

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS

GUILHERME CARDOSO BORILLO

HPAS E NITRO-HPAS NA EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO DE UM MOTOR
EURO V UTILIZANDO DIESEL E BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

CURITIBA
2015

GUILHERME CARDOSO BORILLO

HPAS E NITRO-HPAS NA EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO DE UM MOTOR
EURO V UTILIZANDO DIESEL E BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. Moreton Godoi
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana F. Locateli Godoi

CURITIBA
2015

Borillo, Guilherme Cardoso

HPAs e Nitro-HPAs na emissão de material particulado de um motor euro V utilizando diesel e biodiesel em diferentes proporções / Guilherme Cardoso Borillo. – Curitiba, 2015.

107 f. : il.; tabs., grafs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

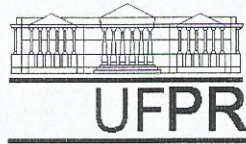
Orientador: Ricardo H. Moreton Godoi

Coorientador: Ana F. Locateli Godoi

Bibliografia: p. 94-104

1. Combustíveis diesel. 2. Biodiesel. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. I. Godoi, Ricardo H. Moreton. II. Godoi, Ana F. Locateli. III. Título.

CDD 547.61

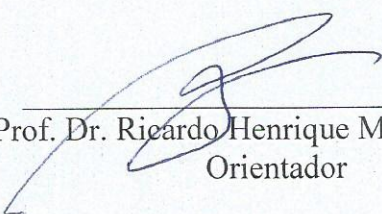


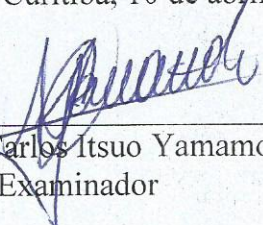
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

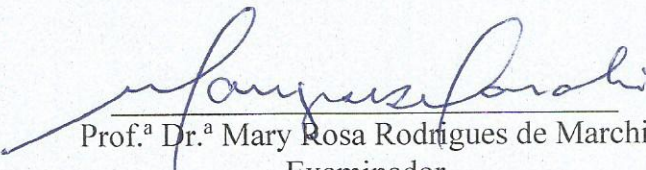
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

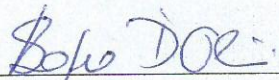
Aos dez dias do mês de abril de 2015, no Auditório da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Mary Rosa Rodrigues de Marchi (UNESP). Às 12:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **GUILHERME CARDOSO BORILLO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“HPA's E NITRO-HPA's NA EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO DE UM MOTOR EURO V UTILIZANDO DIESEL E BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES”**. O referido trabalho teve a co-orientação da Prof.^a Ana Flávia Locatelli Godoi. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 10 de abril de 2015.


Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Orientador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador


Prof.ª Dr.ª Mary Rosa Rodrigues de Marchi
Examinador


Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenador do PIPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai, Rui Borillo (in memoriam), e a minha mãe, Lucia Elena Cardoso Borillo.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força, proteção e coragem.

Agradeço também aos professores Ricardo Henrique Moreton Godoi e Ana Flavia Locateli Godoi, que sempre me apoiaram e valorizaram minhas ideias e conhecimento, por nunca deixar faltar nada para a pesquisa e por serem ótimos orientadores e amigos.

Ao meu pai e a minha mãe, Rui Borillo e Lucia Elena Cardoso Borillo, por todo amor, apoio e dedicação e pelo grande exemplo que são em minha vida. Agradeço a vocês por acreditar na minha capacidade e pela realização de muitos sonhos.

Ao meu irmão, Gustavo, que mesmo longe, sempre me ouviu e me ajudou nos momentos difíceis e pelo imenso companheirismo de longa data.

A minha namorada, Bruna Rossini Gelsi, por todo amor, carinho e paciência que tem dedicado a mim. Por mostrar que os sonhos podem ser tornar realidade e que sempre terei um porto seguro para retornar.

