

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
THIAGO DE OLIVEIRA BRANDÃO SILVA

INVENTÁRIO DA EMISSÃO DO MATERIAL PARTICULADO
PROVENIENTE DE DIESEL E BIODIESEL BRASILEIRO:
Estudo em um banco de provas de motores

CURITIBA - PR

2014

THIAGO DE OLIVEIRA BRANDÃO SILVA

**INVENTÁRIO DA EMISSÃO DO MATERIAL PARTICULADO
PROVENIENTE DE DIESEL E BIODIESEL BRASILEIRO:
Estudo em um banco de provas de motores**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Flávia L. Godoi

CURITIBA - PR

2014

S586i

Silva, Thiago de Oliveira Brandão

Inventário da emissão do material particulado proveniente de diesel e biodiesel brasileiro : estudo em um banco de provas de motores / Thiago de Oliveira Brandão Silva. – Curitiba, 2014.

86f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, 2014.

Orientador: Ricardo H. M. Godoi -- Coorientadora: Ana Flávia L. Godoi.

Bibliografia: p. 80-86.

1. Biodiesel. 2. Combustíveis diesel. 3. Controle da poluição - Veículos a motor I. Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ricardo H. M. III. Godoi, Ana Flávia L. IV. Título.

CDD: 629.13435

TERMO DE APROVAÇÃO

THIAGO DE OLIVEIRA BRANDÃO SILVA

INVENTÁRIO DA EMISSÃO DO MATERIAL PARTICULADO PROVENIENTE
DE DIESEL E BIODIESEL BRASILEIRO:
Estudo em um banco de provas de motores

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade
Federal do Paraná pela seguinte banca examinadora:




Prof. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Orientador — Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR



Prof.ª Ana Flávia Locateli Godoi
Co-orientadora — Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR



Prof. Marcio de Almeida D'Agosto
Programa de Engenharia de Transportes da COPPE, UFRJ



Prof. Renato de Arruda Penteado Neto
Instituto de Pesquisa para o Desenvolvimento (Lactec)

Curitiba, 28 de março de 2014.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus amados pais, Carlos Augusto e Maria Goretti.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela perseverança e força para enfrentar as dificuldades;

A meus pais, Carlos e Goretti, pois se não fosse a criação recebida, com todo amor, cuidado, apoio, atenção, carinho... Que um filho merece, não estaria aqui hoje;

A minha irmã, Mariana, todas as vezes que me fez rir quando eu mais precisei, por ser fiel e fazer jus à palavra "irmã";

A minha avó Fidelícia, pelo acolhimento, pelo lar longe de casa que construímos, sendo minha mãe, meu pai e, acima de tudo, minha amiga;

A minha avó Gildete, pelo zelo e carinho que sempre teve comigo;

A todos os meus familiares (primas, primos, tias, tios,..) dos quais sinto muita falta, mas que sei que sempre estarão ao meu lado quando eu mais precisar;

Ao meu amor, Isadora, por ser minha companheira, cúmplice, conselheira, animadora... Por me mostrar o amor de verdade e incondicional;

Aos meus amigos de verdade, aqueles que podem se afastar por um tempo devido às circunstâncias, mas que sempre estarão comigo nos momentos mais difíceis;

Aos meus orientadores, Prof. Ricardo Godoi e Profa. Ana Flávia, por toda a ajuda e compreensão, mas principalmente pela amizade e cuidado;

Aos meus colegas de LabAir, principalmente Cybelli e Guilherme, que foram como irmãos para mim nessa jornada;

Ao Prof. José Manoel e toda a equipe do LAMIR, pelo apoio, auxílio, oportunidades e boas vibrações;

Ao Prof. Carlos Yamamoto e equipe do Lacaut, pelas colaborações que contribuíram para a realização deste estudo;

Ao LEME, principalmente aos srs. Dennis Rempel e Lucas Martin e aos operadores do banco de provas Luís e Guilherme pela disponibilidade, ajuda e paciência;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que eu completasse mais essa fase da minha vida.

EPÍGRAFE

São fúteis e cheias de erros as ciências
que não nasceram da experimentação,
mãe de todo conhecimento.
(Leonardo Da Vinci)

RESUMO

A elaboração de um inventário de emissões atmosféricas demanda estudos de grandes proporções, pois abrange áreas importantes da ciência e sociedade (saúde, economia, tecnologia). Dessa forma, deve ser muito bem planejado, para que sua execução seja bem sucedida e gere resultados confiáveis, que possam servir de base para o desenvolvimento de novas tecnologias, bem como útil para o monitoramento ambiental pertinente em grandes cidades, por exemplo. O biodiesel é visto com simpatia por ser um combustível renovável, biodegradável e teoricamente menos poluidor. O governo brasileiro criou um programa de incentivo à produção e uso do biodiesel e desde 2010 todo óleo diesel comercializado no país contém 5% de biodiesel. Cidades como Curitiba vêm ampliando o uso do combustível com o aumento da porcentagem de biodiesel no diesel utilizado no transporte público. Nota-se, portanto, uma tendência ao uso cada vez mais intensivo do combustível, o que torna necessário estudar de forma mais aprofundada os efeitos da combustão do biodiesel na qualidade do ar urbano e, como consequência, na saúde humana. O presente estudo procura analisar e comparar emissões provenientes da combustão dos combustíveis diesel e sua mistura com biodiesel a 20% (B20) em motores automotivos, utilizando ou não sistema de pós-tratamento selective catalytic reduction (SCR), com foco nas emissões de material particulado inorgânico total e fracionado, em frações que variam desde 0.06 a 16 micrometros. Para o desenvolvimento do estudo, foi necessária a simulação das emissões de um motor em situações reais de trânsito, com amostragem e posterior análise do material particulado emitido. Tal simulação foi feita em um banco de provas de motores instalado no LACTEC, utilizando o ciclo de ensaio europeu ESC. A amostragem foi feita utilizando um impactador PIXE com filtros de alumínio, um amostrador para particulado total com filtros de teflon e um impactador May com SERS. As análises foram procedidas em uma microbalança de precisão, no MiniPal 4, um EDFRX de análise multielementar, em um cromatógrafo da Dionex, no Aetalômetro, um analisador de carbono negro em 7 comprimentos de onda, e em um espectrômetro Raman. As análises buscam, além de quantificar a concentração de material particulado emitido, identificar possíveis substâncias adsorvidas ao material e comparar o material emitido pela combustão dos dois combustíveis e suas misturas. Foi concluído que não há diferença significativa entre o material particulado emitido pela combustão de diesel e B20, tanto em termos de distribuição mássica por tamanho de partículas, quanto em termos de composição elementar e propriedades óticas. Porém há diferença em termos de concentração de compostos iônicos e reatividade do material, sendo que, em geral, B20 com Arla apresenta as menores concentrações iônicas e observando-se que diesel S10 sem SCR é a combinação que gera material menos reativo, enquanto B20 com pós-tratamento gera material mais reativo.

Palavras-chave: biodiesel, diesel, SCR, emissões de poluentes, qualidade do ar

ABSTRACT

The elaboration of an atmospheric emissions inventory demands studies of large proportions, because it covers important areas of science and society (health, economy, technology). Thus, it should be well planned so that its implementation is successful and generates reliable results that can form the basis for the development of new technologies as well as useful for the relevant environmental monitoring in large cities, for example. Biodiesel is seen with sympathy by being a renewable, biodegradable and theoretically less polluting fuel. The Brazilian government created a program to encourage the production and use of biodiesel and since 2010 all diesel sold in the country contain 5% biodiesel. Cities like Curitiba have broadened the fuel usage with increasing percentage of biodiesel in diesel fuel used in public transport. We notice, however, a trend towards increasingly intensive use of fuel, which makes it necessary to study in more detail the effects of the combustion of biodiesel in urban air quality and, consequently, on human health. This study seeks to analyze and compare emissions from the combustion of diesel and biodiesel fuels and mixtures thereof in automotive engines, focusing on emissions total and fractionated inorganic particulate material in fractions ranging from 0.06 to 16 microns. To develop the study, it was necessary to simulate the engine emissions in real traffic situations, with sampling and subsequent analysis of the particulate matter emitted. This simulation was performed on an engine test bench installed on LACTEC using the European test cycle ESC. Sampling was performed using a PIXE with aluminum filters, a sampler for total particulate filters with Teflon and May impactor with SERS. The analyses were proceeded on a precision microbalance, on MiniPal 4, a EDFRX of multielemental analysis, on a Dionex chromatograph, on Aethalometer, a 7 wavelength black carbon analyzer, and a Raman spectrometer. The analyses seek to quantify the concentration of particulate matter emitted, identify potential substances adsorbed to the material and compare the material emitted by the combustion of the two fuels and its mixtures. It was concluded that there is no significant difference between the particulate matter emitted by diesel combustion and its mixture with 20% biodiesel (B20) in terms of mass size distribution of particles, and in terms of elemental composition and optical properties. However there is a difference in terms of concentration of ionic compounds and reactivity of the material, with, in general, B20 Arla presenting the lowest ionic concentrations and diesel S10 without SCR is the combination that generates less reactive material, while B20 with post-treatment generates more reactive material.

Keywords: biodiesel, diesel, SCR, emissions, air quality

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da deposição de partículas em várias regiões do pulmão para aerossol polidisperso. Onde: TB = Região traqueobrônquica; P = Região pulmonar; NOPL = Região naso-oro-faringo-laringe; NCRP/ITRI = modelo aplicado (National Council on Radiation Protection and Measurements/Industrial Technology Research Institute); ICRP = modelo aplicado (International Commission on Radiological Protection) (Yeh <i>et al.</i> , 1996).....	20
Figura 2: Ilustração de um DPF no sistema de escape de um veículo (UKDFT, 2013).	28
Figura 3: Esquema do sistema EGR (Anfavea, 2009).....	29
Figura 4: Esquema de funcionamento do sistema de pós-tratamento SCR.....	30
Figura 5: Exemplo de cromatograma (Thermo Fisher Scientific, 2012).....	33
Figura 6: Painel frontal e painel traseiro do Aetalômetro (modelo AE42).....	36
Figura 7: Origem dos espectros Raman (Holler, Skoog e Crouch, 2009).....	37
Figura 8: Ilustração da posição das bandas D e G (HU, <i>et al.</i> , 2013).	40
Figura 9: Espectros Raman de amostras de substâncias gráficas “ordenadas” (à esquerda) e “desordenadas” (à direita) (ESCRIBANO, <i>et al.</i> , 2001).	40
Figura 10: Motor em banco de provas com dinamômetro	44
Figura 11: À esquerda: injetor de <i>Arla32</i> . À direita: catalisador redutor seletivo (SCR)	45
Figura 12: À esquerda: diluidor AVL Smart Sampler. À direita: amostrador de material particulado total acoplado ao diluidor.	46
Figura 13: Impactador PIXE (à esquerda) e esquema de operação e divisão do tamanho das partículas impactadas por estágio (PIXE intl. Corporation).	46
Figura 14: Visão frontal do May Impactor (esquerda) e slots para encaixe das lâminas de amostragem.	47
Figura 15: Substrato SERS.	48
Figura 16: Curva de potência do motor	49
Figura 17: 13 modos, modos extras e região de controle	51
Figura 18: Micro Balança Sartorius	52
Figura 19: Cromatógrafo ICS5000	53
Figura 20: Espectrômetro de bancada por Fluorescência de Raios-X MiniPal 4.....	55

Figura 21: Painel lateral com abertura para visualização da fita e da cabeça óptica de mola.....	58
Figura 22: Exemplo de gráfico para cálculo do coeficiente Angstrom (α).....	59
Figura 23: Espectrômetro HORIBA (Jobin Yvon) - LabRAM-HR.....	60
Figura 24: Distribuição da massa de particulado em relação à massa total acumulada (%) nos estágios do impactador,	61
Figura 25: Massa, em mg, acumulada em cada estágio para os diferentes combustíveis.	62
Figura 26: Concentrações médias das espécies aniônicas solúveis (ng.m^{-3}).	64
Figura 27: Concentrações médias das espécies catiônicas solúveis (ng.m^{-3}).....	66
Figura 28: Concentrações médias das espécies metálicas solúveis (ng.m^{-3}).	67
Figura 29: Gráfico comparativo de todas as concentrações (ng.m^{-3})	69
Figura 30: Espectro típico de carbono quando analisado com Raman	74
Figura 31. Deconvolução do espectro da amostra de S10 com arla nas bandas D1, D3, D4 e G.	75
Figura 32: Espectros de um mesmo ponto, obtidos seguidamente.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo – 2003-2012	22
Tabela 2: Limites de Emissões Veículos Pesados definidos pelo PROCONVE.....	25
Tabela 3: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar.....	26
Tabela 4: Padrões de Qualidade do Ar definidos pela EPA	27
Tabela 5: Especificação <i>Arla32</i>	32
Tabela 6: Resultado da caracterização dos combustíveis.....	43
Tabela 7: Especificações do motor utilizado	44
Tabela 8: Estágios e diâmetros aerodinâmicos de corte das partículas (May Impactor)	47
Tabela 9: Modos de teste do ESC.....	51
Tabela 10: Filtros internos do MiniPal 4 e suas respectivas espessuras.....	56
Tabela 11: Dados gravimétricos de material particulado fracionado.	61
Tabela 12: Concentrações das espécies aniônicas solúveis detectadas por cromatografia de íons no material particulado resultante da queima de combustíveis no motor (em ng.m^{-3}).....	64
Tabela 13: Concentração das espécies catiônicas solúveis detectadas por cromatografia de íons no material particulado resultante da queima de combustíveis no motor (em ng.m^{-3}).....	65
Tabela 14: Concentração das espécies metálicas solúveis detectadas por cromatografia de íons no material particulado resultante da queima de combustíveis no motor (em ng.m^{-3}).....	67
Tabela 15: Concentrações obtidas por FRX (em ng.m^{-3})	69
Tabela 16: Valores de atenuação e coeficientes de absorção calculados	72
Tabela 17: Valores de expoente de Angstrom para cada amostra, respectivas médias e desvios.....	73
Tabela 18: Razões I_{D1}/I_G para diferentes amostras.....	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS E METAS	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. QUALIDADE DO AR	17
3.1.1. Óxidos de carbono	18
3.1.2. Compostos orgânicos voláteis (COV's)	18
3.1.3. Compostos nitrogenados (NO _x)	18
3.1.4. Compostos sulfurosos (SO _x)	19
3.1.5. Material particulado	19
3.1.5.1. <i>Black Carbon (BC)</i>	20
3.1.6. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	21
3.2. COMBUSTÍVEIS	22
3.2.1. Diesel	22
3.2.2. Biodiesel	23
3.3. LEGISLAÇÃO	23
3.3.1. PROCONVE	24
3.3.2. Padrões de Qualidade do Ar	25
3.4. HISTÓRICO DE ESTUDOS SOBRE USO DE DIESEL E BIODIESEL	27
3.5. SISTEMAS DE PÓS-TRATAMENTO	28
3.5.1. DPF	28
3.5.2. EGR	29
3.5.3. SCR	29
3.5.4. Fluido nitrogenado para gases de exaustão	31
3.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS	32
3.6.1. Cromatografia	32
3.6.2. Fluorescência de Raios X	34
3.6.3. O método de atenuação ótica - Aetalometria	35
3.6.4. Espectroscopia Raman	36
3.6.4.1. <i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy – SERS</i>	38
3.6.4.2. <i>A desordem molecular do carbono</i>	39
4. METODOLOGIA	43
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS	43

4.2. PROCEDIMENTO DE ENSAIO E AMOSTRAGEM.....	43
4.2.1. Motor	43
4.2.2. Filtros e amostradores de material particulado.....	45
4.2.3. O ciclo de ensaio ESC	48
4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	52
4.3.1. Gravimetria	52
4.3.2. Cromatografia de íons	53
4.3.3. Fluorescência de Raios-X.....	55
4.3.4. Aetalometria.....	57
4.3.5. Espectroscopia Raman.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1. GRAVIMETRIA.....	61
5.2. CROMATOGRAFIA DE ÍONS	63
5.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	68
5.4. AETALOMETRIA	71
5.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	74
5.5.1. Reatividade do carbono.....	74
5.5.2. Alteração da amostra pelo laser	76
6. CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são, desde a revolução industrial, a principal fonte de alimentação para motores e seu uso vem sendo intensificado consideravelmente nas últimas décadas, em decorrência do crescimento da população humana e da consequente necessidade da produção de bens de consumo, deslocamento, entre outros fatores. Porém tal fonte de energia, além de não ser renovável, emite vários tipos de poluentes quando queimada, como o dióxido de carbono (CO_2), que é um dos principais gases do efeito estufa, e o monóxido de carbono (CO), que é um dos gases mais nocivos à saúde, além de compostos de nitrogênio e enxofre (CARVALHO, 2008).

Entre outros compostos emitidos, o carbono elementar, conhecido também como material carbonáceo escuro ou *black carbon* (BC), é o componente do material particulado que tem maior potencial de absorção de luz. Sua formação ocorre pela queima de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa, sendo assim um componente do material carbonáceo particulado, em conjunto com o carbono orgânico (CETESB, 2006).

O *black carbon* tem influência climática, pois absorve luz diretamente, reduz o albedo da neve e gelo por deposição e interage com nuvens. Em termos de absorção de calor, só perde para o dióxido de carbono. Por isso está relacionado a vários impactos climáticos, como o aumento da temperatura atmosférica e o derretimento acelerado de neve (como do cume de montanhas) e gelo (como das calotas polares). Também está relacionado com o escurecimento da superfície terrestre e formação de nuvens marrons, que mudam os padrões e intensidade de precipitações (BOND *et al.* 2013).

Com o agravamento dos problemas ambientais relacionados tanto à saúde humana (como desenvolvimento de problemas respiratórios, asfixia, câncer) (CANÇADO *et al.*, 2011) quanto ao clima do planeta (como aquecimento global, mudanças climáticas), há uma crescente preocupação por parte dos cientistas e da própria população, que procura meios de mudar o cenário ambiental antes que este se torne irreversível.

Medidas que regulamentam padrões de emissões de veículos pesados movidos a diesel restringem cada vez mais a massa de material particulado total e de alguns gases emitidos. É o caso dos programas para fontes específicas de

poluição atmosférica, tais como o PRONAR, o PROCONVE, o PROMOT e o apoio aos Estados para a elaboração dos Planos de Controle da Poluição Veicular - PCPVs e dos Programas de Inspeção e Manutenção Veicular - I/M, conforme Resolução CONAMA nº 418/2009.

Devido a esses novos padrões de emissões, os veículos pesados produzidos devem contar com tecnologias de pós-tratamento, como a redução catalítica seletiva (SCR). Também existe uma busca pela utilização de combustíveis cuja queima seja menos impactante à saúde e ao meio ambiente, como o diesel com baixo teor de enxofre (diesel S10) e o uso do biodiesel como uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis.

O diesel fóssil é um combustível formado principalmente por hidrocarbonetos alifáticos e contém um alto teor de enxofre. É o combustível normalmente utilizado em veículos que precisam de elevada potência (como ônibus, caminhões, tratores, etc) por ter uma eficiência maior do que outros combustíveis. Além disso, é um combustível que só se inflama a temperaturas e pressões muito altas, oferecendo menor perigo de fogo e conseqüentemente maior segurança. Os motores a diesel, entretanto, emitem uma maior quantidade de material particulado e hidrocarbonetos mais pesados, em comparação com motores movidos a outros combustíveis (BRAUN, APPEL e SCHMAL, 2004).

O biodiesel, por sua vez, é um combustível teoricamente menos poluidor. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), um dos benefícios do uso do biocombustível é o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo (ANP, 2012). Sua queima emite uma menor quantidade de monóxidos de carbono, hidrocarbonetos totais, material particulado e é isento de enxofre. Além disso, há uma ligeira redução na emissão dos gases causadores do efeito estufa, em relação aos combustíveis fósseis, apesar de emitir uma quantidade ligeiramente maior de óxido de nitrogênio (USEPA, 2002).

Outro fato que torna o biodiesel um substituto em potencial para o diesel fóssil é a possibilidade do cultivo de algumas espécies oleaginosas em áreas degradadas da região norte do Brasil, onde existem condições favoráveis a tais culturas. Outras matérias-primas podem ter uma ação parecida em outras regiões, principalmente no semi-árido da região Nordeste, como consta no Relatório Final do Grupo de

Trabalho Interministerial Encarregado de Apresentar Estudos sobre a Viabilidade de Utilização de Óleo Vegetal – Biodiesel como Fonte Alternativa de Energia, de 2003.

Porém, há a necessidade de investigar como outros componentes das emissões provenientes da combustão variam com a aplicação dessas mudanças (substituição total ou parcial do diesel, uso de pós-tratamento), uma vez que fatores não regulamentados na legislação brasileira também são importantes na avaliação de riscos ao meio ambiente e à saúde humana, como a reatividade do material particulado carbonáceo ou a presença de metais neste. Além disso, há poucos estudos que se aprofundem na análise das emissões da queima de biodiesel em motores, o que torna importante e necessário um estudo aprofundado com tal objetivo.

2. OBJETIVOS E METAS

O objetivo principal deste estudo é originar e discutir dados sobre as emissões provenientes da queima controlada de combustíveis em um banco de provas de motores, utilizando um motor de ônibus que atende aos padrões Euro V e equipado com sistema de pós-tratamento SCR.

As metas deste estudo são as de analisar qualitativa e quantitativamente o material particulado, desde frações micrométricas até nanométricas, além de compostos inorgânicos existentes no material particulado total. Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- Determinar o padrão de distribuição mássico do material particulado fracionado proveniente da combustão de diesel S50, diesel S10 e da mistura B20, em conjunto com a tecnologia de pós-tratamento SCR, através de pesagem em balança analítica;
- Quantificar compostos catiônicos, aniônicos e metálicos presentes no material particulado proveniente da combustão de diesel S10 e da mistura B20, em conjunto ou não com a tecnologia SCR, através da técnica de cromatografia iônica;
- Quantificar elementos presentes no material particulado proveniente da combustão de diesel S10 e da mistura B20, em conjunto ou não com a tecnologia SCR, através da técnica de fluorescência de raios-x;
- Analisar o material particulado proveniente da combustão de diesel S10 e da mistura B20, em conjunto ou não com a tecnologia SCR, verificando se há diferença significativa em termos de composição e impacto na absorção de energia luminosa na atmosfera, utilizando um Aetalômetro;
- Analisar partículas individuais proveniente da combustão de diesel S10 e da mistura B20, em conjunto ou não com a tecnologia SCR, por meio da técnica Raman e verificar a influência do tipo de combustível e do sistema de pós-tratamento na reatividade das partículas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. QUALIDADE DO AR

A atmosfera é um sistema complexo em que vários componentes químicos reagem entre si. Esse sistema contém material particulado e gases, que podem ser primários (emitidos diretamente das fontes) ou secundários (formados através de reações entre os componentes primários). A dinâmica atmosférica depende, em sua maior parte, das reações atmosféricas, da deposição úmida e seca e da meteorologia (MIGUEL, 1992).

A poluição atmosférica ocorre quando há uma mudança na composição ou propriedades do ar, tornando-o impróprio, nocivo ou inconveniente à saúde, ao bem-estar público, à vida animal e vegetal e, até mesmo, a alguns materiais. As emissões de certas substâncias, sejam elas de origem natural ou antropogênica, são consideradas poluentes se forem prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou impedirem a execução dos afazeres normais da população (BRANCO e MURGEL, 2004).

A poluição do ar provém de diferentes fontes, móveis ou estacionárias, em grande ou pequena escala, tanto naturais quanto antropogênicas. Dentre as fontes estacionárias antropogênicas, pode-se citar como exemplo de grande escala as fábricas, usinas e fundições, e de pequena escala a limpeza a seco e operações de desengorduramento. Exemplos de fontes móveis antropogênicas são os carros, ônibus, aviões, caminhões e trens. E dentre as fontes que ocorrem naturalmente há a poeira trazida pelo vento e as erupções vulcânicas (EPA, 2011).

