/18.
(6) Teor de Metanol maximo 0,5%, conforme Resolução ANP Nº 696 de 31/08/2017 .

OS PARÂMETROS ANALISADOS ATENDEM AS ESPECIFICAÇÕES DA A.N.P: SIM
Os resultados deste Boletim de conformidade, referem-se exclusivamente às amostras acima especificadas.