A meus amigos e ao grupo de pesquisa. A Cybelli e ao Thiago pelo grande apoio e amizade. A Yara pela grande ajuda e orientação e a Sarah e Fábio que sempre ajudaram nos momentos difíceis. A Tainara pela ajuda durante a pesquisa.

Ao LACAUT – Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos e toda sua equipe por todo o suporte oferecido. Agradecimentos especiais ao Prof. Carlos Yamamoto, Lilian, Mitsuka e Franciane pelo apoio incondicional durante a realização da pesquisa.

Aos Institutos Lactec, em especial ao LEME – Laboratório de Emissões Veiculares, por proporcionar a realização da pesquisa.

A todos que me ajudaram, Muito obrigado!

“A filosofia de uma pessoa não é melhor expressa em palavras; ela é expressa pelas escolhas que a pessoa faz. A longo prazo, moldamos nossas vidas e moldamos a nós mesmos. O processo nunca termina até que morramos. E, as escolhas que fizemos são, no final das contas, nossa própria responsabilidade.”

Eleanor Roosevelt

RESUMO

Inúmeras atividades antropogênicas vêm contribuindo significativamente com a poluição do ar, principalmente ao longo das últimas décadas. Mais especificamente, o setor de transporte tem buscado novos combustíveis e tecnologias, que proporcionam, além de maior eficiência, a redução da emissão de poluentes. Uma alternativa já implementada é a utilização de biodiesel em conjunto com o diesel regular associado ao sistema de pós-tratamento SCR (Redução Catalítica Seletiva com utilização de Ureia) nos motores. Porém, ainda existe pouco conhecimento sobre o comportamento sinérgico desses elementos nas emissões de diesel. Nesse sentido, o objetivo dessa pesquisa foi a determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Nitro-HPAs associados no Material Particulado (MP) proveniente da emissão de um motor PROCONVE P7/Euro V utilizando como combustíveis o Diesel S-10 e o Biodiesel de soja em diferentes proporções. As amostras de MP total foram coletadas em um sistema de diluição na bancada de motores e extraídas utilizando a técnica de extração líquida pressurizada. A validação do método foi determinada utilizando-se um material de referência padrão (NIST SRM 1650b). Para a análise foi usado um cromatógrafo a gás acoplado com um detector de espectrometria de massa (CG-EM). Os resultados para a emissão total de HPAs foram de $3,37 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B5, $3,13 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B5+SCR, $2,54 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B20 e $2,12 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B20+SCR. Tanto a utilização do sistema SCR como a de uma fração maior de biodiesel reduziram as emissões de HPAs, sendo o ultimo fator preponderante para essa redução. O Benzo[a]pireno, considerado o mais tóxico entre os HPAs, não foi quantificado em nenhuma das amostras. As emissões individuais dos HPAs e Nitro-HPAs não apresentaram diferença significativa comparando as condições estudadas. A toxicidade equivalente total (TET) foi menor para a combinação B20+SCR e maior para B5+SCR. A emissão total dos Nitro-HPAs foi de $2,02 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B5, $1,93 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para B5+SCR, $2,15 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B20 e $1,21 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para o B20+SCR. No caso dos Nitro-HPAs o sistema SCR, ao contrário do esperado, reduziu as emissões desses compostos tendo uma participação mais importante que a utilização de biodiesel. De modo geral, a utilização de biodiesel aliada ao sistema SCR resulta em menores emissões de HPAs e Nitro-HPAs associados ao MP, reduzindo a toxicidade dessas emissões e, conseqüentemente, o risco à saúde humana.

Palavras-chave: Diesel, Biodiesel, HPAs, Nitro-HPAs, SCR e Material particulado.