A qualidade do ar pode ser afetada de muitas maneiras pela poluição emitida a partir destas fontes, pois podem emitir uma grande variedade de poluentes (EPA, 2011). Assim, segundo o Ministério do Meio Ambiente, a poluição atmosférica traz prejuízos não somente à saúde e à qualidade de vida das pessoas, mas também trazem prejuízos financeiros, uma vez que são aumentados os gastos da União com atendimentos e internações hospitalares, além do uso de medicamentos, custos esses que poderiam ser evitados com a melhoria da qualidade do ar dos centros urbanos. A poluição de ar pode também afetar ainda a qualidade dos materiais (corrosão), do solo e das águas (chuvas ácidas), além de afetar a visibilidade.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução nº 3 de 1990, define como poluente atmosférico 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 impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Dentre os poluentes atmosféricos mais discutidos atualmente, os principais provenientes de combustíveis automotivos são:

3.1.1. Óxidos de carbono

Quando a combustão ocorre de forma completa, os produtos finais da reação oxidativa são dióxido de carbono (CO_2) – atóxico – e água. Porém, quando a concentração de oxigênio é baixa e insuficiente para a combustão completa, a reação tem como produto o monóxido de carbono (CO), que é um composto tóxico. Em um motor com baixa eficiência, onde a relação ar/combustível é baixa, é muito mais provável a formação de CO do que de CO_2 .

3.1.2. Compostos orgânicos voláteis (COV's)

Normalmente quando o motor está frio uma parcela do combustível se condensa nas paredes do cilindro e não é queimada. Essa parcela volatiliza e é lançada na atmosfera em sua forma natural. Fazem parte dessa classe os hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, ácidos orgânicos e outras substâncias que possuem carbono e hidrogênio como elemento base de suas moléculas. Suas características variam muito de acordo com sua origem (BRANCO e MURGEL, 2004).

3.1.3. Compostos nitrogenados (NO_x)

O gás nitrogênio (N_2) é o mais abundante na atmosfera. Durante o processo de combustão, ar é aspirado para dentro do motor, levando o oxigênio indispensável para a combustão, mas também uma grande quantidade de nitrogênio. Devido ao

aumento de temperatura e pressão proveniente da explosão, uma pequena fração do nitrogênio também é oxidada, gerando óxidos de nitrogênio (NO e NO₂). Tais compostos são genericamente expressos como NO_x (BRANCO e MURGEL, 2004).

3.1.4. Compostos sulfurosos (SO_x)

O enxofre (S) está presente como impureza nos combustíveis de origem fóssil (gasolina e diesel), em quantidade que varia dependendo da formação do petróleo. Através de um processo de oxidação, devido à presença do enxofre e das altas temperaturas e pressões internas do motor, são formados os óxidos de enxofre (SO₂, SO₃) no momento da explosão. Tais compostos, assim como os nitrogenados, são expressos como SO_x (BRANCO e MURGEL, 2004).

3.1.5. Material particulado

A expressão material particulado refere-se a uma mistura complexa de aerossóis (partículas muito pequenas e gotículas líquidas) que, em grandes concentrações, tornam-se muito nocivas ao ser humano. Tal material é formado por uma série de componentes, entre eles ácidos (nitratos e sulfatos), compostos orgânicos, metais e partículas de poeira provenientes do solo. Algumas partículas, como poeira, fuligem ou fumaça, são grandes ou escuras o suficiente para serem vistas a olho nu. Outras são tão pequenas que só podem ser detectadas por microscopia eletrônica (USEPA, 2011).

O tamanho das partículas está diretamente relacionado com o potencial de dano à saúde humana. As mais prejudiciais são as partículas de 10 micrometros de diâmetro ou menores, pois essas são as que atravessam as vias nasais e a garganta, chegando até os pulmões. Uma vez inaladas, tais partículas interferem nas trocas gasosas, afetando os pulmões e o coração. As partículas inaláveis são agrupadas em duas categorias: partículas grossas inaláveis, de diâmetro maior que 2,5 micrometros e menor que 10 micrometros; e partículas finas, de 2,5 micrometros de diâmetro e menores (USEPA, 2011). A Figura 1 mostra as diferentes frações de deposição de partículas nas regiões do trato respiratório.

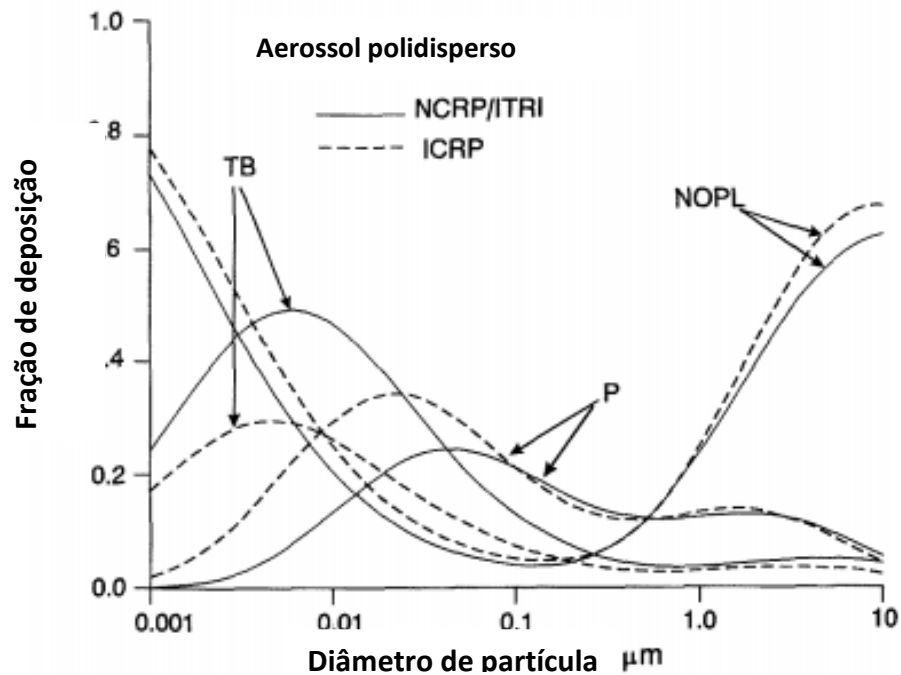


Figura 1: Distribuição da deposição de partículas em várias regiões do pulmão para aerossol polidisperso. Onde: TB = Região traqueobrônquica; P = Região pulmonar; NOPL = Região naso-oro-faringo-laringe; NCRP/ITRI = modelo aplicado (National Council on Radiation Protection and Measurements/Industrial Technology Research Institute); ICRP = modelo aplicado (International Commission on Radiological Protection) (Yeh *et al.*, 1996).

3.1.5.1. *Black Carbon (BC)*

Dentre os componentes do material particulado, o carbono elementar ou *black carbon* requer maior destaque. O *black carbon* é uma espécie de poluente particulado emitido pela queima de qualquer combustível carbonáceo. A emissão de BC não pode ser predita simplesmente conhecendo a taxa de consumo de combustível. Além disso, as emissões de BC provenientes de dois combustores ou processos muito similares podem ser muito diferentes, dependendo dos detalhes microscópicos do processo de combustão e outros fatores que tem relativamente pouca influência no objetivo principal da combustão. Por exemplo, dois automóveis a diesel podem consumir combustível a taxas similares e mesmo assim um emitir milhares de vezes mais BC do que o outro (HANSEN, 2005).

Emissões de particulados carbonáceos provenientes de combustores incluem uma ampla gama de outros compostos, incluindo fragmentos de moléculas de combustível, aglomerados, compostos contendo nitrogênio, enxofre e outros elementos traço, além de praticamente todas as espécies orgânicas conhecidas (HANSEN, 2005).

O estudo das concentrações e fontes de BC é de interesse devido ao efeito nocivo que este tem na saúde e no meio. As partículas de BC têm muita porosidade e a habilidade de adsorver outras espécies em fase de vapor, especialmente orgânicas. Tais partículas são pequenas o suficiente para serem inaladas e podem se depositar nos pulmões ou vias respiratórias. Logo, podem atuar como veículos para o transporte e deposição de compostos prejudiciais ao organismo humano, que podem ser cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (SANDRADEWI *et al.*, 2008).

Como efeitos nocivos no meio, deve-se levar em conta que as partículas possuem superfície que pode cataliticamente promover reações na atmosfera, especialmente na presença de água. Acredita-se que a presença de aerossóis carbonáceos em atmosferas poluídas pode levar ao aumento da acidez do aerossol (HANSEN, 2005). Além disso, a grande absorção óptica transversal do BC leva à extinção da radiação, tanto no infravermelho quanto no visível. Em cidades muito poluídas, isso produz céus marrons e pouca visibilidade, além de perturbar seriamente o balanço de radiação solar (RAMANATHAN *et al.*, 2007).

A deposição de material óptico absorvente em neve e gelo pode reduzir o albedo da superfície e acelerar o degelo da primavera. Tem sido postulado que o aumento da profundidade óptica da atmosfera pode ter contribuído para o aquecimento global (MENON *et al.*, 2002).

3.1.6. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Além dos compostos citados, existem os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), que são formados durante a combustão incompleta de material orgânico (óleos vegetais), a temperaturas de 500 °C a 900 °C, sobretudo acima de 700 °C, e representam uma classe importante de carcinógenos químicos (CAMARGO *et al.*, 2006). São encontrados tanto na fase gasosa quanto na particulada. Motores veiculares em funcionamento chegam, em seu interior, a temperaturas da ordem de 600 °C, proporcionando condições para formação de HPA's quando é utilizado algum óleo vegetal como combustível (biodiesel).

3.2. COMBUSTÍVEIS

3.2.1. Diesel

O diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e, em menores quantidades, enxofre, nitrogênio e oxigênio. É inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel), empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus e caminhões (PETROBRÁS, 2013).

Óleo diesel é definido pela ANP, por meio da Resolução N° 14, de 11 de maio de 2012, como um combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Pode ser de tipo A (sem adição de biodiesel), de tipo B (contendo biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente) ou de tipo BX (contendo biodiesel em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme legislação vigente).

O diesel é, dentre os combustíveis derivados de petróleo, o mais consumido nacionalmente, correspondendo a quase 50% de todo o combustível derivado de petróleo vendido no país anualmente, como indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo – 2003-2012

Derivados de petróleo	Vendas nacionais pelas distribuidoras (mil m ³)									
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Total	81.309	83.907	84.140	84.486	88.419	92.682	92.332	102.878	111.335	119.838
Gasolina C	22.610	23.174	23.553	24.008	24.325	25.175	25.409	29.844	35.491	39.698
Gasolina de aviação	59	61	55	52	55	61	62	70	70	76
GLP	11.436	11.708	11.639	11.783	12.034	12.259	12.113	12.558	12.868	12.926
Óleo combustível	6.200	5.413	5.237	5.127	5.525	5.172	5.004	4.901	3.672	3.934
Óleo diesel	36.853	39.226	39.167	39.008	41.558	44.764	44.298	49.239	52.264	55.900
QAV	3.972	4.209	4.429	4.466	4.891	5.227	5.428	6.250	6.955	7.292
Querosene Iluminante	177	116	59	42	31	24	16	15	14	12

Fonte: ANP/SAB, 2012.

Dados até 2006, conforme a Portaria CNP n° 221/1981. Dados a partir de 2007, conforme Resolução ANP n° 17/2004. Nota: Até 2006, inclui as vendas e o consumo próprio das distribuidoras. A partir de 2007, inclui apenas as vendas

3.2.2. Biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido por transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal e, portanto, pode ser definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. São as similaridades na constituição dos óleos vegetais/gorduras animais com diesel derivado de petróleo que os fazem ser adequados para conversão em biodiesel. A maior parte dos estudos sobre produção de biodiesel se concentra nos óleos vegetais de palma, soja, girassol, coco, canola e tungue (NIGAM e SINGH, 2010).

O Brasil é, devido à sua grande área territorial e condições climáticas, um dos países mais favoráveis ao uso de biomassa para propósitos alimentares, químicos e energéticos. O Estado da Bahia merece atenção especial devido às suas ótimas condições para cultivo de espécies vegetais oleaginosas usadas na produção de biodiesel (DA COSTA, JUNIOR e ARANDA, 2010).

O biodiesel é normalmente utilizado misturado com o diesel mineral. A porcentagem de biodiesel na mistura também afeta as concentrações dos poluentes encontrados nas emissões. Por exemplo, segundo a USEPA (2002), para uma mistura com 20% de biodiesel, que é a mais comumente utilizada, a redução nas emissões por poluente deveria ser de 10,1% para material particulado, 21,1% para hidrocarbonetos, 11,0% para monóxido de carbono e um aumento de 2% para óxidos de nitrogênio.

3.3. LEGISLAÇÃO

A lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. O artigo 2º de tal lei exige que, até 2013, a fração mínima fixada, em volume, de biodiesel que deve ser adicionado ao diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, é de 5%, sendo que até 2008 o percentual mínimo teria que ser de 2% de biodiesel no diesel comercial, cabendo à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – (ANP) definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata o artigo.

Como forma de incentivo, em 6 de dezembro de 2004, o presidente Luiz Inácio Lula da Silva lançou oficialmente o Programa Nacional de Produção e Uso de

Biodiesel (PNPB), um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. A forma de implantação do PNPB foi estabelecida por meio do Decreto de 23 de dezembro de 2003.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, nº 432 de 13 de julho de 2011, estabelece os limites para emissões de gases poluentes por ciclomotores, motocicletas e veículos similares novos, assim como institui como requisito prévio para a importação, produção e comercialização de ciclomotores novos, motocicletas novas e similares em todo o Território Nacional, a Licença para Uso da Configuração de Ciclomotores, Motocicletas e Similares – LCM, a ser emitida pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA.

3.3.1. PROCONVE

O Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE foi criado através da Resolução nº 18 de 06 de maio de 1986, do CONAMA, com o objetivo de reduzir os níveis de emissão dos principais poluentes veiculares. Dessa forma, o programa veio a definir os primeiros limites de emissão para veículos leves, e contribuir para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR.

Em 28 de outubro de 1993, a lei nº 8.723 dispôs sobre a redução da emissão dos poluentes de origem veicular, induzindo o aprimoramento de tecnologias por parte dos fabricantes de motores e autopeças, exigindo combustíveis menos poluidores e exigindo que veículos, tanto nacionais quanto importados, passassem a atender aos limites estabelecidos.

A principal base do PROCONVE é a certificação de protótipos veiculares, o que exige das montadoras conceitos de projetos que assegurem um baixo potencial poluidor aos veículos novos, além de uma taxa de deterioração das emissões ao longo de sua vida útil tão baixa quanto possível.

Os limites de controle definidos pelo programa são divididos em classes de veículos levando em conta seu Peso Bruto Total - PBT, sendo que as fases (classificadas em L para veículos leves e P para veículos pesados) vêm sendo

implantadas segundo cronogramas diferenciados. Atualmente o programa encontra-se nas fases L6 para veículos leves e P7 para veículos pesados. Na Tabela 2 são apresentados os limites relevantes para o estudo em questão, definidos de acordo com o ciclo de testes ESC e com pós-tratamento.

Tabela 2: Limites de Emissões Veículos Pesados definidos pelo PROCONVE

POLUENTES	LIMITES		
	Fase P5 ⁽¹⁾	Fase P6	Fase P7 ⁽²⁾
	Desde 01/01/2004	A partir de 01/01/2009	A partir de 01/01/2012
Monóxido de carbono (CO em g/kWh)	2,1	1,5	1,5
Hidrocarbonetos (THC em g/kWh)	0,66	0,46	0,46
Óxidos de nitrogênio (NO _x em g/kWh)	5,0	3,5	2,0
Material particulado (MP em g/kWh)	0,10 ou 0,13 ⁽²⁾	0,02	0,02
Opacidade (m ⁻¹)	0,8	0,5	0,5
(1) Permanece em vigor nos anos de 2009, 2010 e 2011 por força de ajustamento de Termo de Conduta homologado pelo Juízo Federal no estado de São Paulo.			
(2) Aplicável somente a motores de cilindrada unitária inferior a 0,75 dm ³ e rotação à potência nominal superior a 3000 min ⁻¹ .			

Fonte: IBAMA, 2011

3.3.2. Padrões de Qualidade do Ar

A Resolução nº 3 de 1990 do CONAMA define como padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Além disso, são definidos os conceitos de Padrões Primários de Qualidade do Ar (concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população) e Padrões Secundários de Qualidade do Ar (concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral).

Os padrões definidos pela resolução são apresentados na Tabela 3. As unidades de medida definidas para os padrões são micrograma por metro cúbico de ar ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e partes por milhão (ppm) em volume.

Tabela 3: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g.m}^{-3}$) ****	Padrão Secundário ($\mu\text{g.m}^{-3}$) ****
Partículas Totais em Suspensão	24 horas * MGA **	240 80	150 60
Dióxido de Enxofre	24 horas * MAA ***	365 80	100 40
Monóxido de Carbono	1 horas * 8 horas *	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)
Ozônio	1 hora *	160	160
Fumaça	24 horas * MAA ***	150 60	100 40
Partículas Inaláveis	24 horas* MAA ***	150 50	150 50
Dióxido de Nitrogênio	1 hora * MAA ***	320 100	190 100

Fonte: CONAMA, 1990

* Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

** Média Geométrica Anual

*** Média Aritmética Anual

**** A condição de referência para as concentrações é de 25°C e pressão de 760 mmHg

Nos Estados Unidos, o *Clean Air Act* é a lei federal que controla a poluição atmosférica no país e serve de referência para leis em outros países (incluindo o Brasil). Foi alterado pela última vez em 1990, e exige que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) defina Padrões Nacionais de Qualidade do Ar para os poluentes considerados nocivos para a saúde pública e o meio ambiente. O *Clean Air Act* identifica dois tipos de padrões de qualidade do ar: Padrões Primários (fornecem proteção à saúde pública, incluindo a proteção da saúde das populações sensíveis, como os asmáticos, crianças e idosos) e Padrões Secundários (fornecem proteção ao bem-estar público, incluindo a proteção contra a diminuição da visibilidade e danos aos animais, plantações, vegetação e edifícios).

A EPA estabeleceu Padrões Nacionais de Qualidade do Ar para seis poluentes principais, que são chamados poluentes critério, apresentados na Tabela 4. As unidades de medida definidas para os padrões são partes por milhão (ppm) em volume, partes por bilhão (ppb) em volume, e microgramas por metro cúbico de ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 4: Padrões de Qualidade do Ar definidos pela EPA

Poluente		Primário ou Secundário	Média de Tempo de Amostragem	Concentração Padrão
Monóxido de Carbono		Primário	8 horas	9 ppm
			1 hora	35 ppm
Chumbo		Primário e Secundário	Média de 3 meses	0,15 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Dióxido de Nitrogênio		Primário	1 hora	100 ppb
		Primário e Secundário	Anual	53 ppb
Ozônio		Primário e Secundário	8 horas	0,075 ppm
Material Particulado	PM _{2,5}	Primário	Anual	12 $\mu\text{g.m}^{-3}$
		Secundário	Anual	15 $\mu\text{g.m}^{-3}$
		Primário e Secundário	24 horas	35 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	PM ₁₀	Primário e Secundário	24 horas	150 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Dióxido de Enxofre		Primário	1 hora	75 ppb
		Secundário	3 horas	0.5 ppm

Fonte: USEPA, 2011

3.4. HISTÓRICO DE ESTUDOS SOBRE USO DE DIESEL E BIODIESEL

A exposição à poluição atmosférica urbana em grandes áreas metropolitanas causa aproximadamente 2 milhões de mortes prematuras anualmente em todo o mundo (OMS, 2008). Motores que utilizam óleo diesel como combustível são mais prejudiciais à saúde humana devido às partículas tóxicas emitidas, como compostos orgânicos solúveis e insolúveis, enxofre e metais (BRITO *et al.*, 2010).

A maioria dos estudos conduzidos fez comparações entre os poluentes emitidos pela queima do diesel com os emitidos pela queima de misturas de diesel e biodiesel. Alguns estudos utilizaram ensaios de mutagenicidade das emissões de material particulado e fase vapor (TURRIO-BALDASSARI *et al.*, 2004). Outros focaram nos efeitos da mistura no consumo, nas características de combustão e nas emissões (KOUSOULIDOU *et al.*, 2010; KARAVALAKIS *et al.*, 2010). Notou-se que entre as misturas de biodiesel de soja com diesel, a mistura com 20% de biodiesel (B20) tem menor potencial poluidor e maior eficiência energética (TSAI *et al.*, 2010).

Porém resultados negativos também foram encontrados. A mutagenicidade das emissões de um dos tipos de biodiesel, produzido a partir do óleo de semente de colza, foi muito maior do que do diesel derivado de petróleo (KRAHL *et al.*, 2009). Além disso, a concentração de óxidos de nitrogênio nas emissões de biodiesel em

geral é maior do que nas emissões de diesel (WU *et al.*, 2009; USA EPA, 2002; SHI, *et al.*, 2006; HAAS *et al.*, 2001).

O estudo das emissões geradas pela queima de misturas de diesel e biodiesel e a comparação com as emissões de diesel convencional é muito importante no que remete à saúde humana, já que o biodiesel vem sendo utilizado como substituto parcial do diesel e poucos estudos direcionados aos riscos desta substituição à saúde vêm sendo conduzidos (BRITO *et al.*, 2010).

3.5. SISTEMAS DE PÓS-TRATAMENTO

3.5.1. DPF

Um filtro de partículas diesel (em inglês *diesel particulate filter* - DPF) é um dispositivo instalado no sistema de escapamento de veículos (Figura 2) a diesel que filtra o material particulado (PM) de gases de escape. O aprisionamento das partículas ocorre por filtragem física, permitindo a fuga de componentes gasosos. Este tipo de filtro tem sido usado por mais de 20 anos e existem muitas variantes em termos de composição. O uso deste acarreta reduções que ajudam a cumprir os padrões de emissões, melhorando a qualidade do ar e, conseqüentemente, o efeito na saúde (UKDFT, 2013).



Figura 2: Ilustração de um DPF no sistema de escape de um veículo (UKDFT, 2013).

3.5.2. EGR

Recirculação dos gases de exaustão (em inglês *exhaust gas recirculation* – EGR) é uma tecnologia de controle de emissões que permite uma significativa redução das emissões de NO_x na maioria dos tipos de motores a diesel (Figura 3). Embora a aplicação do EGR para redução de NO_x seja a razão mais comum para seu uso em motores comerciais modernos a diesel, sua aplicação em potencial se estende também para outros fins, entre eles o auxílio na vaporização de combustíveis líquidos em motores de ignição comandada, ativador para os motores de ciclo diesel fechados e melhoria da qualidade de ignição de combustíveis de difícil ignição em motores a diesel (KHAIR e JÄÄSKELÄINEN, 2012).