ABSTRACT

Countless anthropogenic activities contributed significantly to the aggravation of air pollution, mainly in the last decades. More specifically, the transportation sector seeks for the development of new fuels and technologies, in order to improve efficiency and reduce the emission of several pollutants. The use of mixtures of biodiesel and regular diesel, associated to the post-treatment system SCR in Diesel engines is an alternative already implemented. However, there is a lack of knowledge about the synergic behavior of these elements in diesel emissions. Therefore, the goal of the present study was the determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitro-PAHs adsorbed on the Particulate Matter (PM) emitted from an engine, which is in compliance with the standard emissions determined in PROCONVE P7/Euro V, working with diesel S-10 and soy biodiesel in different proportions. Those pollutants are not regulated in Brazil, even though they are proven to present several harmful effects on human health, possibly carcinogenic and mutagenic. Total PM samples were collected through a dilution system at the engines' laboratory and extracted with Pressurized Liquid Extraction technique. The method's validation was obtained using a standard reference material (NIST SRM 1650b). For the analysis, a gas chromatograph equipped with a mass spectrometry detector (GC-MS) was used. Results for total PAHs emission were $3.37 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B5, $3.13 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B5+SCR, $2.54 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B20 and $2.12 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B20+SCR. The use of SCR system reduced PAHs emissions, but the employment of a larger fraction of biodiesel is the main responsible for such reduction. Benzo[a]pyrene, considered the most toxic amongst the PAHs, was not quantified in any sample. Individual emissions of PAHs and Nitro-PAHs did not present significant difference when comparing the studied conditions. Total equivalent toxicity (TET) was lower for the B20+SCR combination and higher for the B5+SCR one. Total emission of Nitro-PAHs was $2.02 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B5, $1.93 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B+SCR, $2.15 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B20 and $1.21 \mu\text{g kWh}^{-1}$ for B20+SCR. In the case of Nitro-PAHs, the SCR system, contrary to expectations, reduced the emissions of these compounds, representing a more important participation than the use of biodiesel. In general, the use of biodiesel allied to the SCR system showed the lowest PAHs and Nitro-PAHs emissions, meaning lower toxicity and, consequently, lower risk to human health.