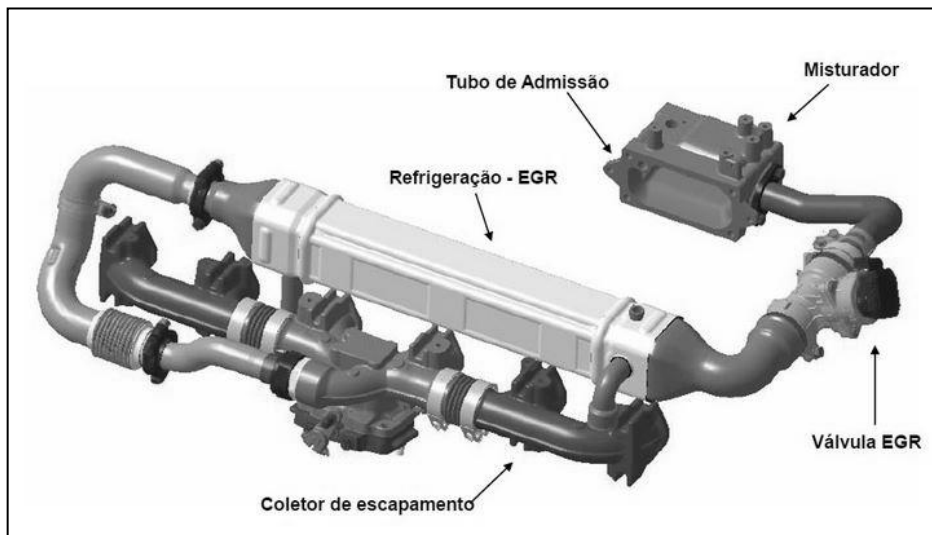


Figura 3: Esquema do sistema EGR (Anfavea, 2009)

Embora o uso de EGR para redução de NO_x tenha sido relatado já em 1940, as primeiras experiências de motores para investigar seu potencial de redução de NO_x foram realizadas no final de 1950 em motores de ignição comandada. Na década de 1970, a tecnologia EGR já era considerada como uma medida de controle de NO_x para motores a diesel (KHAIR e JÄÄSKELÄINEN, 2012).

3.5.3. SCR

O sistema de pós-tratamento utilizado nesse estudo foi o redutor catalítico seletivo (em inglês *selective catalytic reduction* – SCR). É uma tecnologia

desenvolvida para o controle e redução das emissões de NO_x , transformando-os em N_2 e H_2O . Inicialmente implantada em caldeiras, seu uso vem sendo expandido para motores e turbinas. O processo de redução consiste, resumidamente, na injeção de um fluido nitrogenado para gases de exaustão (solução de amônia (NH_3) ou ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)) no sistema de escapamento de gases, após a unidade de combustão. Os gases de escapamento se misturam com o reagente e entram em um módulo reator contendo um catalisador. A mistura se difunde através do catalisador e o reagente interage seletivamente com o NO_x , em uma faixa de temperatura específica e na presença do catalisador e de oxigênio (DOE, 1998; USEPA, 2003).

Um desenho esquemático do funcionamento do SCR está apresentado na Figura 4. Diferentes tipos de catalisadores estão disponíveis para uso, com diferentes faixas de temperatura dependendo de sua composição. Os catalisadores a base de metais, em uso há mais tempo, contém tipicamente óxidos de titânio e vanádio, além da possível presença de outros elementos, como molibdênio e tungstênio. Tais catalisadores são úteis em temperaturas de 230 °C a 420 °C aproximadamente. Para temperaturas de operação mais altas (360 °C a 540 °C), catalisadores a zeólitos são mais recomendados e, para baixas temperaturas (180 °C a 290 °C), catalisadores contendo metais preciosos, como paládio e platina, são mais indicados (ICAC, 1997).

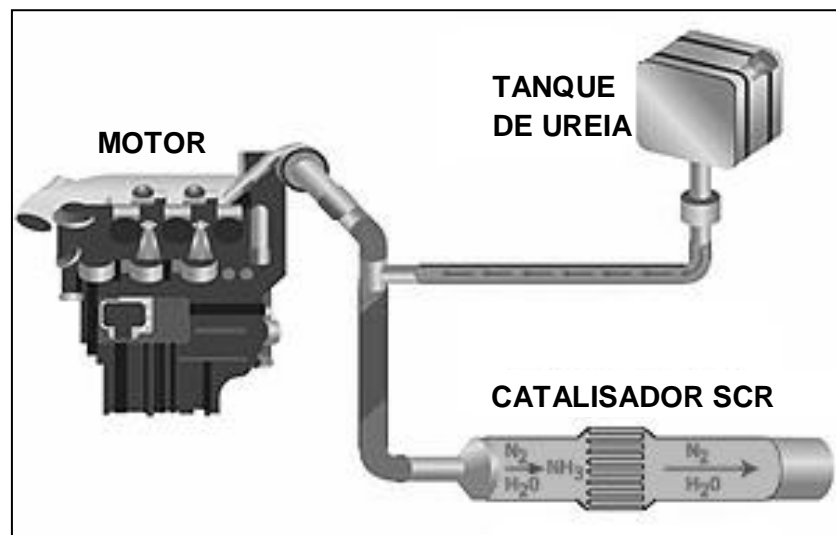
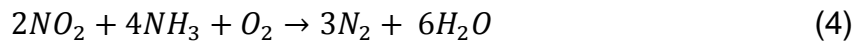
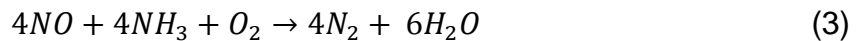
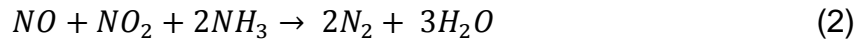
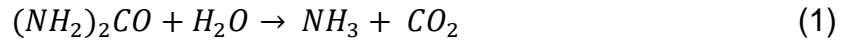


Figura 4: Esquema de funcionamento do sistema de pós-tratamento SCR

As reações primárias que ocorrem no módulo reator são apresentadas a seguir. A primeira reação representa a hidrólise da ureia para formação de amônia.

As reações subsequentes são as de decomposição do NO e NO₂ em N₂ e H₂O através da reação com amônia. Pode-se notar que tais reações necessitam da presença de oxigênio, então os catalisadores têm melhor desempenho com níveis de oxigênio acima de 3%.



3.5.4. Fluido nitrogenado para gases de exaustão

O fluido para gases de exaustão (em inglês: *diesel exhaust fluid* – DEF) é uma solução reagente à base de ureia projetada especificamente para uso em sistemas SCR. Sua composição em volume é, basicamente, 32,5% de ureia de alta pureza e 67,5% de água deionizada. Em outros países é conhecido como AdBlue, AUS 32, H2Blue, entre outros nomes comerciais. No Brasil, foi adotado o nome *Arla32* (sigla para Agente Redutor Líquido de NO_x Automotivo). O fluido é normatizado internacionalmente através da norma ISO 22241. As especificações do fluido, definidas pelo Inmetro em sua Portaria nº 389, de 06 de agosto de 2013, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Especificação *Arla32*

Parâmetro	Valores		Unidade	Métodos de Ensaio
	Mínimo	Máximo		
Ureia	31,8	33,2	% por peso	ABN NBR ISO 22241-2
Alcalinidade como NH ₃	-	0,2	% por peso	
Biureto	-	0,3	% por peso	
Insolúveis	-	20	mg/kg	
Aldeído	-	5	mg/kg	
Fosfato	-	0,5	mg/kg	
Alumínio	-	0,5	mg/kg	
Cálcio	-	0,5	mg/kg	
Ferro	-	0,2	mg/kg	
Cobre	-	0,2	mg/kg	
Zinco	-	0,2	mg/kg	
Cromo	-	0,2	mg/kg	
Níquel	-	0,2	mg/kg	
Magnésio	-	0,5	mg/kg	
Sódio	-	0,5	mg/kg	
Potássio	-	0,5	mg/kg	
Densidade a 20 °C	1087,0	1093,0	kg.m ⁻³	ISO 3675 ou ISO 12185
Índice de refração a 20 °C	1,3814	1,3843	-	ABN NBR ISO 22241-2

Fonte: INMETRO, 2013

3.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.6.1. Cromatografia

A cromatografia abrange um grupo de métodos de separação, identificação e determinação de componentes muito semelhantes de misturas complexas, que não seriam possíveis de ser separados de outra forma. É uma técnica de separação físico-química dos componentes, realizada através da migração diferencial de uma amostra transportada por uma fase móvel (gás, líquido ou fluido supercrítico) através de uma fase estacionária imiscível fixa (em coluna ou superfície sólida) (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Enquanto a fase móvel passa sobre a fase estacionária, os componentes da solução são seletivamente retidos na última. As fases são escolhidas de forma que

os componentes a serem analisados disseminem-se entre elas em diferentes graus. Os componentes que são retidos mais fortemente na fase estacionária são mais lentamente transportados pela fase móvel, levando a diferentes tempos de retenção para cada analito (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Na cromatografia por troca iônica (IC), a fase estacionária é uma resina de troca iônica que fica retida na superfície de um sólido inerte finamente dividido, que recheia uma coluna cromatográfica. A carga da resina depende dos compostos que se quer analisar. Os analitos com cargas e sinais contrários à fase estacionária são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamento com outros íons com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Um exemplo de cromatograma pode ser observado na Figura 5. Os picos de integração resultantes são convertidos a concentrações através de curvas de calibração derivadas das soluções padrão. Chow e Watson (1998) ainda ressaltam que, em IC, antes da detecção, o efluente da coluna pode entrar em uma câmara supressora onde a composição química de algum elemento específico da fase móvel é alterada, resultando em uma baixa condutividade da matriz.

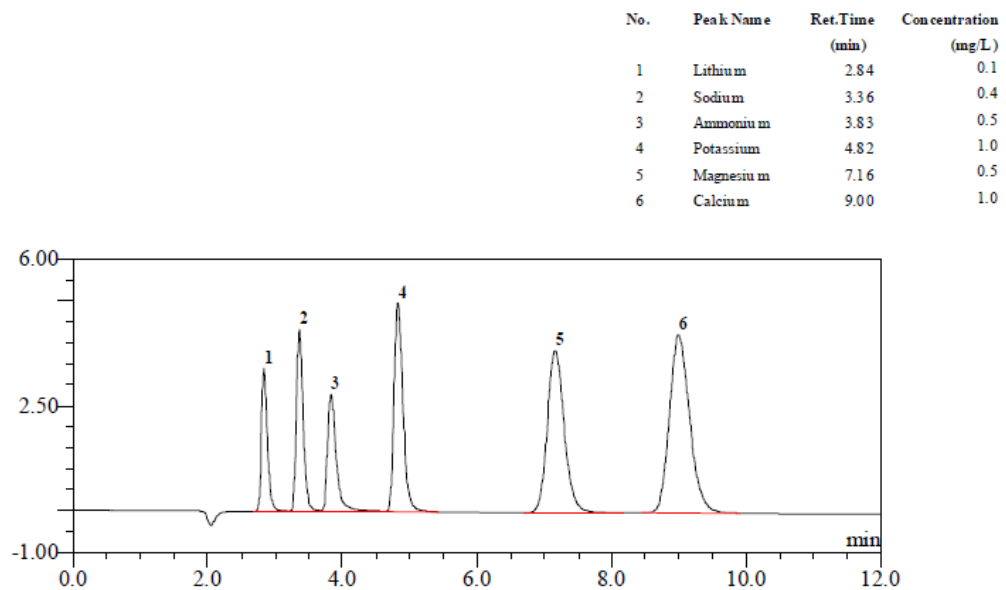


Figura 5: Exemplo de cromatograma (Thermo Fisher Scientific, 2012).

3.6.2. Fluorescência de Raios X

Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica rápida e de múltiplos elementos que proporciona acurácia e precisão. A técnica permite não somente uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa (estabelecimento da proporção em que cada elemento se encontra presente) (BECKHOFF *et al.*, 2006).

A metodologia é não destrutiva e o FRX requer pouca ou nenhuma preparação de amostra e presta-se bem a automação (BECKHOFF *et al.*, 2006). Os desenvolvimentos recentes têm estendido o seu uso e as aplicações do FRX variam desde monitoramento rentável autônomo a análises de alto desempenho de múltiplos elementos que dá uma maior perspectiva em processos complexos. Ideal para uma ampla gama de setores do mercado, esta técnica robusta tem sido utilizada para o monitoramento, controle de processos, garantia de qualidade, conformidade e de pesquisa.

Os elementos que compõem a amostra são excitados por uma fonte primária de radiação, que passam a emitir uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada elemento (raios-X fluorescentes). Através de um detector apropriado, pode-se medir este comprimento de onda, e conseqüentemente identificar os elementos (análise qualitativa). A intensidade dos raios-X fluorescentes é proporcional à concentração de cada um desses elementos, podendo-se, portanto, quantificá-los (VAN MEEL, 2009).

O conceito básico de todos os espectrômetros consiste em um sistema composto por uma fonte, uma amostra e um detector. A fonte irradia uma amostra com um feixe primário de elétrons que excitam os elétrons dos elementos presentes na amostra, que saltam de camadas de maior para menor energia, liberando essa energia extra na forma de raios X e um detector mede a radiação proveniente da amostra. Na maioria dos casos a fonte é um tubo de raios X. Os sistemas dos espectrômetros são geralmente divididos em dois grupos principais: sistemas de dispersão de energia (EDXRF) e sistemas de dispersão de comprimento de onda (WDXRF) (VAN MEEL, 2009).

Espectrômetros EDXRF têm um detector que mede as diferentes energias da radiação característica proveniente da amostra. O detector pode separar a radiação da amostra em radiações dos elementos presentes na amostra. Tal separação é

chamada dispersão (VAN MEEL, 2009). Elementos de número atômico menor que 11, maior que 93 e gases nobres são de difícil detecção e análise por EDXRF.

Espectrômetros WDXRF usam um cristal analisador para dispersar as diferentes energias. Toda radiação proveniente da amostra cai sobre o cristal. O cristal difrata as diferentes energias em diferentes direções (como um prisma que dispersa diferentes cores em diferentes direções) (VAN MEEL, 2009).

3.6.3. O método de atenuação ótica - Aetalometria

Em física, atenuação é definida como a perda gradual em intensidade de um fluxo através de um meio. Dessa forma, o coeficiente de atenuação caracteriza quão facilmente um feixe de luz penetra e se propaga. O método ótico utilizado pelo equipamento é uma medição da atenuação de um feixe de luz transmitida através da amostra recolhida num filtro fibroso (HANSEN, 2005).

O equipamento utilizado para análise das amostras foi o Aetalômetro, modelo AE42 (Figura 6), fabricado pela Magee Sci. As fontes da luz cuja intensidade é medida são sete lâmpadas internas no aparelho, cada uma correspondendo a um comprimento de onda (370, 470, 520, 590, 660, 880 e 950 nm). Essas lâmpadas são as responsáveis pela diferenciação do material coletado de acordo com sua origem, já que partículas de aerossol de diferentes fontes têm diferentes cores e, por consequência, transmitem intensidades diferentes de acordo com o comprimento de onda da luz que incide sobre eles (HANSEN, 2005).

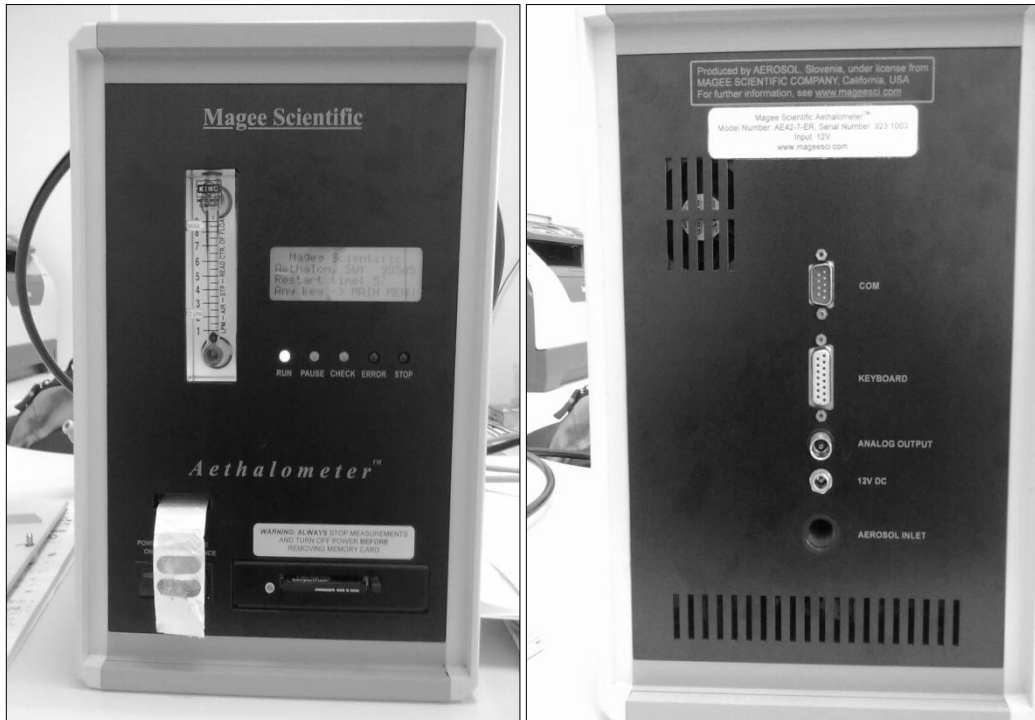


Figura 6: Painel frontal e painel traseiro do Aetalômetro (modelo AE42).

No Aetalômetro, o feixe estreito (colimado) de luz monocromática (laser) é incidido sobre um filtro com amostra coletada. O feixe irá perder intensidade devido a dois processos: a luz pode ser absorvida pela substância ou a luz pode ser dispersa (isto é, os fótons podem mudar de direção) pela substância. A porção de atenuação que interessa à análise é a absorvida, pois caracteriza opticamente a amostra, indicando a fonte do material analisado (HANSEN, 2005). A atenuação é linearmente proporcional à quantidade de BC depositada no filtro. Os cálculos de atenuação são apresentados na seção 4.3.4.

3.6.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica descoberta em 1928 pelo físico C. V. Raman, que conseguiu demonstrar o espalhamento inelástico da luz por um fluido, ou seja, que o comprimento de onda visível de uma fração da radiação espalhada por determinadas moléculas é diferente do comprimento de onda do feixe incidente. Além disso, provou que os deslocamentos em comprimento de onda são dependentes da estrutura das moléculas que causam o espalhamento. Por seus estudos, Raman recebeu, em 1930, o Prêmio Nobel de física (VANDENABEELE, 2013; HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

A espectroscopia Raman é uma técnica rápida e bem adaptada para a investigação de sólidos, líquidos, soluções e gases, dependendo somente das configurações experimentais. Pouca ou nenhuma preparação de amostra é necessária e líquidos podem ser analisados diretamente através de vidro sem que o resultado seja comprometido. O maior diferencial da técnica é a possibilidade de se obter informação molecular em escala micrométrica, o que é raro em métodos espectrométricos (VANDENABEELE, 2013).

A obtenção dos espectros Raman se dá pela irradiação da amostra com um potente laser monocromático visível ou infravermelho próximo. A radiação do feixe interage energeticamente com as moléculas que compõem a amostra e é espalhada. Este espalhamento pode ser elástico, ou seja, o comprimento de onda do feixe espalhado é o mesmo do incidente (espalhamento Rayleigh), ou inelástico, que ocorre quando há uma diferença entre as frequências emitidas do feixe espalhado para o incidente. As emissões que consistem de frequências mais baixas são chamadas espalhamento Stokes, e as de frequências mais altas são chamadas espalhamento Anti-Stokes. O espectro Raman consiste dos espalhamentos inelásticos, geralmente sendo usado o espalhamento Stokes devido à sua maior intensidade (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

A Figura 7 demonstra a origem dos espectros Raman. A amostra é irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{ex}$.

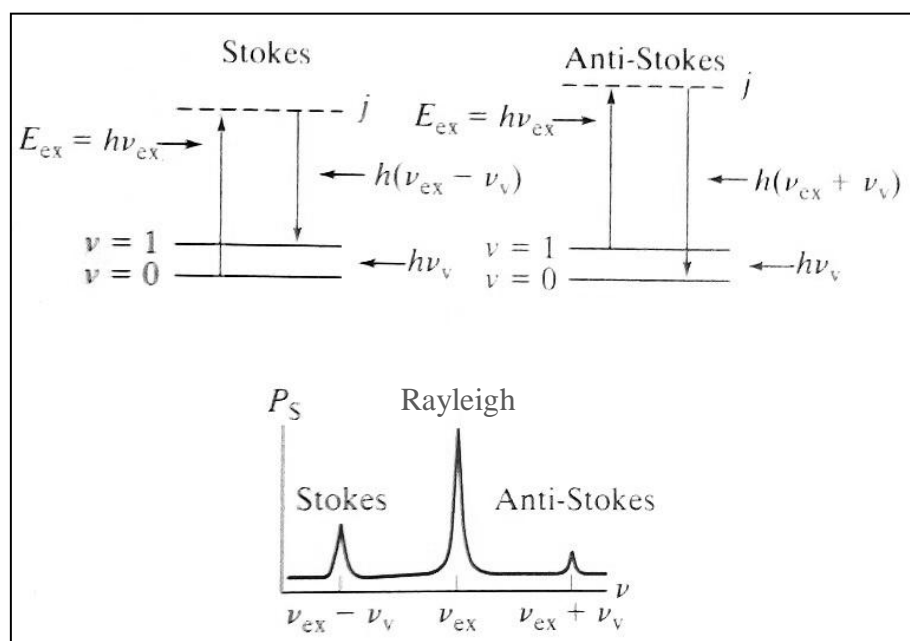


Figura 7: Origem dos espectros Raman (Holler, Skoog e Crouch, 2009).

Levando em conta que o comprimento de onda de excitação é distante de uma banda de absorção, considera-se que o fenômeno de excitação envolve um estado de energia j virtual, representado pela linha tracejada.

Moléculas no nível vibracional fundamental ($\nu = 0$) podem absorver um fóton de energia $h\nu_{\text{ex}}$ e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, ocorrendo o espalhamento Stokes. Moléculas em um nível vibracional excitado ($\nu = 1$) também podem absorver um fóton de energia $h\nu_{\text{ex}}$ e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$, ocorrendo o espalhamento anti-Stokes. Deve-se ressaltar que o tamanho dos deslocamentos Raman independe do comprimento de onda de excitação, ou seja, os picos sempre aparecem nas mesmas posições, qualquer que seja o laser usado (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

3.6.4.1. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy – SERS*

Espectroscopia Raman por superfície melhorada, mais conhecida por sua sigla em inglês – SERS – é uma técnica espectroscópica que fornece uma melhoria significativa do sinal de Raman, a partir de moléculas ativas de analitos que tenham sido adsorvidos sobre certas superfícies metálicas especialmente preparadas. Os aumentos na intensidade de sinal de Raman foram regularmente observados na ordem de 10^4 a 10^6 (HICKS, 2001).

Com a técnica SERS, a molécula alvo é colocada em proximidade com uma superfície metálica (tipicamente Ag, Au ou Cu) com características nanoscopicamente definidas ou em solução com uma nanopartícula com diâmetro muito menor do que o comprimento de onda da luz de excitação. Quando a luz incide na superfície ou partícula, um modo de plasmon de superfície é excitado, o que localmente aumenta a energia eletromagnética na vizinhança da molécula alvo, melhorando significativamente a intensidade do feixe inelástico espalhado (HUH, CHUNG e ERIKSON, 2009).

A melhora do sinal Raman observado em resposta ao efeito SERS é comumente atribuído a dois efeitos: químico e eletromagnético. O mecanismo eletromagnético advém simplesmente da oscilação de elétrons da banda de condução da superfície metálica, resultando em um maior número de fótons

espalhados (KNEIPP *et al.* 1999; TAO e YANG, 2005; COSTA, *et al.*, 2006). O mecanismo químico não é tão bem compreendido, mas acredita-se que é devido a uma transferência de carga de estado imediato que acontece no forte pareamento eletrônico entre o analito e a superfície metálica (ZOU e DONG, 2006; BRUS, 2008; COSTA, *et al.*, 2006).

O SERS se destaca por conseguir, ao mesmo tempo, ter seletividade de superfície e ser altamente sensível enquanto a espectroscopia Raman por si só não é. A espectroscopia Raman não é muito efetiva nos estudos de superfície porque os fótons se propagam através da massa do substrato e o sinal deste acaba suprimindo o sinal dos analitos presentes na superfície (HICKS, 2001). O uso de SERS possibilita a aplicação de espectroscopia vibracional para análises da ordem de pico e até fentogramas (COSTA, *et al.*, 2006).

3.6.4.2. *A desordem molecular do carbono*

A técnica de espectroscopia Raman é ideal para análise de compostos carbonáceos, uma vez que o espectro consegue apresentar as alterações existentes na estrutura microscópica cristalina. O laser de 488 nm (Ar), por exemplo, consegue chegar à profundidade da ordem de 100 nm na amostra, permitindo uma melhor visualização da sua estrutura cristalina (ESCRIBANO, *et al.*, 2001).

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem seus picos característicos de 1ª ordem na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Para os materiais grafíticos, essa região é referente às bandas D e G, onde a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é atribuída às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias e as bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 a 1630 cm^{-1}) existem devido aos modos de respiração radial dos átomos sp^2 nos anéis. A origem das bandas D e D' em materiais carbonosos têm sido comumente atribuídas como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, ou seja, do tamanho do domínio planar do cristal de grafite (LOBO *et al.*, 2004). A Figura 8 ilustra as posições das bandas D e G em um espectro Raman.

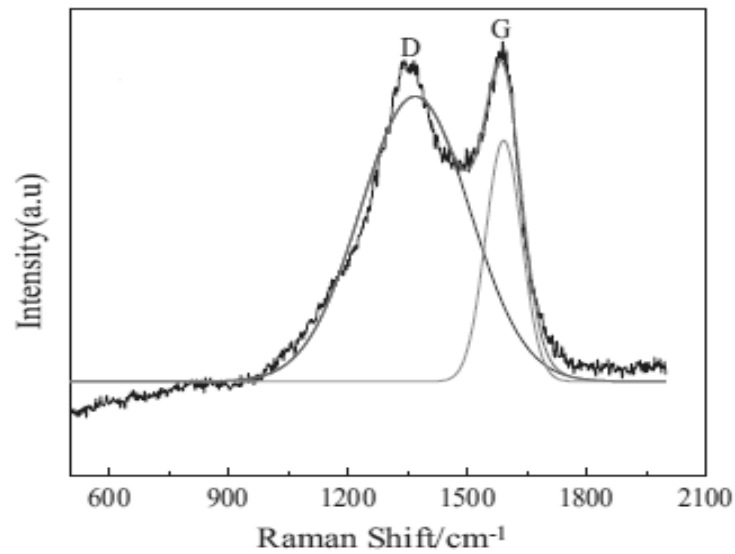


Figura 8: Ilustração da posição das bandas D e G (HU, *et al.*, 2013).

A Figura 9 apresenta espectros Raman de moléculas gráficas. As bandas D e G são as principais características observadas, com diferentes graus de intensidade e largura, definindo o nível de organização molecular de cada composto de carbono.

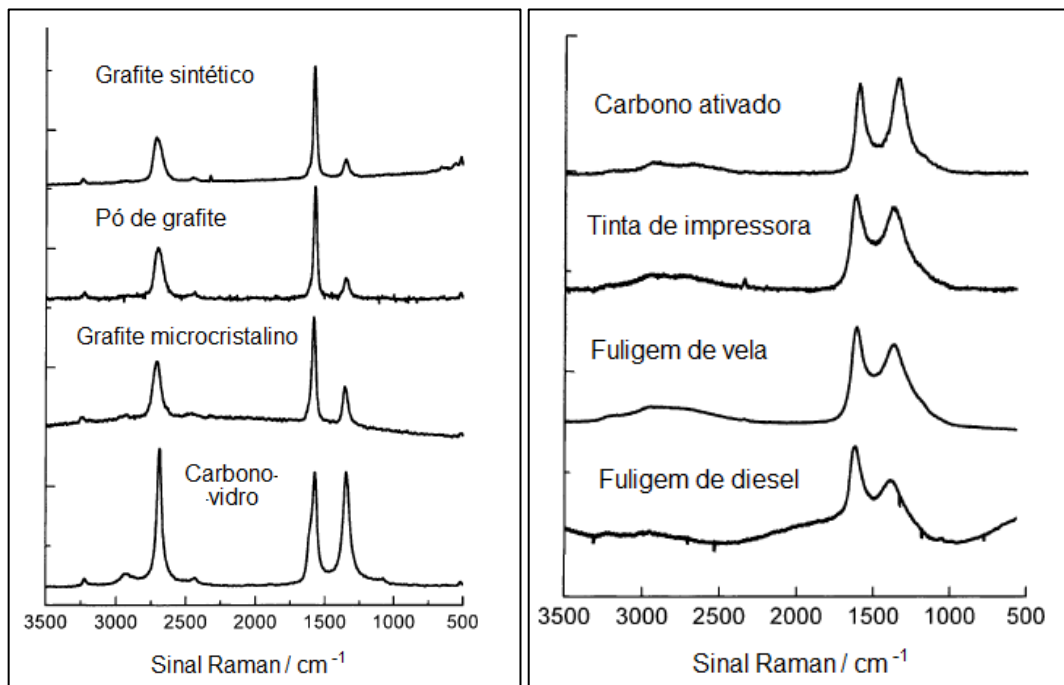


Figura 9: Espectros Raman de amostras de substâncias gráficas “ordenadas” (à esquerda) e “desordenadas” (à direita) (ESCRIBANO, *et al.*, 2001).

A banda G corresponde a única transição Raman permitida nesta região do espectro de cristais largos de grafite. Esses cristais possuem simetria espacial, e esta transição pertence a espécies duplamente degeneradas (moléculas com pelo menos uma vibração perpendicular à outra de mesma frequência, ou seja, que tem a mesma energia). Isto é descrito com um alongamento da ligação C-C no eixo de simetria longitudinal do plano grafítico, e satisfaz a condição de primeiro nível energético para os espectros de primeira ordem. Este modo de vibração é permitido nos espectros Raman de todos os cristais de grafite, apesar de suas características de frequência e banda variarem por causa do efeito do tamanho finito dos cristais (ESCRIBANO, *et al.*, 2001).

Cálculos teóricos demonstraram que cada banda visível do espectro de primeira ordem Raman de materiais grafíticos altamente ordenados e desordenados pode ser associada a um modo de vibração da estrutura ideal do grafite (HU, *et al.*, 2013). Para uma crista ideal, apenas alguns desses modos vibracionais são ativos no Raman. Entretanto, no caso de desordem estrutural, alguns modos vibracionais idealmente inativos poderiam se tornar ativos no Raman.

Sugere-se que a banda D, também conhecida como “defeituosa”, se origine na camada grafítica dos átomos de carbono na vizinhança imediata de uma perturbação estrutural, como a extremidade de uma camada de grafite ou um átomo heterogêneo em um grafite pontilhado. Dessa forma, átomos de carbono nos cantos de camadas de grafite consistindo de um grande número de pequenos cristais grafíticos são considerados como a origem mais provável para a banda D (HU, *et al.*, 2013).

Variações na morfologia e nanoestrutura da partícula são muito relevantes no desenho do motor e de sistemas de pós-tratamento. A morfologia da partícula pode influenciar a formação de bolos de filtração, ou seja, acúmulos de partículas, e a nanoestrutura formada pode prejudicar o comportamento regenerativo do catalisador (SOEWONO, *et al.*, 2011).

Os filtros para partículas emitidas pelo diesel são regenerados pela gaseificação da matéria depositada. A eficiência da regeneração é intensamente afetada pela reatividade oxidativa das partículas depositadas. Particularmente, a formação de partículas altamente reativas tornaria possível reduzir o consumo de energia nesta etapa, considerando que viabilizaria tempos de combustão menores e temperaturas mais baixas (SCHMID, *et al.*, 2011).

Juntamente com o desenvolvimento de motores mais modernos, podem surgir partículas ainda mais reativas. Melhorar o conhecimento sobre a estrutura e reatividade das partículas emitidas pode facilitar o processo de otimização dos sistemas de pós-tratamento de veículos movidos a diesel (SCHMID, *et al.*, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Os seguintes tipos e misturas de diesel e biodiesel de origem brasileira foram utilizados: diesel com teor de enxofre máximo de 50 ppm (S50) e diesel com teor de enxofre máximo de 10 ppm (S10), ambos com 5% de biodiesel adicionado (conforme a lei 11.097) e a mistura de S10 com 20% de biodiesel (B20).

Os combustíveis S10 e B20 foram previamente caracterizados de acordo com os métodos e ensaios descritos nas especificações americanas (ASTM's) e brasileiras (NBR's). Tais especificações foram estudadas para que fossem conhecidos e entendidos os ensaios e métodos de análise. As análises foram feitas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUT. As amostras foram acondicionadas em recipiente tipo âmbar, protegidas da luz, e refrigeradas à temperatura de 4°C até o momento do ensaio. Os resultados da caracterização são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados da caracterização dos combustíveis

Parâmetros	B20	S10	Método de Ensaio
Ponto de Fulgor (°C)	70,5	68,5	ASTM D93
Enxofre Total (mg/kg)	6	1	ASTM D5453
Massa específica (kg.m ⁻³)	848,1	841,6	ASTM D4052
Cor	Amarelo	Amarelo	Visual
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ABNT NBR 14954
Viscosidade (mm ² /s)	3,15	3,0	ASTM D445
Número de Cetano	51,0	53,1	ASTM D6890

4.2. PROCEDIMENTO DE ENSAIO E AMOSTRAGEM

4.2.1. Motor

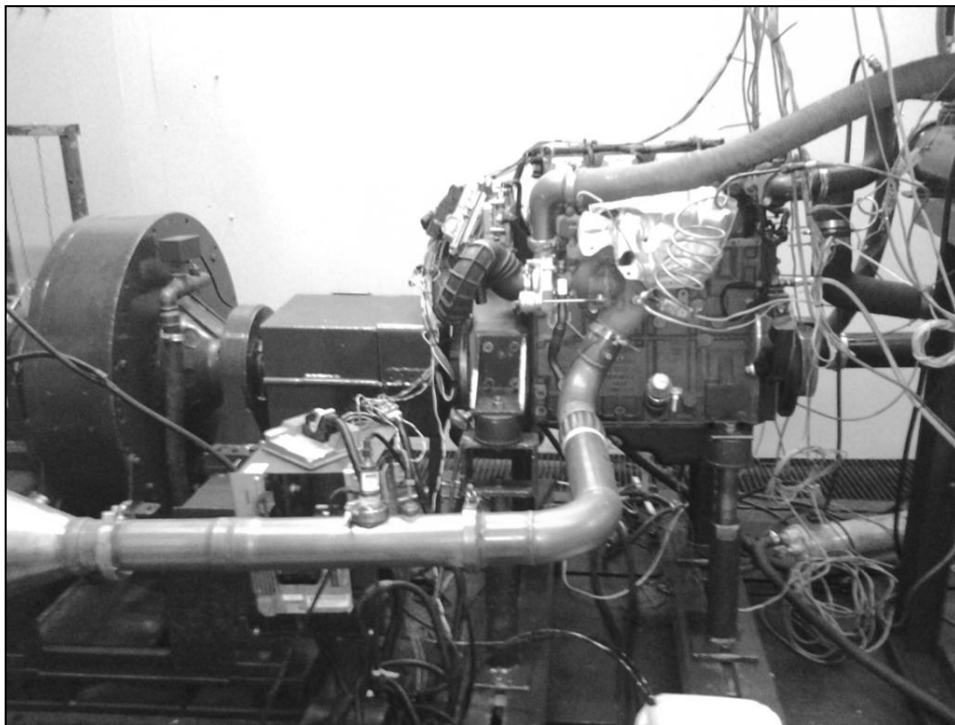
O estudo foi realizado em um motor fabricado para atender às especificações Euro V, instalado em um banco de provas no Laboratório de Emissões Veiculares – LEME do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC. É um motor que pode ser utilizado em caminhões leves, ônibus e micro-ônibus. As especificações do motor são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Especificações do motor utilizado

Especificações			
Emissões	Euro V Heavy Duty/Proconve P7		
Configuração	4 cilindros em linha		
Válvulas/ Cilindro	4		
Cilindrada	4,8 litros		
Diâmetro x Curso	105 x 137 mm		
Sistema de combustão	Injeção direta		
Sistema de injeção	Common Rail Eletrônico		
Aspiração	Turbo WG Intercooler		
Potência	150cv (110,3kW) @ 2.200rpm	165cv (121,3kW) @ 2.200rpm	190cv (139,7kW) @ 2.200rpm
Torque	550 Nm (56kgf.m) @ 1.200~1.600rpm	600 Nm (61kgf.m) @ 1.200~1.600rpm	720 Nm (73kgf.m) @ 1.200~1.600rpm
Peso seco	426 kg		
Pós-tratamento	SCR		
Dimensões (A x C x L)	900 x 975x 826 mm		

Fonte: MWM International Motores, 2011

Para a análise de emissões o motor foi acoplado a um dinamômetro, o qual simula condições reais de operação, e sistemas de aquisição auxiliares. Essa simulação é caracterizada por ensaios, que correspondem a um conjunto determinado de condições de operação, como variações de torque em intervalos de tempo pré-determinados. O conjunto motor – dinamômetro, instalados em banco de provas, é apresentado na Figura 10.

**Figura 10:** Motor em banco de provas com dinamômetro

O tipo de ensaio utilizado foi o estacionário (ESC) de acordo com a diretiva europeia 2005/55/EC. As emissões geradas pelo motor durante o ensaio passam pelo sistema de pós-tratamento SCR, apresentado na Figura 11 (onde ocorre a reação com *Arla32* para remoção de NO_x), pelo diluidor AVL Smart Sampler, apresentado na Figura 12 (que simula a diluição atmosférica), e seguem para os amostradores. É importante salientar que a diluição atmosférica não ocorre a uma taxa constante, pois é calculada de acordo com a quantidade de particulados gerada e aplicada automaticamente pelo sistema.

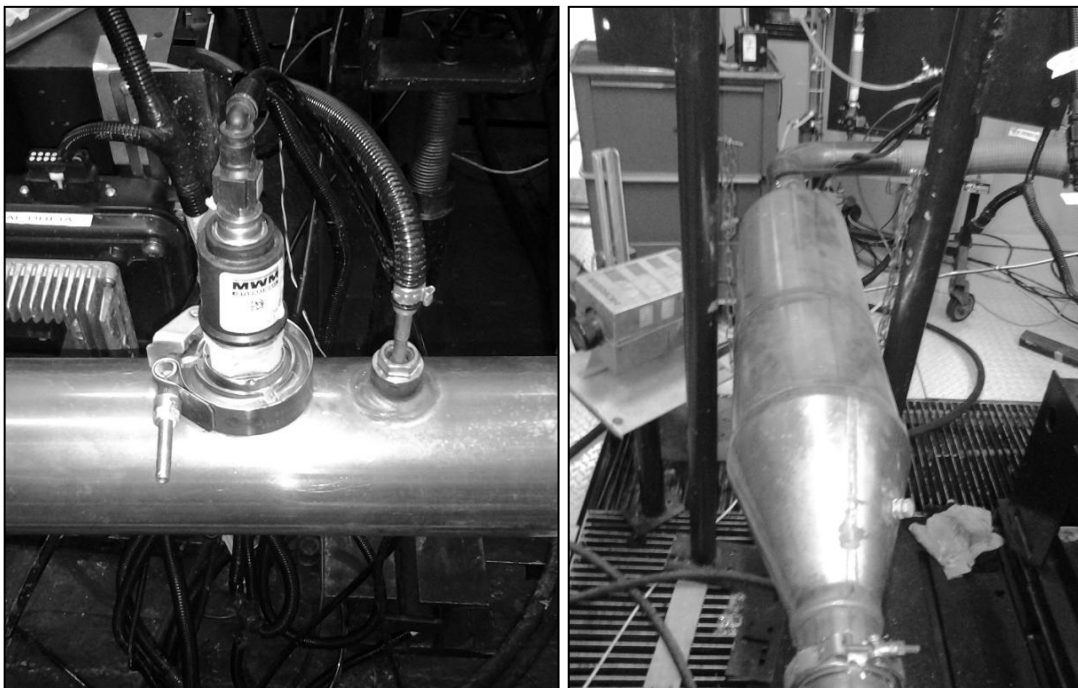


Figura 11: À esquerda: injetor de *Arla32*. À direita: catalisador redutor seletivo (SCR)

4.2.2. Filtros e amostradores de material particulado

Material particulado total foi amostrado utilizando filtros de Pallflex® para as análises por fluorescência de raios-X, cromatografia e no Aetalômetro. Tais filtros foram escolhidos devido à maior resistência à temperatura dos gases de exaustão, além de maior facilidade de manuseio. Foi utilizado um amostrador acoplado ao diluidor, composto por um suporte de filtros de 70 mm de diâmetro. Somente um filtro de 70 mm foi utilizado para cada amostra para análises de ânions e cátions, sendo o filtro dividido pela metade. A Figura 12 apresenta o sistema diluidor-amostrador.

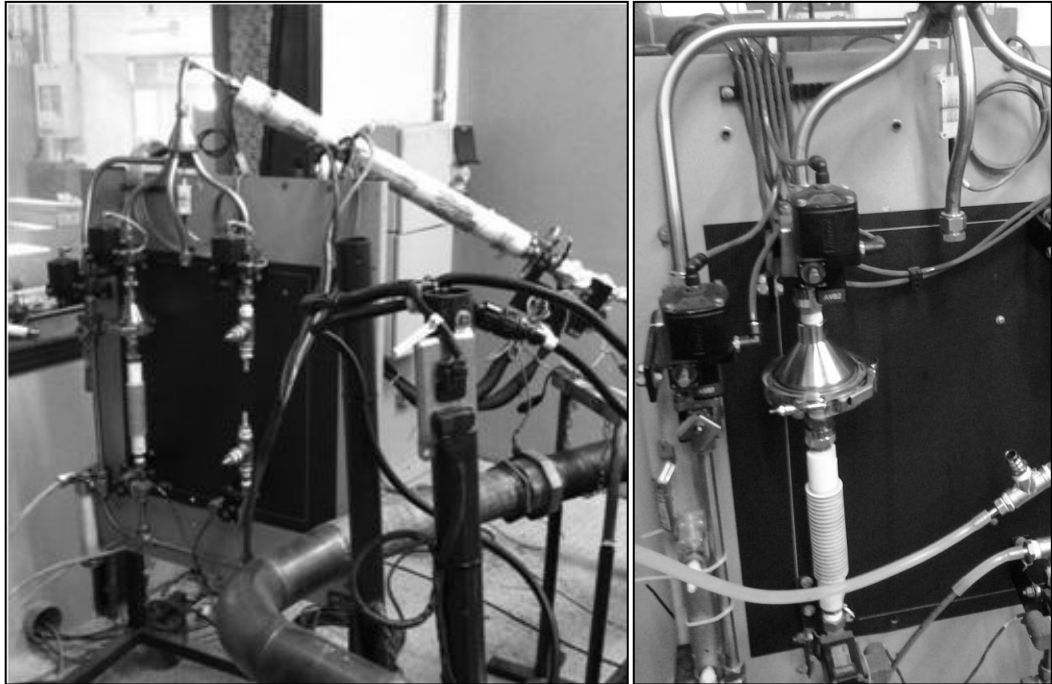


Figura 12: À esquerda: diluidor AVL Smart Sampler. À direita: amostrador de material particulado total acoplado ao diluidor.

Para obtenção de dados do material particulado fracionado, o amostrador utilizado foi o impactador PIXE, com fluxo de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, subdividido em nove estágios de impactação como apresentado na Figura 13. Foram acumulados três ensaios ESC para que fosse garantida uma quantidade de massa mensurável.

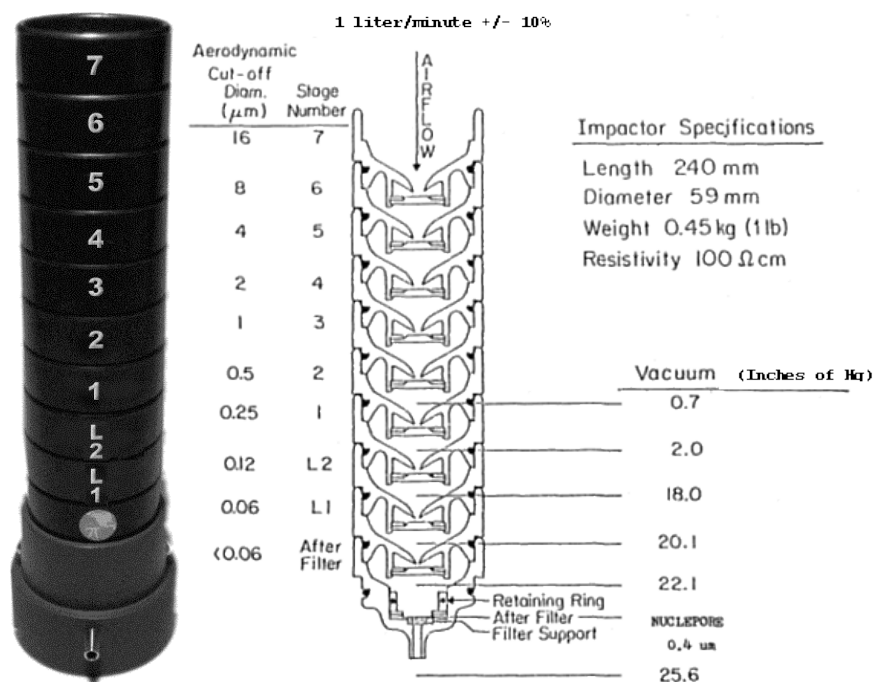


Figura 13: Impactador PIXE (à esquerda) e esquema de operação e divisão do tamanho das partículas impactadas por estágio (PIXE intl. Corporation).

Para análise do material por espectroscopia Raman, a amostragem foi realizada conectando-se um amostrador dicotômico May Impactor ao diluidor. O fluxo foi mantido entre 15 e 16 L.min⁻¹. O motor foi mantido em marcha lenta por cerca de 5 min para que fosse possível a deposição de uma quantidade razoável de material particulado, sem que houvesse saturação das amostras. O amostrador é apresentado na Figura 14. O May Impactor é composto por sete estágios de amostragem, separados pelo tamanho da partícula. A Tabela 8 apresenta os diferentes estágios e tamanho das partículas impactadas. Foram coletadas partículas de tamanhos 0,25 µm ou menor, as quais foram depositadas sobre substrato SERS de ouro. A Figura 15 ilustra o substrato SERS.

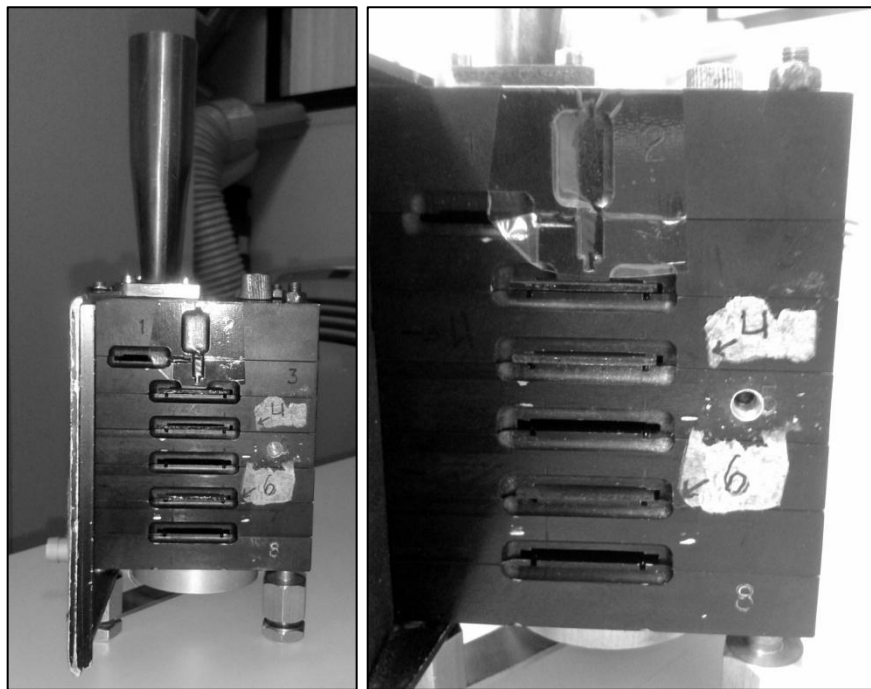


Figura 14: Visão frontal do May Impactor (esquerda) e slots para encaixe das lâminas de amostragem.