Key words: Diesel, Biodiesel, PAHs, Nitro-PAHs, SCR and Particulate matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do material particulado de diesel formado durante a combustão. ...	23
Figura 2 - Fórmula estrutural, molecular, massa molar e fase de distribuição dos 16 HPAs de interesse prioritário definido pela EPA Estados Unidos.	25
Figura 3 – Fórmula estrutural de alguns Nitro-HPAs.....	27
Figura 4 - Esquema do mecanismo de formação do 2-Nitropireno e 2-Nitrofluoranteno.....	28
Figura 5 - Região de "baía" no benzo[a]pireno.	30
Figura 6 - Mecanismo de ativação dos HPAs através do processo de formação de diol-epóxido exemplificado pelo Benzo[a]pireno.....	31
Figura 7- Principais partes do motor a diesel: cabeçote, bloco e cárter.	33
Figura 8 - Fase de admissão de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.	34
Figura 9 - Fase de compressão de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.	35
Figura 10 - Fase de expansão de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.	36
Figura 11 - Fase de descarga de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.	36
Figura 12 – Sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com intercooler.....	37
Figura 13 - Esquema simplificado do sistema de pós-tratamento SCR.	48
Figura 14 - Motor utilizado na pesquisa em banco de provas com dinamômetro.....	56
Figura 15 - Injetor de Arla 32 (esquerda) e o catalisador redutor seletivo (SCR) (direita).	57
Figura 16 – À esquerda, o sistema de diluição dos gases de escape da bancada de ensaios em motores. À direita, suporte para os filtros de amostragem. À baixo, esquema do sistema de diluição.	60
Figura 17 - Esquema de funcionamento do extrator ASE 150.	64
Figura 18 - Filtro amostrado e filtro branco armazenados em placa de Petri (Esquerda). Cella de extração de 10 ml com filtro (Direita). Processo de evaporação do solvente com fluxo de nitrogênio em capela (Abaixo).	65
Figura 19 - Cromatograma no modo <i>Scan</i> do padrão de HPAs na concentração de 400 ng ml ⁻¹ e espectrograma do Benzo[a]antraceno.	67
Figura 20 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs entre as condições de amostragem, com barra de desvio padrão.....	84
Figura 21 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de Nitro-HPAs entre as condições de amostragem, com barra de desvio padrão.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de emissão PROCONVE para veículos pesados utilizando o ciclo ESC (g kWh ⁻¹) e teor de enxofre no diesel.....	45
Tabela 2 - Resultados da caracterização dos combustíveis B5 e B20 utilizados nos ensaios. .	61
Tabela 3 - HPAs, Nitro-HPAs e padrões utilizados para análise, calibração e recuperação, utilizados na análise do MP.....	69
Tabela 4 – Fatores de Toxicidade Equivalente para uma mistura de HPAs.....	74
Tabela 5 - Limites de detecção e de quantificação para a análise de HPAs (ng ml ⁻¹).....	77
Tabela 6 - Limite de detecção e quantificação para a análise de Nitro-HPAs (ng ml ⁻¹).	77
Tabela 7 - Média, desvio padrão, máximo e mínimo das porcentagens de recuperação para o Benzo[a]antraceno D12	78
Tabela 8 - Emissão média de HPAs associados ao MP (µg kWh ⁻¹).....	80
Tabela 9- Comparação das emissões médias de HPAs (µg kWh ⁻¹) entre um motor Euro II e um motor Euro V.....	85
Tabela 10 - Toxicidade Equivalente Total médio da emissão de HPAs em relação ao Benzo[a]pireno.	86
Tabela 11 – Emissão média de Nitro-HPAs associados ao MP (µg kWh ⁻¹).	87
Tabela 12 - Comparação das emissões médias de HPAs (µg kWh ⁻¹) entre um motor Euro II e um motor Euro V.....	89
Tabela 13 – Parâmetros das curvas analíticas para a quantificação dos HPAs, Nitro-HPAs e padrões de recuperação.....	105
Tabela 14 - Mediana, mínimo e máximo das emissões de HPAs associados ao MP (µg kWh ⁻¹)	106
Tabela 15 - Mediana, mínimo e máximo das emissões de Nitro-HPAs associados ao MP (µg kWh ⁻¹).....	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades do óleo diesel.....	40
Quadro 2 - Estudos sobre as emissões de HPAs e Nitro-HPAs associados ao MP da queima de diesel e biodiesel em motores Diesel.....	53
Quadro 3 - Especificações do motor utilizado para os ensaios de coleta de MP.	56
Quadro 4 - Especificações de modo, velocidade, carga, ponderação e tempo do ciclo ESC...	59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACGIH - (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) Conferência Governamental Americana de Higienistas Industriais

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Arla 32 - Agente de Redutor Líquido Automotivo (solução de ureia e água)

ATSDR - (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças

CG-EM – Cromatografia a gás acoplada à espectroscopia de massa

CO - Monóxido de carbono

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs - Compostos orgânicos voláteis

DMS - Diferença mínima significativa

DPF – (*Diesel particulate filter*) filtro de particulado de diesel

D-S10 - Diesel com 10 ppm de enxofre

D-S50 - Diesel com 50 ppm de enxofre

EGR - (*Exhaust Gas Recirculation*) sistema de recirculação dos gases de escape

EPA – (*Environmental Protection Agency*) Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ESC - Ciclo Europeu em Regime Constante ou Estacionário

FTIR - (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Analisador de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HC - Hidrocarboneto

HDT - Hidrotratamento

HPA - Hidrocarboneto Policíclico Aromático

HPAsC - Hidrocarboneto Policíclico Aromático Carcinogênicos

Nitro-HPAsC - Hidrocarboneto Policíclico Aromático Nitrados Carcinogênicos

IARC - Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

LACAUT - Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos

LEME – Laboratório de Emissões Veiculares do LACTEC

MP - Material Particulado

MP_{2,5} - material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm

NIOSH – (*The National Institute for Occupational Safety and Health*) Instituto Nacional de Segurança Ocupacional e Saúde

NIST (*National Institute Standards and Technology*) Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

Nitro-HPA - hidrocarboneto policíclico aromático nitrado

NO_x – Óxidos de nitrogênio

NR - Norma Técnica

O₃ - Ozônio

OMS - Organização Mundial da Saúde

OSHA – (*Occupational Safety and Health Administration*) Segurança Ocupacional e Administração de Saúde dos Estados Unidos