Tabela 8: Estágios e diâmetros aerodinâmicos de corte das partículas (May Impactor)

Estágio	Diâmetro aerodinâmico de corte (µm)
1	16
2	8
3	4
4	2
5	1
6	0,5
7	<0,25



Figura 15: Substrato SERS.

4.2.3. O ciclo de ensaio ESC

O ciclo de ensaio ESC determina emissões de componentes gasosos (monóxido de carbono e hidrocarbonetos totais) e material particulado emitidos pelo motor a ser testado. O teste deve ser conduzido com o motor montado em um banco, conectado a um dinamômetro, em uma sequência de 13 modos em estado estacionário. A norma brasileira referente a análise e determinação do gás de escapamento segundo os três ciclos de ensaio é a ABNT NBR 15634.

Durante uma sequência prescrita de condições de operação de um motor aquecido, são amostradas as emissões descritas anteriormente, a partir do escape do motor. O ciclo de teste consiste em um número de modos de velocidade e potência que cobrem a faixa de operação típica de um motor a diesel. Durante cada modo a concentração de cada poluente gasoso, o fluxo de exaustão e a potência devem ser determinados e os valores medidos devem ser ponderados.

A amostra de material particulado deve ser diluída com ar. O dióxido de carbono é frequentemente usado como gás traço para determinar a razão de diluição de sistemas de fluxo parcial e total. Boas práticas de engenharia recomendam medição geral do dióxido de carbono como uma excelente ferramenta

para detecção de problemas de medição durante o ensaio. As amostras devem ser coletadas em filtros adequados.

As velocidades do motor são declaradas pelo fabricante e definidas como se segue, com visualização na Figura 16:

- A alta velocidade (n_{hi}) é determinada calculando 70% da potência útil máxima declarada. A maior velocidade do motor onde esse valor de potência ocorre (ou seja, acima da velocidade nominal) na curva de potência é definida como n_{hi} .
- A baixa velocidade (n_{lo}) é determinada calculando 50% da potência útil máxima declarada. A menor velocidade do motor onde esse valor de potência ocorre (ou seja, abaixo da velocidade nominal) na curva de potência é definida como n_{lo} .
- As velocidades de motor A, B, e C a serem usadas durante o teste são então calculadas pelo seguinte conjunto de equações:

$$A = n_{lo} + 0,25(n_{hi} - n_{lo}) \quad B = n_{lo} + 0,50(n_{hi} - n_{lo}) \quad C = n_{lo} + 0,75(n_{hi} - n_{lo}) \quad (5)$$

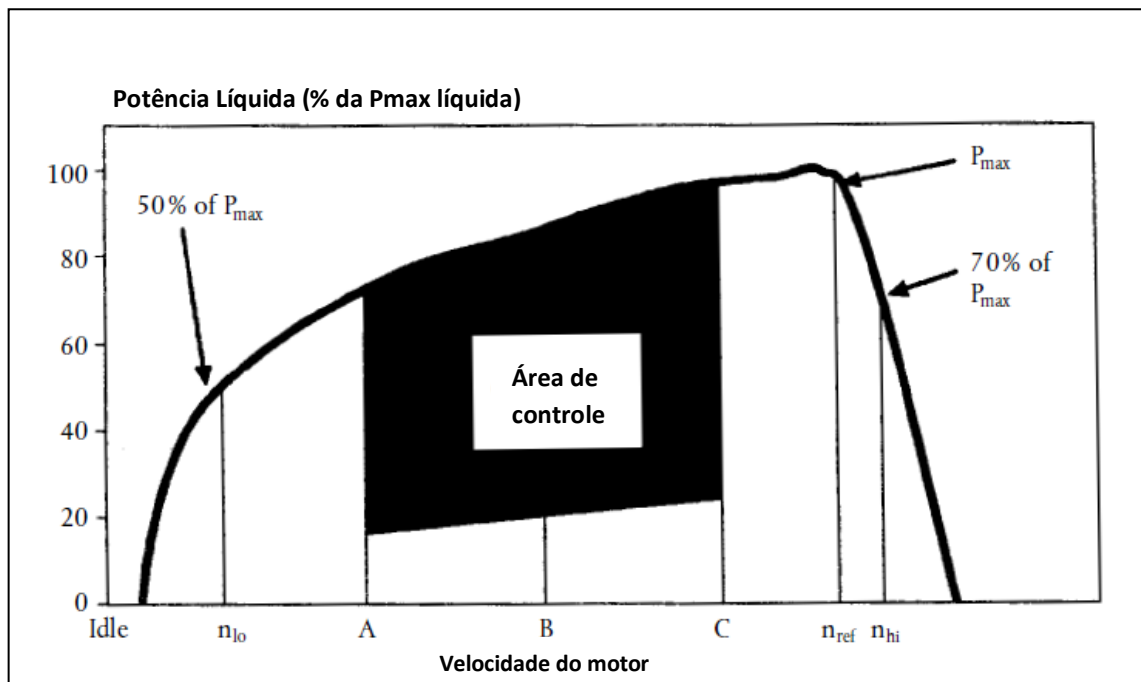


Figura 16: Curva de potência do motor

Se o valor medido estiver entre $\pm 3\%$ do valor declarado pelo fabricante, a velocidade declarada pelo fabricante é usada no teste. Se o valor medido estiver fora do intervalo, a velocidade medida é usada no teste.

A curva de torque a plena carga deve ser determinada por experimentação em banco de ensaio para calcular os valores de torque para os modos de ensaio especificados sob condições líquidas. A regulação do dinamômetro para cada modo de ensaio deve ser calculada usando a seguinte equação:

$$s = P(n) * \frac{L}{100} \quad (6)$$

Onde:

s – regulação do dinamômetro (kW)

P(n) – potência líquida do motor (kW)

L – carga percentual (%)

O motor deve funcionar durante o tempo prescrito em cada modo, completando a velocidade do motor e as mudanças de carga nos primeiros 20 segundos. A velocidade especificada deve ser mantida dentro de ± 50 rpm e o torque especificado deve ser mantido dentro de $\pm 2\%$ do torque máximo na velocidade de ensaio. Emissões são medidas durante cada modo e sua média durante o ciclo é obtida usando um conjunto de fatores de ponderação.

A amostragem de material particulado deve ser feita o mais próximo possível do final de cada modo e finalizada pelo menos 5 segundos antes do final do modo. O tempo de amostragem por modo é de pelo menos 4 segundos por cada 1% de fator de ponderação. Os resultados finais das emissões são expressos em g/kWh.

A Figura 17 e a Tabela 9 apresentam os modos de teste do ESC e, para cada um, a velocidade do motor, porcentagem de carga, fator de ponderação e duração.

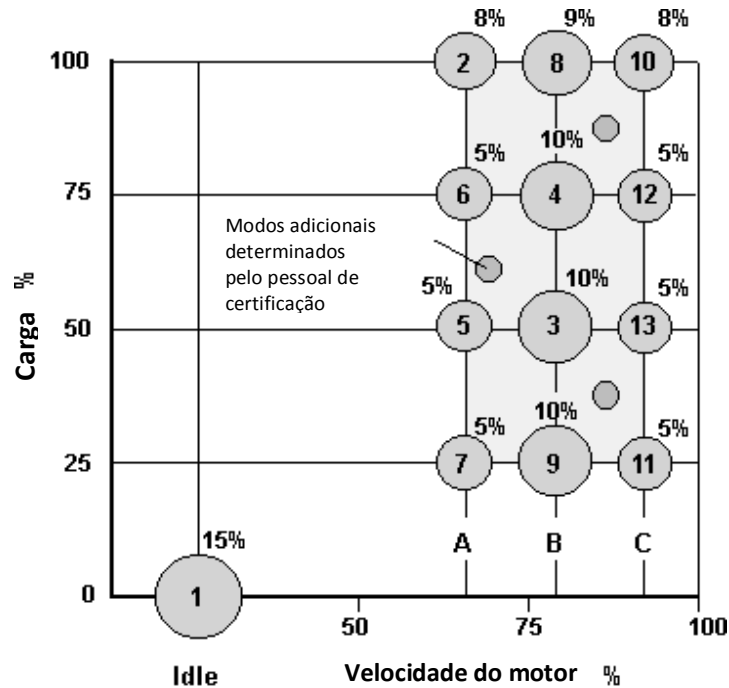


Figura 17: 13 modos, modos extras e região de controle

Tabela 9: Modos de teste do ESC

Modo	Velocidade do motor	% Carga	Fator de ponderação, %	Duração
1	Marcha lenta sem carga	0	15	4 minutos
2	A	100	8	2 minutos
3	B	50	10	2 minutos
4	B	75	10	2 minutos
5	A	50	5	2 minutos
6	A	75	5	2 minutos
7	A	25	5	2 minutos
8	B	100	9	2 minutos
9	B	25	10	2 minutos
10	C	100	8	2 minutos
11	C	25	5	2 minutos
12	C	75	5	2 minutos
13	C	50	5	2 minutos

4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.3.1. Gravimetria

Para gravimetria, os substratos de impactação utilizados foram folhas de alumínio devido à maior estabilidade na balança durante o procedimento de pesagem. Primeiramente as folhas foram adaptadas ao tamanho do impactador e seu peso inicial e final obtidos com a Micro Balança Sartorius (Modelo: MSA2.7S-000-DF) (Figura 18). A balança está localizada no Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento Ambiental – PDA, na UFPR. O ambiente deve estar estabilizado com temperatura em 20 °C e umidade de 50%, conforme norma NIOSH 5000. As folhas de alumínio foram previamente ambientadas em dessecador.

Os combustíveis utilizados foram o diesel S50, o diesel S10 a mistura B20. Para essas amostras, somente foi possível amostragem utilizando o sistema de pós-tratamento SCR, pois não houve tempo para que fossem feitas amostragens sem o sistema.

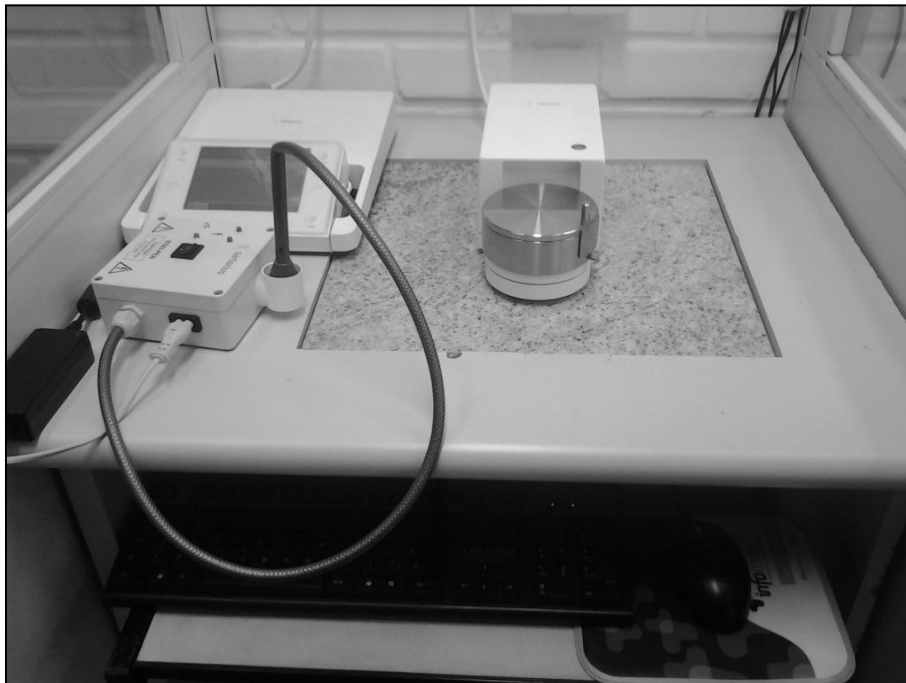


Figura 18: Micro Balança Sartorius

4.3.2. Cromatografia de íons

Um cromatógrafo de íons de alta pressão foi utilizado - ICS 5000 (Figura 19). O equipamento permite a análise das frações solúveis de cátions, ânions e metais de transição presentes no material particulado emitido pelo motor operado em diversas condições. O equipamento está localizado no Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento Ambiental – PDA, na UFPR.



Figura 19: Cromatógrafo ICS5000

As análises dos íons requerem que o filtro seja extraído em um meio aquoso, geralmente água deionizada, como nos casos das análises de cátions e ânions. Porém, como uma adaptação para a análise de metais de transição, é utilizada uma solução ácida, a qual permite a estabilidade dos estados de oxidação dos íons. Um dos pré-requisitos para a extração é que o filtro utilizado como substrato seja feito de um material hidrofílico, permitindo que a água penetre no filtro, extraindo os componentes químicos por completo. Pequenas quantidades de álcool são algumas vezes adicionadas à superfície dos filtros constituídos de materiais hidrofóbicos para garantir uma melhor extração dos íons impregnados nestes materiais, ainda que isso introduza uma potencial fonte de contaminação à amostra (CHOW e WATSON, 1998).

Um procedimento diferenciado foi adotado para os filtros de metais para estabilização dos compostos presentes nas amostras (principalmente o Fe^{+2}) e potencializar a extração das espécies metálicas. Logo após o fim da amostragem, os filtros foram colocados em béqueres de vidro e foi adicionado álcool isopropílico (180 μL) e uma solução de ácido nítrico (20 mL), garantindo aproximadamente pH 2. Após isso, os filtros são protegidos de radiação luminosa e armazenados em baixa temperatura até que fossem analisados.

Para a análise dos ânions, cátions e metais de transição, diferentes configurações do sistema do equipamento são utilizadas. As principais alterações para cada tipo de íon são as trocas de colunas, eluente e, no caso dos metais, o detector.

No caso dos ânions, a coluna analítica utilizada é a IonPac AS19, a qual é projetada para análise de ânions inorgânicos incluindo fluoreto, clorito, bromato, cloreto, nitrito, clorato, brometo, nitrato, sulfato e fosfato. O eluente utilizado é uma solução de hidróxido de potássio (KOH), em concentração gradiente variando de 1 a 45 mM ao longo da corrida. A vazão do sistema é de $0.33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permitindo uma análise a cada 30 minutos (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2012).

Para os cátions, é utilizada a coluna IonPac CS12A, a qual é capaz de separar alguns íons de interesse como, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio. Como eluente utiliza-se o ácido metanosulfônico (MSA), em condição isocrática de 20 mM com fluxo de $0.33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e tempo de análise de 16 min em cada réplica. No sistema utilizado tanto para análise de cátions como de ânions utiliza-se, para o tratamento do efluente da coluna, uma supressora de íons, a qual suprime a condutividade presente nos eluentes e que afetariam a leitura da condutividade dos analitos de interesse, já que o detector utilizado é um detector de condutividade (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2012).

Já para o caso dos metais de transição, a coluna utilizada é a IonPac CS5A. A adoção do *pyridine-2,6-dicarboxylate acid* (PDCA) como eluente, permite a especificação e quantificação de Fe^{2+} e Fe^{3+} , assim como a separação de outros metais, como o cobre, níquel e zinco em 22 minutos. A vazão do sistema é também mantida em $0.33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A detecção dos íons metálicos é feita pela absorvância da radiação emitida na faixa do visível. Para que ocorra a detecção, é adicionado um reagente pós-coluna, o *4-(2-pyridylazo) resorcinol* (PAR), por meio de uma bomba auxiliar acionada por gás nitrogênio, que fornece pigmentação aos analitos já

separados, permitindo detecção por absorvância na faixa do espectro visível de 530 nm (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2012).

4.3.3. Fluorescência de Raios-X

O equipamento utilizado para as análises é um Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4, da empresa PANalytical. Um software (MiniPal Software) desenvolvido pela própria PANalytical acompanha o equipamento, permitindo escolha das melhores condições (voltagem, corrente e atmosfera de trabalho) para análise das amostras. Também através do software faz-se o processamento dos resultados obtidos, com a possibilidade de cálculo de média, desvio padrão e análise gráfica. O software está instalado em um notebook conectado ao espectrômetro MiniPal 4. O sistema, apresentado na Figura 20, está montado no LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, na UFPR.

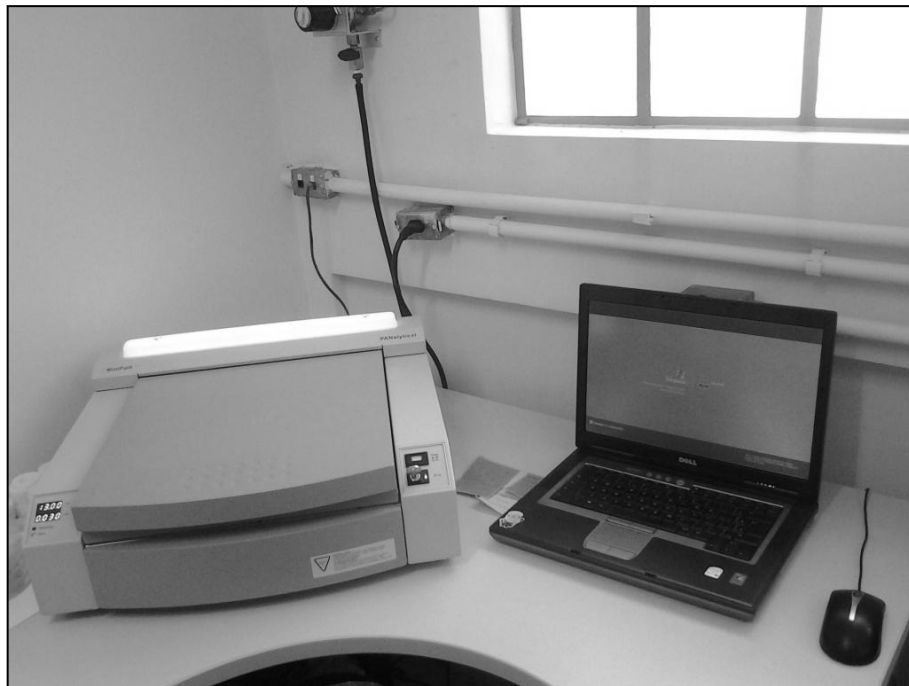


Figura 20: Espectrômetro de bancada por Fluorescência de Raios-X MiniPal 4.

O software utilizado permite definir voltagem (máximo de 30 kV), corrente (máxima de 1 mA) e o meio (ar ou hélio). A multiplicação da voltagem com a corrente não pode estar acima de 9 W, pois este é o máximo de potência que é fornecido pelo tubo de raios X. Além disso, pode ser selecionado, através do

software, um dos 5 filtros internos do espectrômetro para minimizar os efeitos de radiação de fundo. Na Tabela 10 estão apresentados os tipos de filtro e suas respectivas espessuras. O tempo de leitura é definido pelo usuário.

Tabela 10: Filtros internos do MiniPal 4 e suas respectivas espessuras

Material do filtro	Espessura do filtro
Kapton	50 μm
Alumínio (Al-fino)	50 μm
Alumínio (Al)	200 μm
Molibdênio (Mo)	100 μm
Prata (Ag)	100 μm

A intensidade de detecção de um determinado elemento depende da corrente do feixe, da voltagem de aceleração e do número atômico. Quanto maior a corrente, maior será a excitação dos átomos, sendo que há um limite máximo no qual há saturação do detector. A voltagem está relacionada com a profundidade de excitação do elemento na amostra. Elementos de maior número atômico (mais pesados) têm maior profundidade de excitação e exigem maior voltagem para serem detectados com maior intensidade.

O uso de filtros internos foi descartado inicialmente devido à baixa concentração dos elementos nos padrões (que torna difícil a detecção), porém com alguns testes viu-se necessário o seu uso nas rotinas de análise para elementos pesados para minimizar a radiação de fundo (ruídos) causada pelo espalhamento da radiação. Devido às pequenas concentrações dos elementos nas amostras de aerossol, a diminuição da radiação de fundo é importante para obtenção de resultados mais precisos e acurados, com pouco desvio. Elementos presentes no ar, como o argônio, também podem gerar radiação de fundo, o que explica o uso de gás hélio que, por ser um gás nobre, é um elemento não detectável pela técnica de fluorescência de raios X.

As condições estabelecidas para análise dos elementos leves (de Na a Cl) foram: corrente de 1 mA, voltagem de 9 kV, sem uso filtro interno. Para os elementos médios (a partir de K): corrente de 0,3 mA, voltagem de 30 kV, filtro interno de Al fino. O tempo de análise de ambas as condições foi de 600 segundos. No total foram analisadas treze amostras, sendo:

- Três provenientes da combustão de diesel S10 em conjunto com a tecnologia SCR (uso do composto *Arla32*);
- Três provenientes da combustão de S10 sem uso da tecnologia SCR;
- Três provenientes da combustão de B20, com uso da tecnologia SCR;
- Três provenientes da combustão de B20 sem uso da tecnologia SCR;
- Dois filtros não amostrados (branco).

Os resultados obtidos são de concentração de cada elemento por área do filtro. Resultados negativos foram considerados como abaixo do limite de detecção do equipamento. Foi feita a subtração da média dos brancos e o cálculo de limite de detecção da técnica (limite de detecção é igual ao triplo do desvio padrão dos brancos). Também foram efetuados cálculos de conversão dos resultados para concentração de massa por volume de ar amostrado, utilizando os dados provenientes do banco de provas. Como havia três amostras provenientes de cada combustível, foi feita a média desses três valores. Os resultados são apresentados na seção 5.3.

4.3.4. Aetalometria

As amostras de fuligem analisadas por fluorescência de raios X foram também utilizadas para análise no Aetalômetro, visto que a anterior é uma técnica não destrutiva (não há perdas ou alterações nas amostras).

As análises foram executadas através de um procedimento indicado pelo desenvolvedor do equipamento, que consistem em abrir o painel lateral (Figura 21) e remover a proteção da câmara ótica, selecionar, no menu do equipamento, a opção "Signals & Flow" (pela qual o equipamento retorna valores de sensibilidade), inserir o filtro na câmara ótica e anotar os valores de sensibilidade de cada filtro para as sete lâmpadas (S) e para lâmpadas desligadas (S0). Tal procedimento envolve a análise de filtros em branco para subtrair, do resultado, o que seria relativo ao filtro.

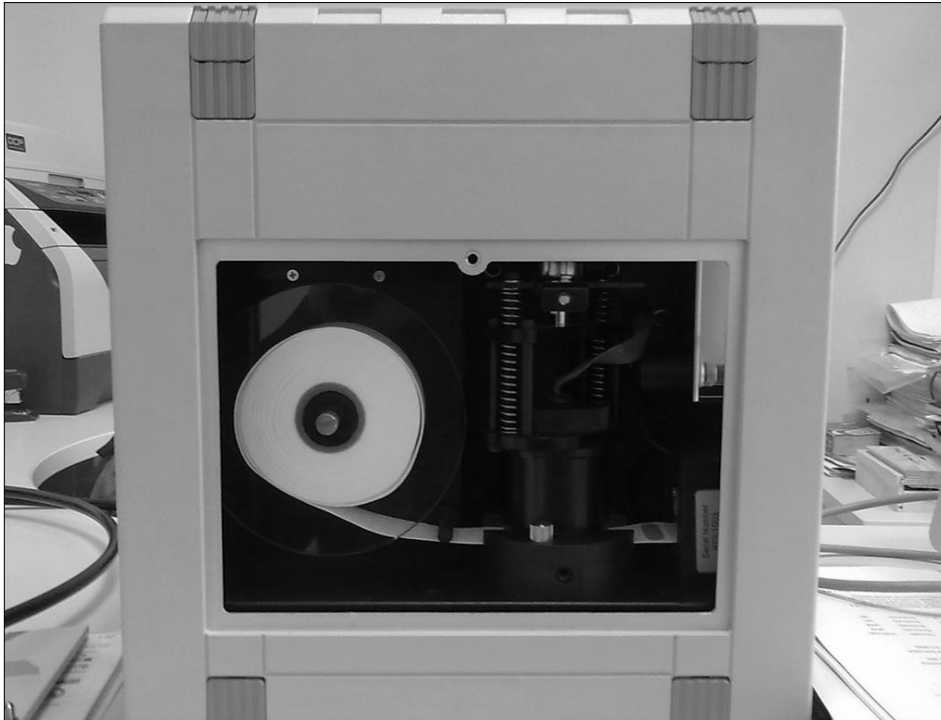


Figura 21: Painel lateral com abertura para visualização da fita e da cabeça óptica de mola

Após a aquisição de todos os valores de sensibilidade, devem ser feitos cálculos para transformar os valores de sensibilidade em atenuação de luz. Em primeiro lugar, subtraem-se os valores de sensibilidade de cada uma das lâmpadas pelo valor de lâmpadas desligadas ($S-S_0$) para obter o valor real de sensibilidade para cada lâmpada. O próximo passo é o cálculo de atenuação (ATN) para cada lâmpada, dado pela equação:

$$ATN = 100 * LN\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (7)$$

onde I_0 é o valor de sensibilidade do filtro em branco, I é o valor de sensibilidade do filtro com amostra, LN é o logaritmo natural e é utilizado um fator de correção de 100. O próximo passo é o cálculo do coeficiente de absorção (σ_{abs}) utilizando a equação

$$\sigma_{abs} = \frac{A*ATN}{Q*t} \quad (8)$$

onde A representa a área de amostragem no filtro (m^2), Q é o fluxo de amostragem (m^3/s) e t é o tempo de amostragem (s). Porém tal equação não leva em conta os efeitos de espalhamento da luz e saturação de material amostrado. Para corrigir

esses efeitos, é necessário aplicar um parâmetro de compensação (VIRKKULA *et al.*, 2007), como apresentado na seguinte equação

$$\sigma_{abs}(corrigido) = (1 + k * ATN) * \sigma_{abs}(n\tilde{a}o\ corrigido) \quad (9)$$

onde k representa o parâmetro de compensação. O valor atribuído a k é 0,005 (VIRKKULA *et al.*, 2007).

Gráficos são gerados com os valores de atenuação x coeficiente de absorção para cada amostra, e é ajustada uma linha de tendência exponencial em cada gráfico, como pode-se observar na Figura 22. O valor do expoente obtido corresponde ao expoente de angstrom (α), que indica a fonte da fuligem.

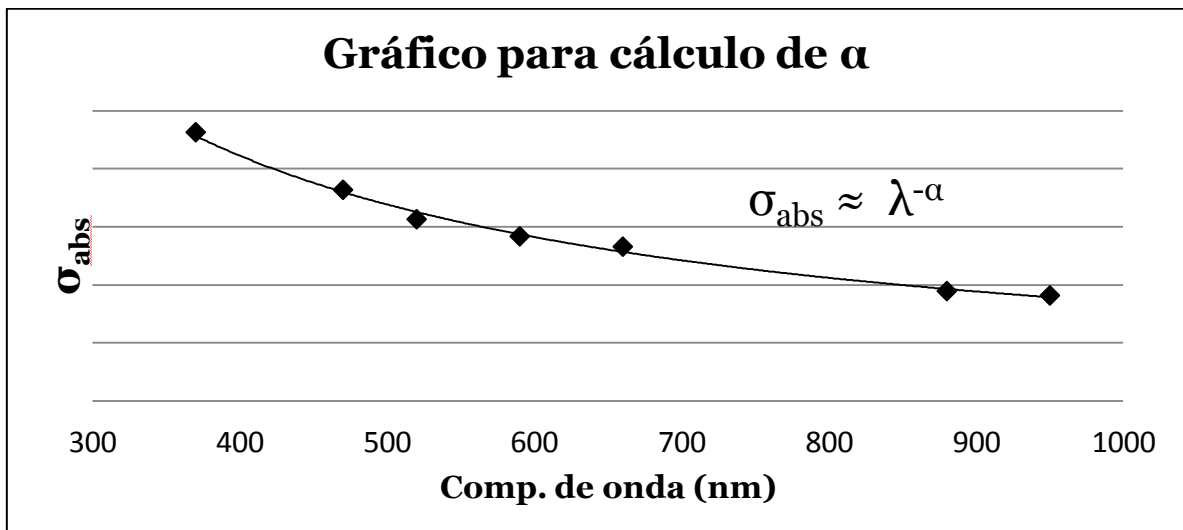


Figura 22: Exemplo de gráfico para cálculo do coeficiente Angstrom (α)

4.3.5. Espectroscopia Raman

Espectros de espalhamento Raman foram obtidos usando um espectrômetro HORIBA (Jobin Yvon) - LabRAM-HR (Figura 23) equipado com um microscópio (micro Raman) e laser de He-Ne, com $\lambda = 632,8$ nm, no intervalo de 100 a 2500 cm^{-1} . Foi utilizado diâmetro de fenda confocal de 100 μm , ampliação de 50x ou 100x (dependendo da amostra). O microscópio está localizado no Instituto de Química da UNESP, campus Araraquara.

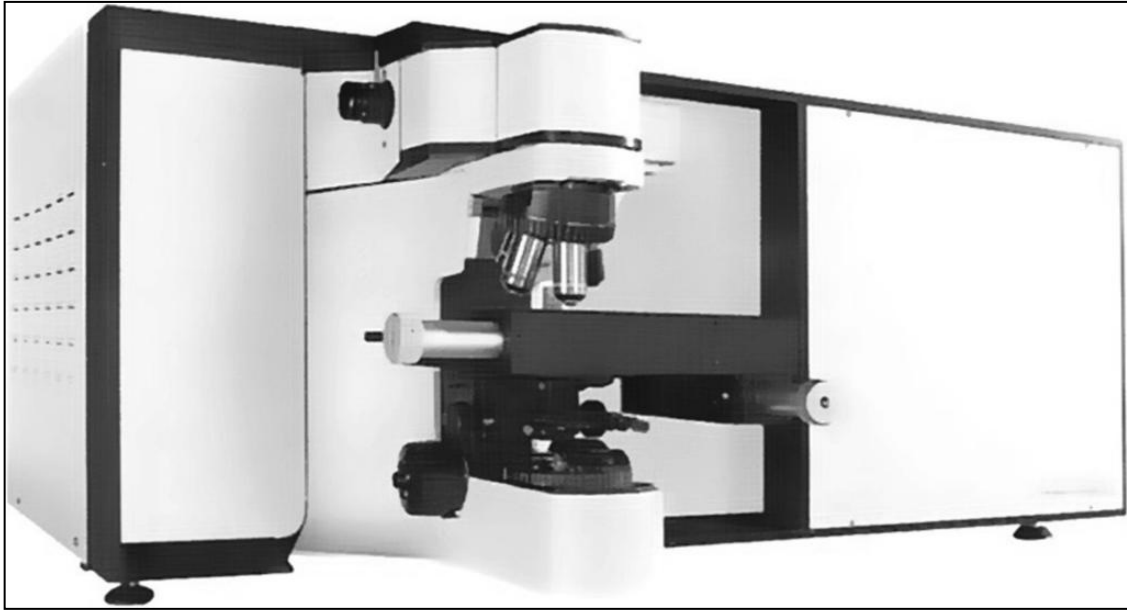


Figura 23: Espectrômetro HORIBA (Jobin Yvon) - LabRAM-HR.

Para análise dos espectros obtidos foi realizada a deconvolução dos picos em duas bandas D e G, sendo a primeira considerada um pico gaussiano e a segunda lorentziano. Essas aproximações foram escolhidas com base no trabalho de Soewono (2008). Diversos testes para avaliar a qualidade da aproximação com diferentes tipos de bandas foram realizados por Knauer (2009), Soewono (2011), entre outros. Para a banda G o centro se localiza em torno de 1585 cm^{-1} e para a banda D em torno de 1340 cm^{-1} . A deconvolução foi realizada com auxílio do software OriginPro 8.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. GRAVIMETRIA

Na Tabela 11 é apresentada a massa acumulada em cada estágio de impactação para cada combustível testado com a tecnologia SCR, assim como a soma das massas (massa total acumulada). Foi calculada também a porcentagem de particulados finos (considerando o intervalo de 0,06 μm a 4 μm) em relação à massa total acumulada. A Figura 24 representa a distribuição da massa de particulado em relação à massa total acumulada por diâmetro de partículas. A Figura 25 apresenta as curvas de distribuição de massa por diâmetro de partículas.

Tabela 11: Dados gravimétricos de material particulado fracionado.

Intervalo	Diâmetro das partículas (μm)	S50 c/ SCR	S10 c/ SCR	B20 c/ SCR
		Massa (mg)	Massa (mg)	Massa (mg)
0,06 - 0,12	0,06	0,0111	0,0162	0,0203
0,12 - 0,25	0,12	0,0187	0,0161	0,0158
0,25 - 0,5	0,25	0,0158	0,0289	0,0341
0,5 - 1	0,5	0,0132	0,0226	0,0161
1 - 2	1	0,0106	0,0158	0,0166
2 - 4	2	0,0058	0,0169	0,0291
4 - 8	4	0,0079	0,0100	0,0171
8 - 16	8	0,0167	0,0067	0,0115
16	16	0,0077	0,0137	0,0142
Massa total:		0,1076	0,1468	0,1747
% MP fino:		69.91 %	79.32 %	75.50 %

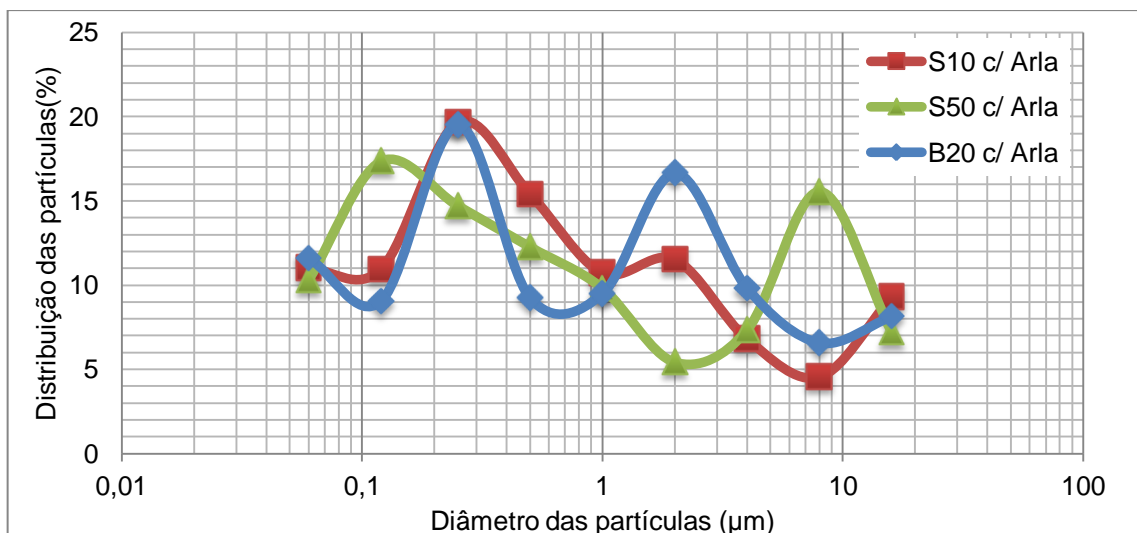


Figura 24: Distribuição da massa de particulado em relação à massa total acumulada (%) nos estágios do impactador,

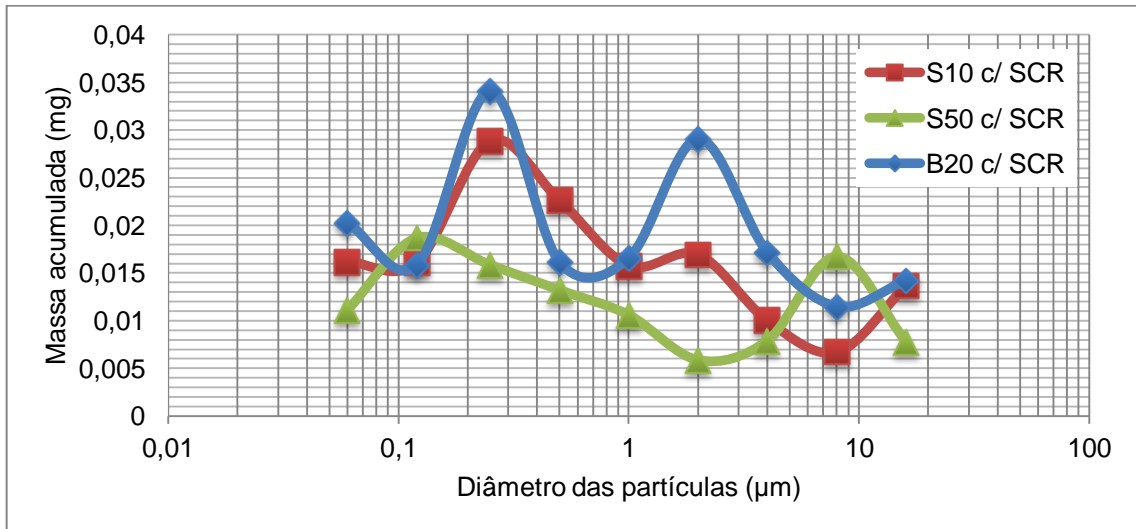


Figura 25: Massa, em mg, acumulada em cada estágio para os diferentes combustíveis.

Analisando a Figura 24, observa-se que de 70% a 80% das massas acumuladas nos ensaios correspondem ao particulado fino, evidenciando um maior risco de que a exposição a essas emissões cause maiores danos à saúde, já que as partículas finas podem chegar à região bronquíolo-alveolar, causando problemas respiratórios e cardíacos (USEPA, 2011), além de atuar como veículos para o transporte e deposição de compostos que podem ser cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (SANDRADEWI *et al.*, 2008). Diversos estudos têm fornecido evidências de que a concentração de particulado fino está correlacionada fortemente com taxa de mortalidade (DOCKERY *et al.*, 1993; LADEN *et al.*, 2006) e que a exposição a longo prazo a particulado fino proveniente de combustão aumenta o risco de mortalidade cardiopulmonar e câncer de pulmão (POPE *et al.*, 2002).

A partir da Tabela 11, observa-se que as partículas provenientes da combustão de diesel S50 apresentaram menor massa total acumulada, enquanto as partículas provenientes de B20 apresentaram maior massa. Observando também a Figura 25, pode-se afirmar que, com relação à fração de partículas finas, o combustível diesel S50 apresentou quantidade significativamente menor do que os outros dois tipos de combustíveis, enquanto o particulado proveniente da combustão de diesel S10 apresentou maior quantidade de partículas finas.

Tais resultados não eram esperados, pois estudos indicam que o uso de biodiesel deve reduzir o material particulado gerado. Sharp *et al.* (2000) estudaram os efeitos do uso de biodiesel de soja em três diferentes motores, com e sem um

catalisador de oxidação, utilizando o ciclo transiente FTP (Federal Test Procedure) e, comparando com diesel, o material particulado foi reduzido em 28–50% com o uso de biodiesel. Verhaeven *et al.* (2005) relataram os resultados de testes de emissões em dois carros de passeio e três caminhões utilizando biodiesel produzido a partir de óleo residual de fritura. Os resultados mostram que, em comparação com diesel, o material particulado foi reduzido em 20%.

Porém há também estudos que apresentam resultados concordantes com os apresentados no presente trabalho. Turrio-Baldassarri *et al.* (2003), utilizando biodiesel de colza, avaliaram a distribuição de partículas geradas pela combustão de diesel e B20 em um motor EURO 2 e concluíram que a distribuição de partículas por tamanho é similar para os dois combustíveis, com a maioria das partículas acumuladas na faixa entre 0,06 μm e 0,3 μm , o que é concordante com o presente estudo. Sadiktisis *et al.* (2014), utilizando também biodiesel de colza, comparou a massa de material particulado emitida pela queima de B100, B30 e diesel puro, concluindo que quanto mais biodiesel houver na mistura, maior a quantidade de particulados emitida.

5.2. CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Os resultados das análises por cromatografia de íons podem ser divididos, de acordo com a metodologia de análise, em ânions, cátions e metais. Nas Tabelas 12, 13 e 14 são apresentados os resultados das espécies aniônicas, espécies catiônicas e espécies metálicas solúveis, respectivamente (valores apresentados como média da triplicata de cada amostra analisada). Nas Figuras 26, 27 e 28 são apresentados os resultados de médias de concentrações das espécies aniônicas, espécies catiônicas e espécies metálicas solúveis, respectivamente, para melhor visualização.

Tabela 12: Concentrações das espécies aniônicas solúveis detectadas por cromatografia de íons no material particulado resultante da queima de combustíveis no motor (em ng.m^{-3})

Amostra	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Fosfato
S10 sem Arla 01	106	1,0	75	126	< LD
S10 sem Arla 02	126	1,1	89	143	< LD
S10 sem Arla 03	125	5,5	21	133	< LD
S10 com Arla 01	136	0,62	54	145	10
S10 com Arla 02	123	1,2	57	174	9,3
S10 com Arla 03	153	0,59	68	115	< LD
B20 sem Arla 01	47	0,03	70	54	11
B20 sem Arla 02	50	0,26	81	42	11
B20 sem Arla 03	83	0,11	75	33	10
B20 com Arla 01	35	0,02	22	22	8,6
B20 com Arla 02	58	0,13	12	24	< LD
B20 com Arla 03	55	< LD	19	36	9,3

$LD_{\text{Cloreto}} = 5,1 \text{ ng.m}^{-3}$; $LD_{\text{Nitrito}} = 0,10 \text{ ng.m}^{-3}$; $LD_{\text{Nitrato}} = 6,2 \text{ ng.m}^{-3}$; $LD_{\text{Sulfato}} = 5,8 \text{ ng.m}^{-3}$; $LD_{\text{Fosfato}} = 9,0 \text{ ng.m}^{-3}$

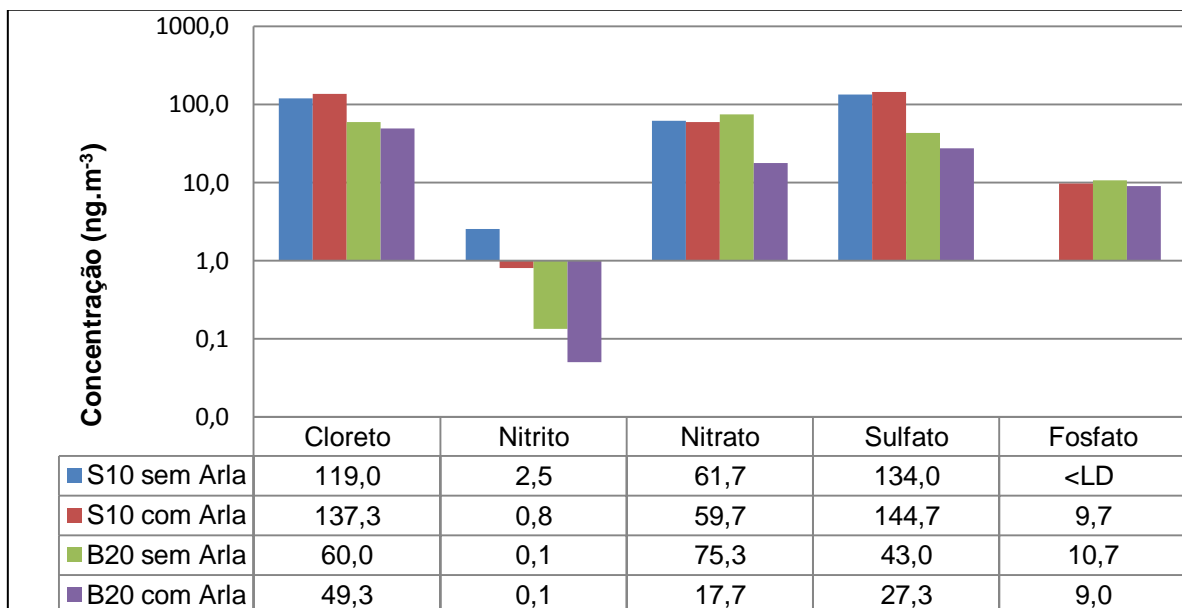


Figura 26: Concentrações médias das espécies aniônicas solúveis (ng.m^{-3}).

Na Tabela 12 e Figura 26 observa-se que as concentrações obtidas para sulfato são maiores com o uso do diesel convencional do que com a mistura com biodiesel, o que era esperado devido à ausência de enxofre no biocombustível (ANP, 2012). Também é observada a redução dos compostos nitrogenados (nitrito e nitrato) com o uso do sistema de pós-tratamento. Além disso, observa-se maior concentração de cloretos nas amostras de diesel, considerado proveniente do próprio combustível.

A principal consequência da emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre na atmosfera é o fato de que estes compostos participam de uma série de reações que produzem ácido nítrico, contribuindo para o aumento da acidez da chuva (MARTINS, *et al.*, 2003). Há pouca ou nenhuma evidência de que os íons de nitrato e sulfato podem ter influência direta no sistema respiratório por testes em animais, em concentrações ambientes ou quase-ambientes (WHO, 2000).

Estudos de Due-Hansen *et al.* (2009) e Andonova *et al.* (2013) mostram que há a desativação de sítios do catalisador quando existe a presença de fosfato, por deposição de fósforo em sua superfície na forma de fosfatos de cálcio, zinco e chumbo. Considerados efeitos em longo prazo, essa deposição pode causar diminuição da eficiência de remoção de NO_x e aumento na fuga de NH_3 .