Oxi-HPA – Hidrocarboneto policíclico aromático oxigenado

PAN - Peroxiacetil nitrato

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PROCONVE - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

SCR - (*Selective Catalytic Reduction*) Redução Catalítica Seletiva

SO_x - Óxidos de enxofre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. OBJETIVO GERAL.....	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E EMISSÕES VEICULARES	21
2.2. MATERIAL PARTICULADO	22
2.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) E NITRO-HPAS ..	24
2.3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	24
2.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (Nitro-HPAs).....	27
2.3.3. Limites de exposição para os HPAs e Nitro-HPAs	29
2.3.4. Influência dos HPAs e Nitro-HPAs	29
2.4. MOTOR DIESEL	32
2.4.1. Funcionamento do Motor Diesel	32
2.4.2. Sistema de alimentação de motores diesel.....	37
2.5. COMBUSTÍVEIS.....	38
2.5.1. Diesel.....	38
2.5.2. Biodiesel..	42
2.6. LEGISLAÇÃO E REDUÇÃO DAS EMISSÕES VEÍCULARES	43
2.6.1. PROCONVE.....	44
2.6.2. Sistemas de pós-tratamento	46
2.6.2.1. Filtro de Particulado de diesel (DPF)	46
2.6.2.2. Recirculação dos gases de escape (EGR)	46
2.6.2.3. Redução catalítica seletiva (SCR)	47
2.7. PESQUISAS DESENVOLVIDAS NA DETERMINAÇÃO DE HPAS E NITRO-HPAS NA EMISSÃO PARTICULADA DE DIESEL E BIODIESEL EM MOTORES PESADOS	48

3. METODOLOGIA.....	55
3.1. ENSAIOS DE EMISSÃO.....	55
3.1.1. Motor e dinamômetro	55
3.1.2. Ciclo Estacionário (ESC).....	57
3.2. COMBUSTÍVEIS.....	60
3.3. VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS.....	61
3.4. AMOSTRAGEM E AnálISE DE HPAs E NITRO-HPAs ASSOCIADOS NO MP TOTAL.....	62
3.4.1. Amostragem do MP total.....	62
3.4.2. Extração.....	63
3.4.3. Análise de HPAs e Nitro-HPAs.....	66
3.5. CONVERSÃO DE UNIDADE	70
3.6. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO	71
3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	73
3.8. ANÁLISE DA TOXICIDADE EQUIVALENTE TOTAL (TET).....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1. CURVAS ANALÍTICAS E LINEARIEDADE	76
4.2. RESULTADOS PARA OS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	76
4.3. RECUPERAÇÃO.....	78
4.4. MATERIAL DE REFERÊNCIA NIST SRM 1650B.....	79
4.5. EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)....	79
4.5.1. Influência do combustível na emissão total dos HPAs.....	80
4.5.2. Influência do SCR na emissão total dos HPAs.....	82
4.5.3. Emissões individuais dos HPAs	83
4.5.4. Avaliação da Toxicidade Equivalente Total (TET).....	86
4.6. EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITRADOS (NITRO-HPAS).....	87
4.6.1. Influência do combustível na emissão do Nitro-HPAs.....	88

4.6.2. Influência do SCR na emissão do Nitro-HPAs.....	90
5. CONCLUSÃO.....	92
6. REFERÊNCIAS.....	94
APÊNDICES.....	105

1. INTRODUÇÃO

Uma quantidade considerável de evidências relacionam a poluição com consequências adversas à saúde. Entretanto ainda existe uma grande distância entre o conhecimento e a ação, já que as ações efetivas e as políticas públicas se confrontam com necessidades econômicas, principalmente nos países em desenvolvimento. Assim, os elos mais fracos da cadeia de eventos do desenvolvimento econômico são os impactos na saúde e no ambiente, em termos de alternativas energéticas.