Tabela 13: Concentração das espécies catiônicas solúveis detectadas por cromatografia de íons no material particulado resultante da queima de combustíveis no motor (em ng.m^{-3})

Amostra	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
S10 sem Arla 01	13	70	7,8	34
S10 sem Arla 02	< LD	42	5,9	76
S10 sem Arla 03	< LD	54	5,3	25
S10 com Arla 01	< LD	37	4,3	22
S10 com Arla 02	< LD	31	3,8	24
S10 com Arla 03	< LD	18	5,0	54
B20 sem Arla 01	< LD	7,8	0,71	0,95
B20 sem Arla 02	< LD	6,6	1,1	15
B20 sem Arla 03	< LD	8,1	2,6	40
B20 com Arla 01	< LD	< LD	< LD	< LD
B20 com Arla 02	< LD	< LD	< LD	< LD
B20 com Arla 03	< LD	< LD	< LD	< LD

$\text{LD}_{\text{Amônio}} = 2,1 \text{ ng.m}^{-3}$; $\text{LD}_{\text{Potássio}} = 4,5 \text{ ng.m}^{-3}$; $\text{LD}_{\text{Magnésio}} = 0,70 \text{ ng.m}^{-3}$; $\text{LD}_{\text{Cálcio}} = 0,41 \text{ ng.m}^{-3}$

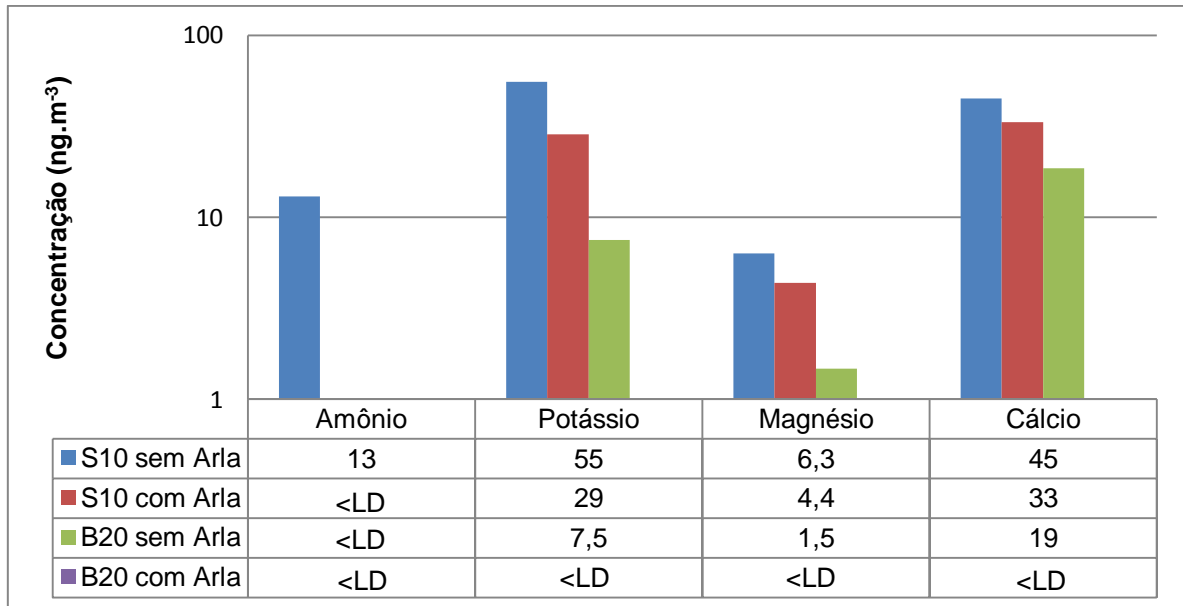


Figura 27: Concentrações médias das espécies catiônicas solúveis (ng.m^{-3}).

Observa-se pela Tabela 13 que o íon Amônio não foi detectado em nenhuma das amostras, com exceção da S10 sem Arla 01. Tal ausência pode ser explicada devida à alta volatilidade do composto, levando em conta a alta temperatura no exaustor do motor. A presença em uma das amostras foi considerada uma anormalidade. Em um estudo simultâneo feito pelo grupo de pesquisa, foram medidas as concentrações gasosas provenientes da combustão dos mesmos combustíveis, nas mesmas condições, e encontrada uma concentração relativamente alta do composto amônio, o que pode confirmar a questão da volatilidade.

De acordo com a Tabela 13 e com a Figura 27, nota-se também que todas as espécies apresentaram valores mais altos para S10, com ou sem o sistema de pós-tratamento SCR. Em geral, há ligeira redução quando o SCR é utilizado. As amostras de B20 com Arla não apresentaram concentrações acima do nível de detecção do equipamento para nenhuma espécie catiônica.

O estudo de Patel e Aswath (2012) indica que a presença de cálcio na fuligem de diesel tem origem no óleo lubrificante, principalmente na forma de sulfato de cálcio. Liati *et al.* (2013) também indicam que cálcio, magnésio e potássio encontrados no material particulado são provenientes dos lubrificantes, nas formas de fosfatos e sulfatos.

Com relação à diferença entre as concentrações para S10 e B20, uma publicação técnica da Chevron (2007) indica que com o aumento da proporção de

biodiesel há um aumento de depósitos no motor, devido à oxidação do biodiesel no óleo lubrificante. Dessa forma, o material ficaria incrustado no motor e não seguiria para a exaustão.

Tabela 14: Concentração das espécies metálicas solúveis detectadas por cromatografia de íons no material particulado resultante da queima de combustíveis no motor (em ng.m^{-3})

Amostra	Fe (III)	Cu	Zn	Fe (II)
S10 sem Arla 1	< LD	< LD	41	24
S10 sem Arla 2	< LD	10	< LD	25
S10 sem Arla 3	< LD	97	< LD	17
S10 com Arla 1	< LD	< LD	< LD	35
S10 com Arla 2	< LD	76	< LD	20
S10 com Arla 3	< LD	< LD	18	17
B20 sem Arla 1	< LD	< LD	< LD	45
B20 sem Arla 2	< LD	< LD	< LD	26
B20 sem Arla 3	< LD	143	< LD	24
B20 com Arla 1	16	28	< LD	24
B20 com Arla 2	< LD	150	< LD	25
B20 com Arla 3	< LD	130	< LD	24

$\text{LD}_{\text{Fe(III)}} = 6,1 \text{ ng.m}^{-3}$; $\text{LD}_{\text{Cu}} = 0,21 \text{ ng.m}^{-3}$; $\text{LD}_{\text{Zn}} = 1,1 \text{ ng.m}^{-3}$; $\text{LD}_{\text{Fe(II)}} = 15 \text{ ng.m}^{-3}$

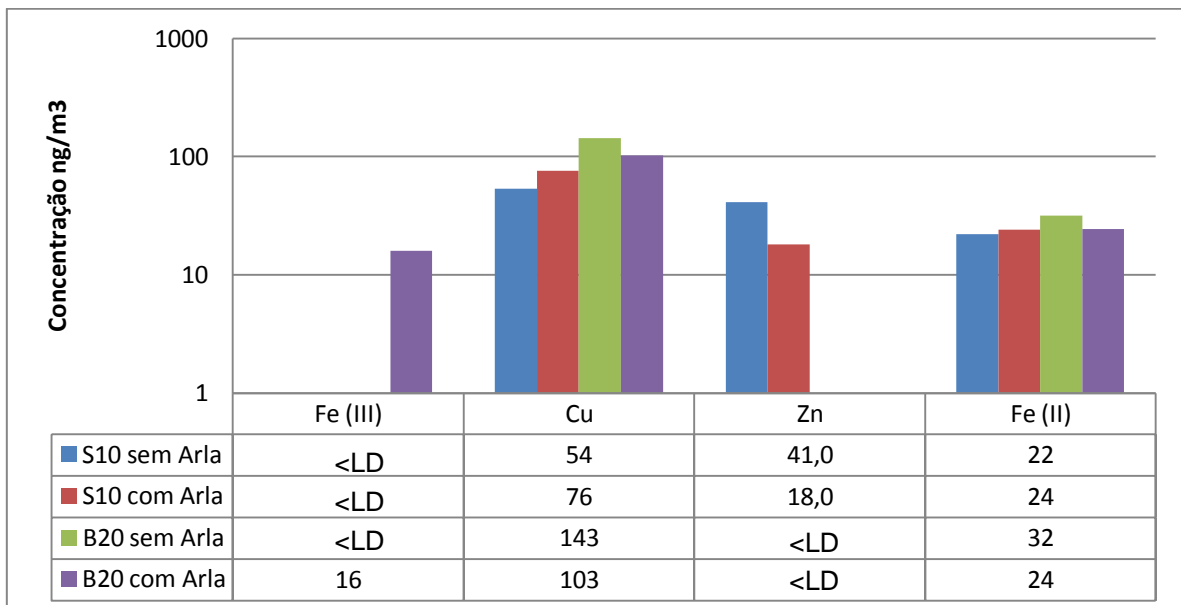


Figura 28: Concentrações médias das espécies metálicas solúveis (ng.m^{-3}).

Os resultados obtidos para espécies metálicas (Tabela 14 e Figura 28) não indicam concentração significativa de Fe^{+3} para nenhuma das amostras analisadas, com exceção de B20 com Arla 1 (também considerado anormalidade, como o amônio na amostra S10 sem Arla 01), enquanto que em todas as amostras foi evidenciada a presença de Fe^{+2} . Isso indica que o ferro pode ter se estabilizado na

forma de sulfato ou cloreto, aderido ao material particulado, devido ao meio ácido ao qual foi submetido (do contrário, todo o Fe^{+2} teria sido oxidado a Fe^{+3}). Moffet *et al.* (2012) afirmam que Fe^{+2} proveniente de aerossol de combustão tem maior bioacessibilidade devido à sua solubilidade, o que afeta diretamente a deposição de nutrientes em oceanos.

O estudo de Patel e Aswath (2012) indica que a presença de metais na fuligem de diesel tem origem no desgaste das peças e da superfície interna do motor. Fontaras *et al.* (2009) demonstraram que a concentração de Fe e Cu no particulado aumenta com o aumento da fração de biodiesel, sugerindo que há possibilidade de dissolução parcial do óleo lubrificante pelo biodiesel, aumentando a fricção entre as peças metálicas do motor (Fe proveniente dos cilindros e Cu proveniente do rolamento).

Costa e Dreher (1997) avaliaram o efeito na saúde humana de metais de transição biodisponíveis em material particulado e observaram mortalidade significativa e aumento da sensibilidade das vias aéreas. Além disso, análise de fluido pulmonar sugere que os arredores do tecido inflamado do pulmão amplificam oxidações químicas mediadas por metais, prejudicando ainda mais o sistema respiratório já comprometido. Propõem, ainda, que metais solúveis presentes no material particulado mediam lesões ao sistema cardiopulmonar de um hospedeiro saudável ou não.

Mkoma *et al.* (2014) afirmam em seu estudo que na combustão incompleta do diesel existem condições propícias a produzir e emitir para a atmosfera certos compostos químicos, como alcoóis, compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e seus respectivos ânions, porém, quando queimado biodiesel, há condições mais inclinadas para a conversão de ésteres em dióxido de carbono, promovendo uma combustão mais completa. Tal afirmação poderia explicar a relativa redução generalizada na emissão de compostos pelo uso de B20, observada no presente estudo.

5.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

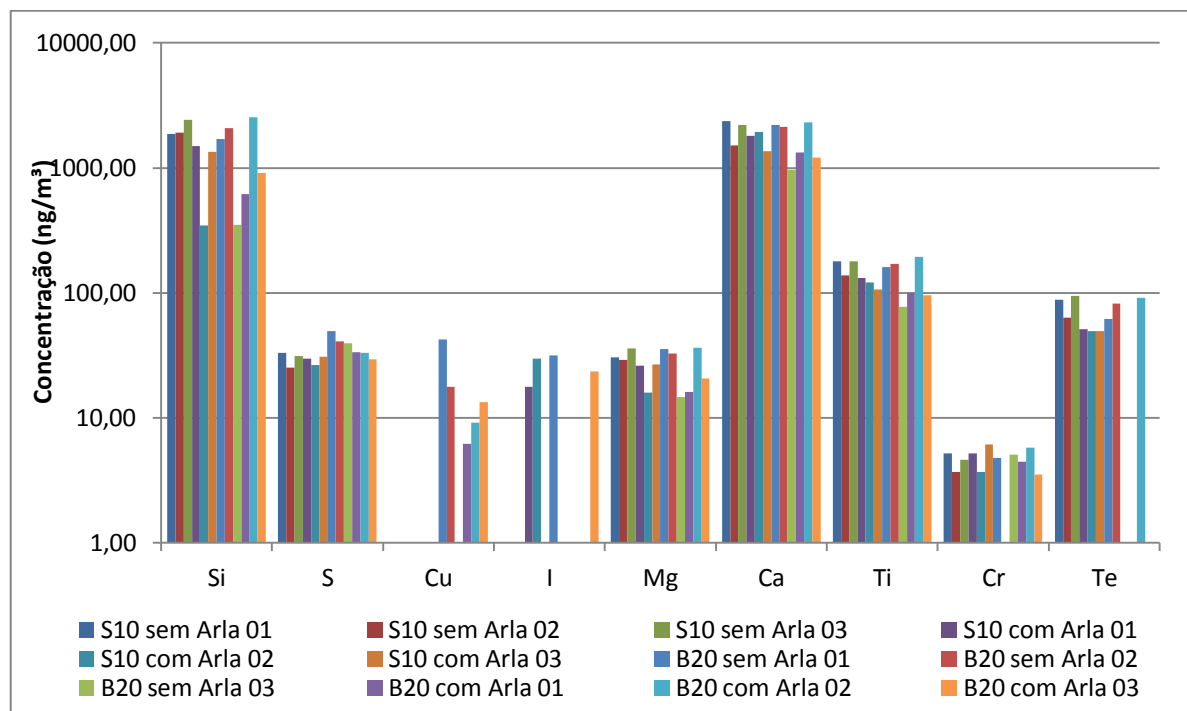
Após a análise multielementar e tratamento dos dados obtidos, as concentrações dos elementos detectados para cada amostra são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Concentrações obtidas por FRX (em ng.m^{-3})

Amostra	Si	S	Cu	I	Mg	Ca	Ti	Cr	Te
S10 sem Arla 1	1874	33	ND	ND	30	2376	179	5,2	88
S10 sem Arla 2	1912	25	ND	ND	29	1505	139	3,7	63
S10 sem Arla 3	2429	31	ND	ND	36	2200	179	4,6	95
S10 com Arla 1	1485	30	ND	18	26	1814	131	5,2	51
S10 com Arla 2	345	27	ND	30	16	1930	121	3,7	50
S10 com Arla 3	1345	31	ND	ND	27	1361	106	6,1	50
B20 sem Arla 1	1694	49	42	31	35	2213	160	4,8	62
B20 sem Arla 2	2079	41	18	ND	33	2137	170	ND	82
B20 sem Arla 3	350	40	ND	ND	15	961	77	5,1	ND
B20 com Arla 1	620	33	6,2	ND	16	1327	101	4,5	ND
B20 com Arla 2	2548	33	9,1	ND	37	2309	193	5,7	91
B20 com Arla 3	913	29	13	23	21	1211	96	3,5	ND

Não se observa diferença significativa entre as concentrações dos elementos entre os diferentes tipos de amostra, o que indica uma similaridade na composição elementar do material particulado emitido pela combustão de S10 e B20, com ou sem o uso do pós-tratamento SCR.

A Figura 29 apresenta, comparativamente, os valores obtidos para cada elemento em cada amostra. Para melhor visualização, os resultados são apresentados em escala log.

Figura 29: Gráfico comparativo de todas as concentrações (ng.m^{-3})

Nota-se que os elementos Si e Ca foram os que apresentaram maior concentração relativa, mas que todos os elementos detectados apresentaram baixa concentração absoluta, para todos os tipos de amostras. Há a necessidade de investigar de onde provêm tais elementos, uma vez que não são constituintes dos combustíveis.

Não há muitos estudos baseados na análise de material carbonáceo por fluorescência de raios X, dado que o material é composto quase que em sua totalidade por elementos não detectáveis pela técnica. Por isso houve a necessidade de buscar uma técnica similar para comparação de resultados com outros estudos.

Gangwar *et al.* (2012) analisaram material particulado proveniente da queima de diesel e B20 em um motor Euro 3 por ICP-OES, usando biodiesel produzido a partir de óleo de Karanja (planta indiana), porém sem citar o tipo de diesel. Seus resultados indicam presença de Na, Ca, Fe, Pb, Si, Cu, Mg, B, Mn e Cr. Dentre estes, Si, Cu, e Mg estão presentes em maior concentração no diesel, enquanto Na, Ca, Fe, Pb, Mn e Cr estão em maior concentração no biodiesel. O estudo supõe que estes elementos estejam presentes em alta concentração nos próprios combustíveis.

Dwivedi *et al.* (2006) analisaram material particulado proveniente de diesel e B20 (biodiesel produzido a partir de óleo de farelo de arroz e diesel S500) por espectrometria de absorção atômica e seus resultados indicam que metais como Cd, Pb, Na e Ni em particulados da exaustão de B20 apresentaram menor concentração do que em diesel. Entretanto, emissões de Fe, Cr, Al, Zn e Mg foram mais altas em particulados de B20. O estudo ainda indicou que Zn e Na no material particulado provém de outra fonte que não os combustíveis.

Os resultados dos outros estudos concordam com os obtidos nesse estudo com relação à presença de alguns elementos (Ca, Si, Cu, Mg e Cr), porém há discordância na diferença de concentração entre os tipos de combustível. Isso pode ser devido às limitações do equipamento e da técnica de FRX, além de diferenças no tipo de motor, no sistema de amostragem e tipos e origem dos combustíveis.

É importante ressaltar que as concentrações encontradas estão muito próximas do limite mínimo de detecção do equipamento, como já comentado.

5.4. AETALOMETRIA

Os valores de atenuação obtidos, assim como os coeficientes de absorção calculados, são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Valores de atenuação e coeficientes de absorção calculados

AMOSTRA/LAMPS	ATN							Coeficiente de absorção - σ_{abs} (m ⁻¹)						
	370	470	520	590	660	880	950	370	470	520	590	660	880	950
S10 sem Arla 01	187	158	142	133	127	99	96	1,39E-03	1,09E-03	9,39E-04	8,50E-04	7,97E-04	5,68E-04	5,45E-04
S10 sem Arla 02	199	165	148	136	129	100	98	1,52E-03	1,16E-03	9,91E-04	8,75E-04	8,15E-04	5,74E-04	5,60E-04
S10 sem Arla 02	205	171	156	147	134	110	101	1,59E-03	1,22E-03	1,07E-03	9,77E-04	8,65E-04	6,53E-04	5,85E-04
S10 com Arla 01	205	174	154	142	142	103	108	1,60E-03	1,26E-03	1,05E-03	9,34E-04	9,31E-04	6,04E-04	6,37E-04
S10 com Arla 02	196	165	149	139	131	103	99	1,50E-03	1,16E-03	1,00E-03	9,03E-04	8,38E-04	6,00E-04	5,71E-04
S10 com Arla 03	205	175	153	141	141	104	108	1,60E-03	1,26E-03	1,04E-03	9,27E-04	9,30E-04	6,05E-04	6,41E-04
B20 sem Arla 01	151	124	112	104	97	76	73	1,02E-03	7,76E-04	6,73E-04	6,10E-04	5,58E-04	4,05E-04	3,84E-04
B20 sem Arla 02	174	145	129	119	116	86	87	1,25E-03	9,63E-04	8,15E-04	7,31E-04	7,03E-04	4,72E-04	4,78E-04
B20 sem Arla 03	167	140	125	117	111	87	82	1,18E-03	9,12E-04	7,80E-04	7,14E-04	6,60E-04	4,79E-04	4,48E-04
B20 com Arla 01	184	154	137	126	122	90	91	1,36E-03	1,05E-03	8,90E-04	7,90E-04	7,58E-04	5,05E-04	5,08E-04
B20 com Arla 02	182	148	138	131	116	96	86	1,33E-03	9,94E-04	8,97E-04	8,32E-04	7,04E-04	5,47E-04	4,72E-04
B20 com Arla 03	183	149	138	129	115	94	85	1,34E-03	9,97E-04	8,95E-04	8,17E-04	6,96E-04	5,32E-04	4,63E-04

Os valores apresentados na Tabela 16 foram aplicados no gráfico da Figura 22 para cálculo do coeficiente Angstrom para cada amostra. Em seguida, com o objetivo de resumir os dados para melhor interpretação, decidiu-se calcular os valores de média e desvio padrão para α dos quatro grupos de amostra (S10 com Arla, S10 sem Arla, B20 com Arla e B20 sem Arla). Tais valores são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Valores de expoente de Angstrom para cada amostra, respectivas médias e desvios.

AMOSTRA	ANGSTROM	AMOSTRA	ANGSTROM
S10 sem Arla 01	0,994	S10 com Arla 01	1,021
S10 sem Arla 02	1,069	S10 com Arla 02	1,019
S10 sem Arla 03	1,033	S10 com Arla 03	1,012
Média	1,032	Média	1,017
Desvio Padrão	0,0375	Desvio Padrão	0,00473
B20 sem Arla 01	1,026	B20 com Arla 01	1,069
B20 sem Arla 02	1,043	B20 com Arla 02	1,053
B20 sem Arla 03	1,015	B20 com Arla 03	1,088
Média	1,028	Média	1,070
Desvio Padrão	0,0141	Desvio Padrão	0,018

Percebe-se que os valores de média de α para todas as amostras são muito próximos, independente do tipo de combustível ou se foi utilizado ou não o sistema de pós-tratamento com Arla. Também nota-se que os valores de desvio para todos os tipos de amostra são razoáveis.

Os valores de α encontrados em outros estudos (JEZEK *et al.*, 2012; ULEVICIUS *et al.*, 2010; FAVEZ *et al.*, 2010; SANDRADEWI *et al.*, 2008) são de aproximadamente $\alpha \approx 1$ para combustíveis fósseis e $\alpha \approx 2$ para queima de biomassa, discordantes dos valores encontrados no presente estudo. Por isso era esperado que o valor de α aumentaria com o aumento da fração de biodiesel. Porém os valores desse coeficiente para B20 foram semelhantes aos valores de médias para diesel S10, o que invalida a hipótese anterior. Tal discordância pode ser explicada pela relativamente baixa fração de biodiesel.

O estudo de Ramanathan *et al.* (2007) mostra que o carbono elementar influencia no aquecimento da atmosfera porque além de espalhar a radiação solar, tem a capacidade de também absorver, convertendo energia luminosa em

temperatura. Bond *et al.* (2013) indicam que, além da absorção de energia na atmosfera, as deposições carbonáceas sobre camadas polares e o escurecimento das nuvens diminuem o albedo, o que leva a diminuição da reflexão e espalhamento e aumento da absorção da radiação solar na superfície.

5.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

5.5.1. Reatividade do carbono

A Figura 30 mostra um espectro original de material carbonáceo obtido no experimento (amostra de S10):

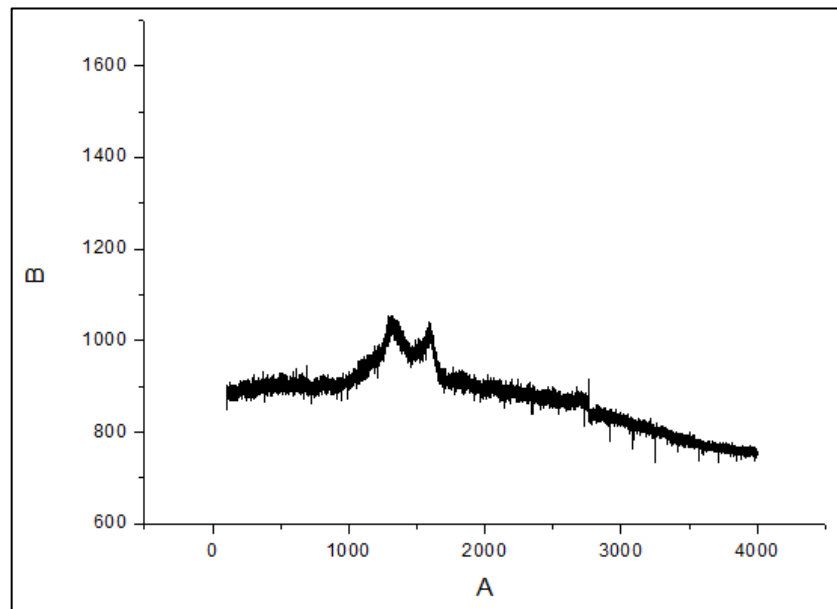


Figura 30: Espectro típico de carbono quando analisado com Raman

Para que fosse possível quantificar as bandas de interesse, houve a necessidade de realizar a suavização dos espectros originais (redução de ruído), todavia com o cuidado para que não houvesse perda de informações ou do nível de confiança dos dados. Os quatro picos principais foram separados nas bandas D1, D3, D4 e G, sendo todos os picos Gaussianos. A Figura 31 a seguir ilustra a deconvolução para amostra de S10 com ARLA.

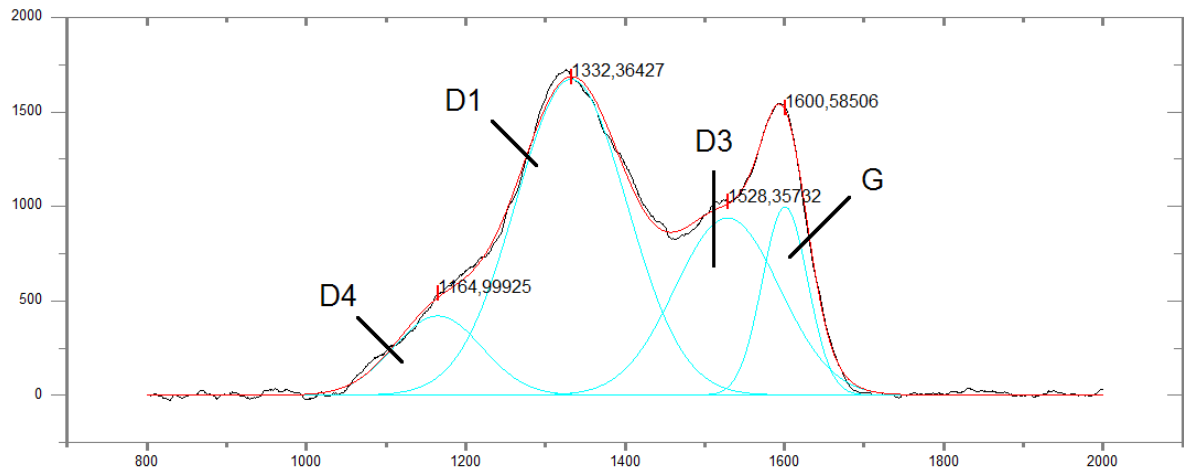


Figura 31. Deconvolução do espectro da amostra de S10 com arla nas bandas D1, D3, D4 e G.

Para que fosse possível medir o grau da desordem molecular, foi calculado o valor da área da banda D1 sobre a banda G (I_{D1}/I_G), como no estudo realizado por Soewono (2011).

Tabela 18: Razões I_{D1}/I_G para diferentes amostras.

Amostra	I_{D1}/I_G
S10 com Arla	6,70
S10 sem Arla	4,09
B100	3,73
B20 sem Arla	3,50
B20 com Arla	2,50

Quanto maior o valor da razão I_{D1}/I_G , maior a reatividade da molécula, ou seja, sua facilidade em ser oxidada. A partir da Tabela 18 é possível observar que as amostras de S10, independente do uso do sistema de pós-tratamento, se mostram mais reativas do que as contendo biodiesel em qualquer teor. Observa-se também que, para o diesel, o uso do sistema de pós-tratamento causa um aumento da reatividade. Em compensação, para o biodiesel, o uso de sistema de pós-tratamento reduz a reatividade do material emitido, indicando uma diferente interação do sistema de pós-tratamento com os tipos de combustíveis.

Outro fator que influencia na diferença de reatividade entre as amostras é a proporção da mistura diesel/biodiesel. A comparação entre as amostras de B100 e B20 sem ARLA apresenta a amostra de B100 mais reativa, o que pode indicar que a

menor reatividade do material particulado é alcançada com uma mistura de proporção em torno de 20% de biodiesel.

Soewono e Rogak (2011), utilizando um motor a diesel de carga leve e dois tipos de combustíveis (*Ultra Low Sulfur Diesel* – 15 ppm de enxofre e sua mistura com 20% de biodiesel de canola), observaram que a fuligem produzida pela queima de B20 é menos ordenada do que a do diesel. Além disso, foi utilizado um catalisador oxidante para pós-tratamento do particulado de diesel, o que não afetou sua ordenação. Tais resultados são discordantes do presente estudo, mas podem indicar que o tipo de motor (carga leve ou carga pesada), além da matéria-prima do biodiesel tem influência direta na desordem e, por consequência, na reatividade do particulado.

Hu *et al.* (2013) compararam amostras provenientes da combustão de óleo de biomassa e partículas de carbono negro comercial e concluiu-se que a amostra proveniente de biomassa era a mais reativa (reatividade de 3,015 para BC e 3,865 para fuligem de biomassa). Isso indica que, apesar da amostra que contém exclusivamente biomassa não ser a amostra mais reativa entre as analisadas, há influência da fração de biocombustível no aumento da reatividade.

5.5.2. Alteração da amostra pelo laser

Uma das vantagens da análise por Raman é o fato de ser uma análise teoricamente não destrutiva. Antes de iniciar a análise, o laser foi devidamente calibrado e regulado. Durante a análise, decidiu-se obter uma série de espectros do mesmo ponto, com curto intervalo de tempo entre cada espectro. A Figura 32 ilustra este processo.

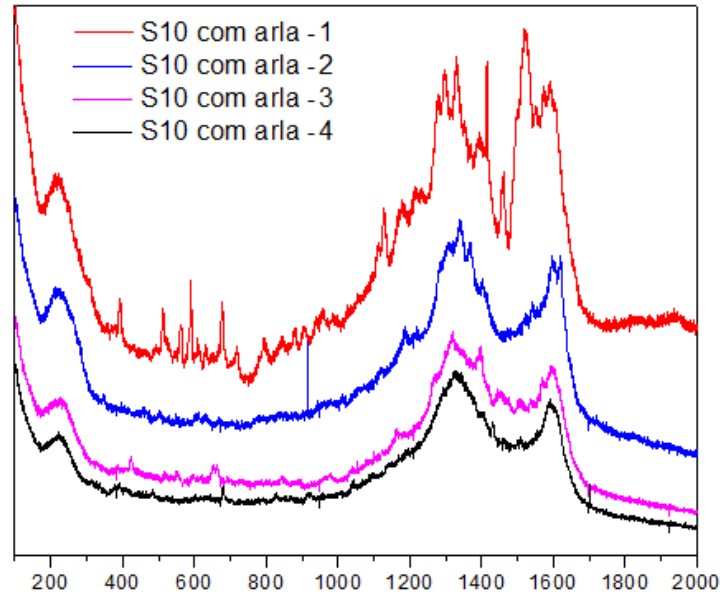


Figura 32: Espectros de um mesmo ponto, obtidos seguidamente.

Ao observar a Figura 32, percebe-se que o espectro muda, perdendo intensidade, levando a crer que a amostra estaria sendo, de alguma forma, degradada. Dado que o laser estava calibrado para o modo padrão de análises com carbono, seria interessante um estudo mais detalhado sobre o efeito do laser Raman em amostras oriundas de motores, principalmente as com alta desordem molecular.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo foram analisadas amostras de fuligem proveniente da queima controlada de diesel S50 e S10 (com 5% de biodiesel definido por legislação) e uma mistura de diesel S10 com 20% de biodiesel (B20), com seus resultados apresentados e discutidos para cada análise.

Os resultados obtidos através das análises gravimétricas demonstram que, em comparação com S50 e S10, as partículas emitidas pela queima de B20 no motor nas condições testadas apresentam maior quantidade de massa. Porém, a combustão de diesel S10 emite maior massa relativa de partículas que se distribuem nos estágios que representam o material particulado fino, tendo assim um maior potencial de risco à saúde humana. Há a necessidade de investigação da distribuição gravimétrica sem o uso do sistema SCR.

Os resultados das análises por cromatografia iônica indicam redução de íons sulfato, cloreto, potássio, magnésio e cálcio no material particulado quando é utilizado B20. Também foi observada efetividade do uso do sistema de pós-tratamento SCR na redução da concentração de nitrito e nitrato. Não foi observada presença do íon amônio em nenhuma das amostras analisadas, supostamente devido à sua alta volatilidade. Há significativo aumento na concentração de Cu para a combinação B20+SCR e a concentração de Fe^{+2} obtida foi semelhante para todas as amostras, ambos os elementos com origem provável no desgaste de peças do motor. Não foi apresentada concentração significativa de Zn e Fe^{+3} .

Os resultados da técnica de fluorescência de raios-X indicam que os elementos de maior concentração detectados são Si e Ca, sendo possíveis fontes o catalisador, o ar de diluição e os lubrificantes. Todos os elementos analisados apresentaram baixa concentração absoluta e não houve diferença significativa entre os tipos de combustível para nenhum elemento.

Os resultados obtidos e as análises feitas por aetalometria permitem afirmar que, em termos de absorção de energia luminosa, não há diferença ótica entre o material particulado gerado pela combustão de diesel fóssil puro e sua mistura com 20% de biodiesel, com ou sem o uso do pós-tratamento. Isso indica que não há redução no impacto climático (aquecimento atmosférico) com a substituição parcial do combustível.

Com base nos dados obtidos por espectroscopia Raman, pode-se concluir que, ao invés de se abastecer um motor com um único tipo de combustível, para que o material particulado tenha menor grau de desordem molecular o ideal é utilizar uma mistura de diesel e biodiesel em proporções em torno de 20%. Além disso, o uso de sistemas de pós-tratamento produz variações na reatividade das moléculas de acordo com o combustível escolhido, fator que pode ser muito útil no desenvolvimento de melhorias e novas tecnológicas para o setor automobilístico.

Uma análise generalizada permite afirmar que os resultados obtidos a partir das análises feitas por todas as técnicas indicam uma melhoria nas emissões com o uso de B20 combinado com o sistema de pós-tratamento SCR, porém há a necessidade de análise conjunta de fatores sociais e econômicos, além da análise de poluentes gasosos, para que fosse definida a melhor alternativa dentre as apresentadas.

Para estudos futuros, propõe-se que sejam feitos testes com maior número de amostras para que seja possível uma análise estatística detalhada. Além disso, é interessante o estudo de como a variação gradual na fração de mistura entre diesel e biodiesel alteraria as propriedades estudadas (distribuição de massa, composição elementar, absorção de energia luminosa). Também é observada a necessidade de se realizar um estudo mais aprofundado sobre o efeito da reatividade das moléculas na saúde humana. Além disso, sugere-se estudar mais profundamente também o efeito da análise Raman em partículas oriundas de motores, pois foi observado durante as análises que há algum tipo de alteração da amostra, provavelmente devido à volatilização, o que poderia ocasionar perda de informação acerca das propriedades da amostra.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. BIODIESEL – INTRODUÇÃO. 2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução Nº 14 de 11 de maio de 2012.
- Andonova, S., Vovk, E., Sjöblom, J., Ozensoy, E., Olsson, L. Chemical deactivation by phosphorous under lean hydrothermal conditions over Cu/BEA NH₃-SCR catalysts. 2014.
- Baldassarri, L. T., Battistelli, C. L., Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamiceli, A. L., Gambino, M., Iannaccone, S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Science of the Total Environment*. 2003.
- Beckhoff, B., Kangießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Springer, 2006.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., Zender, C. S. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2013.
- Branco, S. M., Murgel, E. Poluição do ar. 2ª ed. reform. São Paulo: Moderna, 2003. Cap. 4, p. 32-37; Cap. 11, p. 90-93.
- BRASIL. Decreto de 23 de dezembro de 2003.
- _____. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005.
- _____. Relatório Final do Grupo de Trabalho Interministerial Encarregado de Apresentar Estudos sobre a Viabilidade de Utilização de Óleo Vegetal – Biodiesel como Fonte Alternativa de Energia. Dezembro de 2003.
- 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. *Química Nova*. 2004.
- Brito, J. M., Belotti, L., Toledo, A. C., Antonangelo, L., Silva, F. S., Alvim, D. S., Andre, P. A., Saldiva, P. H. N., Rivero, D. H. F. Acute Cardiovascular and Inflammatory Toxicity Induced by Inhalation of Diesel and Biodiesel Exhaust Particles. *Toxicological Sciences*. 2010.
- Camargo, M. C. R., Tfouni, S. A. V., Vitorino, S. H. P., Menegário, T. F., Toledo, M. C. F. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em guaraná em pó (*Paullinia cupana*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 2006.

Cançado, J. E. D., Braga, A., Pereira, L. A. A., Arbex, M. A., Saldiva, P. H. N., Santos, U. P. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. *Jornal brasileiro de pneumologia*. 2011.

Carvalho, J. F. de. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. *Ciência e Cultura*, 2008.

Chow, J. C.; Watson, J. G. Guideline on Speciated Particulate Monitoring. Reno, NV: Desert Research Institute, 1998.

Chevron Products Company. Biodiesel and Engine Lubrication - A Technical Publication Devoted to the Selection and Use of Lubricants. 2007.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB. Avaliação das concentrações de material carbonáceo escuro na atmosfera do município de paulina – janeiro/2003 a julho/2004, CETESB, 2006.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 3 de 28 de junho de 1990.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 297 de 26 de fevereiro de 2002.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 418 de 25 de novembro de 2009.

Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. Fundamentos de Cromatografia. Brasil: Editora da Unicamp, 2006.

Costa, D. L.; Dreher, K. L. Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environ. Health Perspect*. 1997.

Costa, J.C.S., Sant’Ana, A. C., Corio, P., Temperini, M. L. A. Chemical analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Talanta*. 70, 2006.

Da Costa, A. C. A., Pereira Junior, N., Aranda, D. A. G. The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010.

DieselNet. Emission Test Cycles: ESC. Disponível em: <http://www.dieselnet.com/standards/cycles/esc.html>. Acesso em outubro de 2010.

Dockery, D.W., Pope 3rd, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris Jr., B.G., Speizer, F.E. An association between air pollution and mortality in six US cities. *The New England Journal of Medicine*. 1993.

Due-hansen, J., Kustov, A., Christensen, C., Fehrmann, R. Impact of support and potassium-poisoning on the V₂O₅–WO₃/ZrO₂ catalyst performance in ammonia oxidation. *Catalysis Communications*. 2009.

Dwivedi, D., Kumar, A., Sharma, M. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. *Atmospheric Environment*. 2006.

EPA SOP MLD 142: Standard Operating Procedure for the Analysis of Particulate Anions and Cations in Motor Vehicle Exhaust by Ion Chromatography. 2011.

Escribano, R., Sloan, J. J., Siddique, N., Sze, N., Dudev, T. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. *Vibrational spectroscopy*. 26, 2001.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Bor´eave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D’Anna, B. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010.

Fontaras, G., Karavalakis, G., Kousoulidou, M., Tzamkiozis, T., Ntziachristos, L., Bakeas, E., Stournas, S., Samaras, Z. Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. *Fuel*. 2009.

Gangwar, J.N., Gupta, T., Agarwal, A. K. Composition and comparative toxicity of particulate matter emitted from a diesel and biodiesel fuelled CRDI engine. *Atmospheric Environment*. 2012.

Haas, M. J., Scott, K. M., Alleman, T. L., McCormick, R. L., Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock : A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels*. 2001.

Hansen, A. D. A. The Aethalometer™. Magee Scientific Company. Berkeley, California, USA. 2005.

Hicks, C. J. SERS Surface Enhanced Raman Spectroscopy. Spring, 2001.

Holler, F. J., Skoog, D. A., Crouch, S. R. Princípios de análise instrumental. 6. ed. Bookman, 2009.

Hu, E., Hu, X., Liu, T., Liu, Y., Song, R. Chen, Y. Investigation of morphology, structure and composition of biomass-oil soot particles. *Applied surface science*. 2013.

Huh, Y. S., Aram, J. C., Erickson, D. Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis. *Microfluid Nanofluid*. 2009.

Institute of Clean Air Companies, Inc. – ICAC. White Paper: Selective Catalytic Reduction (SCR) Control of NO_x Emissions. Washington D.C. 1997.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores — Proconve/Promot/ Ibama, 3 ed. 2011.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. Portaria nº 389 de 06 de agosto de 2013.

International Organization for Standardization. ISO 22241: Diesel engines – NOx reduction agent AUS 32. 2006.

Ježek, I., Turšič, J., Muri, G., Bolte, T., Drinovec, L., Sciare, J., Močnik, G. Influence of biomass combustion on air quality in two pre-alpine towns with different geographical settings. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2012.

Karavalakis, G., Bakeas, E., Stournas, S. Influence of oxidized biodiesel blends on regulated and unregulated emissions from a diesel passenger car. *Environmental science & technology*. 2010.

Khair, M. K., Jääskeläinen, H. Exhaust Gas Recirculation. *DieselNet Technology Guide*. 2012.

Knauer, M., Schuster, M. E., Su, D., Schlögl, R., Niessner, R., Ivleva, N. P. Soot structure and reactivity analysis by Raman microspectroscopy, temperature-programmed oxidation, and high resolution transmission electron microscopy. *Journal of physical chemistry*. 113, 2009, Vol. 50.

Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R.R., Feld, M.S. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chemical Reviews*. 1999.

Kousoulidou, M., Fontaras, G., Ntziachristos, L., Samaras, Z. Biodiesel blend effects on common-rail diesel combustion and emissions. *Fuel*. 2010.

Krahl, J., Knothe, G., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Hallier, E., Westphal, G., Bünger, J. Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel*. 2009.

Laden, F., Schwarzt, J., Speizer, F.E., Dockery, D.W. Reduction in fine particulate air pollution and mortality. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. 2006.

Liati, A., Schreiber, D., Eggenschwiler, P. D., Dasilva, Y. A. R. Metal particle emissions in the exhaust stream of diesel engines: an electron microscope study. *Environmental science & technology*. 2013.

Lobo, A. O., Martin, A. A., Antunes, E. F., Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. INPE. 2004.

Martins, C. R., Pereira, P. A. P, Lopes, W. A., Andrade, J. B. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância na Química da Atmosfera. Química Nova. 2003.

Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L., Luo, Y. Climate Effects of Black Carbon Aerosols in China and India. Reports. 2002.

Miguel, A. H. Poluição Atmosférica Urbana no Brasil: Uma Visão Geral. Química Nova. 1992.

Mkoma, S. L., da Rocha, G. O., Regis, A. C. D., Domingos, J. S. S., Santos, J. V. S., de Andrade, S. J., Carvalho, L. S., de Andrade, J. B. Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. Fuel. 2014.

Moffet, R. C., Furutani, H., Rödel, T. C., Henn, T. R., Sprau, P. O., Laskin, A., Uematsu, M., Gilles, M. K. Iron speciation and mixing in single aerosol particles from the Asian continental outflow. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2012.

Nigam, P. S., Singh, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. Progress in Energy and Combustion Science. 2010.

Patel, M., Aswath, P. B. Morphology, structure and chemistry of extracted diesel soot: Part II: X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy and high resolution transmission electron microscopy. Tribology International. 2012.

Petrobrás. Óleo Diesel. 2013. Disponível em: www.br.com.br. Acesso em novembro de 2013.

PIXE int. corp. Disponível em: pixeintl.com/Impact.or.asp. Acesso em abril de 2011.

Pope 3rd, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. The Journal of the American Medical Association. 2002.

Ramanathan, V., Li, F., Ramana, M. V., Praveen, P. S., Kim, D., Corrigan, C. E., Nguyen, H., Stone, E. A., Schauer, J. J., Carmichael, G. R., Adhikary, B., Yoon, S. C. Atmospheric brown clouds: Hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing. Journal of geophysical research. 2007.

Sadiktsis, I., Koegler, J. H., Benham, T., Bergvall, C., Westerholm, R. Particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from a portable power generator fueled with three different fuels – A comparison between petroleum diesel and two biodiesels. Fuel. 2014

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., Baltensperger, U. Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. Environmental science technology, 2008.

Schmid, J., Grob, B., Niessner, R., Ivleva, N. P. Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity. *Analytical chemistry*. 83, 2011.

Sharp, C. A., Howell, S. A., Jobe, J. The effect of biodiesel fuels on transient emissions from modern diesel engines, Part I. Regulated emissions and performance. SAE Technical Paper Series, 2000.

Shi, X., Pang, X., Mu, Y., He, H., Shuai, S. Emission reduction potential of using ethanol – biodiesel – diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment*. 2006.

Soewono, A., Rogak, S. Morphology and Raman Spectra of Engine-Emitted Particulates. *Aerosol Science and Technology*. 45, 2011.

Soewono, A. Morphology and microstructure of diesel particulates. Vancouver, 2008.

The European Parliament and the Council of the European Union. Directive of 13 December 1999. Official Journal of the European Communities.

Thermo Fisher Scientific. Dionex IonPac AS19 Columns. Product Manual, 2012.

Thermo Fisher Scientific. Dionex IonPac CS5A Columns. Product Manual, 2012.

Thermo Fisher Scientific. Dionex IonPac CS12A Columns. Product Manual, 2012.

Tsai, J., Chen, S., Huang, K., Lin, Y., Lee, W., Lin, C., Lin, W. PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends. *Journal of hazardous materials*. 2010.

Tao, A. R., Yang, P. Polarized surface-enhanced Raman spectroscopy on coupled metallic nanowires. *The Journal of Physical Chemistry*. 2005.

Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C. L., Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamiceli, A. L., Gambino, M., Iannaccone, S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *The Science of the total environment*. 2004

Ulevicius, V., Bycenkiene, S., Remeikis, V., Garbaras, A., Kecorius, S., Andriejauskiene, J., Jasineviciene, D., Mocnik, G. Characterization of pollution events in the East Baltic region affected by regional biomass fire emissions. *Atmospheric Research*, 2010.

United Kingdom Department for Transport – UKDFT. Diesel particulate filters: guidance note. 2013.

United States Department of Energy – USDOE. Demonstration of Selective Catalytic Reduction Technology to Control Nitrogen Oxide Emissions From High-Sulfur, Coal-Fired Boilers: A DOE Assessment. 1998.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Air and Radiation. 2002.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. Air Pollution Technology Fact Sheet, Selective Catalytic Reduction (SCR). 2003.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. Integrated Science Assessment for Particulate Matter (Final Report). 2009.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. Particulate Matter | Air & Radiation. Disponível em: www.epa.gov/oar/particlepollution/. Acesso em abril de 2011.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. Air Quality | Air Quality Planning & Standards. Disponível em: www.epa.gov/airquality/cleanair/. Acesso em: abril de 2013.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. Particulate matter (PM) Health. 2013. Disponível em: www.epa.gov/pm/health/. Acesso em abril de 2013.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. Six Common Air Pollutants | Air & Radiation. Disponível em: www.epa.gov/airquality/urbanair/. Acesso em: abril de 2013.

Van Meel, K. Application of high-energy polarized-beam energy-dispersive X-ray fluorescence for industrial and environmental purposes. Faculteit Wetenschappen. Antwerpen, 2009.

Vandernabeele, P. Practical Raman spectroscopy: an introduction. Guent University, Belgium. Wiley, 2013.

Verhaeven, E., Pelkmans, L., Govaerts, L., Lamers, R., Theunissen, F. Results of demonstration and evaluation projects of biodiesel from rapeseed and used frying oil on light and heavy duty vehicles. SAE Technical Paper Series, 2005.

Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., Koponen, I. K. A Simple Procedure for Correcting Loading Effects of Aethalometer Data. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007.

Wu, F., Wang, J., Chen, W., Shuai, S. A study on emission performance of a diesel engine fueled with five typical methyl ester biodiesels. Atmospheric Environment. 2009.

World Health Organization – WHO. Air Quality Guidelines - Second Edition. Chapter 7.3 Particulate Matter. 2000.

Yeh, H. C., Cuddihy, R. G., Phalen, R. F., Chang, I. Y. Comparisons of Calculated Respiratory Tract Deposition of Particles Based on the Proposed NCRP Model and the New ICRP66 Model. Aerosol Science and Technology, 1996.