Considerando a realidade do Brasil é preciso fazer frente a dois cenários importantes. Em primeiro lugar, o Governo Brasileiro se move na direção da implementação dos biocombustíveis como parte de sua estratégia de autossuficiência energética. Este movimento foi iniciado antes da realização de análises consistentes sobre as consequências do uso dos biocombustíveis para a saúde e para o ambiente, expressas em termos de produção e de emissões. Em segundo lugar, o crescimento econômico aumentou enormemente as áreas potencialmente impactadas pela poluição produzida pela agricultura, indústrias, incêndios florestais, emissões veiculares e geração elétrica. Além disso, o Brasil, por ser um país de dimensões continentais, possui diferenças climáticas consideráveis dentro de seu território e que muitas vezes não são consideradas nas tomadas de decisões econômicas e de desenvolvimento.

No contexto de crescimento econômico *versus* risco ambiental nos grandes centros urbanos, o transporte tanto de pessoas como de cargas aparece como um grande gerador de poluentes atmosféricos. É fato que esse transporte é totalmente dependente dos combustíveis fósseis, em particular da gasolina, do diesel e do gás liquefeito de petróleo. A fim de reduzir essa dependência e os impactos deletérios a saúde humana, gerados pela utilização desse tipo de combustível, as novas tecnologias de combustíveis alternativos é tida como uma perspectiva concreta para aplicação e uma tendência em vários países.

As emissões provenientes do diesel contêm centenas de compostos químicos, divididos na fase gasosa e em material particulado. Ambas as fases contêm componentes comprovadamente cancerígenos tais como carboxilas, hidrocarbonetos aromáticos leves, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e Nitro-HPAs, derivados nitrados do HPAs. Os motores Diesel produzem menor quantidade de CO (monóxido de carbono) e hidrocarbonetos totais em comparação aos motores de ignição por faísca, porém geram grandes quantidades de material particulado fino.

Assim os benefícios dos biocombustíveis sobre o diesel tradicional, listados na literatura, incluem a maior segurança energética, impacto ambiental reduzido e melhoria nas relações socioeconômicas vinculadas ao setor rural. Por tais razões, espera-se um aumento significativo da utilização de biodiesel pelo mercado automobilístico nacional e internacional durante a próxima década. Entre os biocombustíveis mais comuns pode-se citar, entre outros, o biodiesel das sementes oleaginosas, gorduras, algodão, coco, milho (DEMIRBRAS, 2008; YAAKOB *et al.*, 2013).

Além da utilização do Biodiesel, nos últimos anos a indústria automotiva desenvolveu novas tecnologias para os motores diesel a fim de reduzir as concentrações de poluentes emitidas. Essas tecnologias são denominadas sistemas de pós-tratamento e visam atender os limites de emissões legislados, no Brasil, pela Proconve P7 (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) e, na Europa, pelas Normas de Emissão Europeias Euro. Esses programas também induzem a utilização de combustíveis com menor teor de enxofre como o D-S10 (diesel com 10 ppm de enxofre) e D-S50 (diesel com 50 ppm de enxofre).

Um dos sistemas de pós-tratamento existentes, muito utilizado no Brasil, é o SCR (*Selective Catalytic Reduction*). A Redução Catalítica Seletiva visa o controle de emissões de NO_x através da adição de uma solução de ureia e água (Arla 32) no sistema de escapamento do motor, sendo amplamente usado devido a sua eficiência e seletividade.

A adição de biodiesel ao diesel regular em sinergia com as novas tecnologias levantam a necessidade de um estudo sistemático dos impactos da composição do combustível no desempenho do motor, principalmente em relação às emissões de material particulado (MP) e compostos tóxicos. É o caso dos HPAs e Nitro-HPAs que podem ser emitidos associados no material particulado por motores diesel. Tais compostos são reconhecidamente cancerígenos e mutagênicos e apesar do risco que apresenta para a saúde humana ainda não são legislados no país, ou seja, não possuem limites de emissão. Por esse motivo, na maioria dos casos, não são considerados para a homologação de combustíveis e motores no país.

1.1. OBJETIVO GERAL

O presente estudo busca avaliar a concentração de HPAs e Nitro-HPAs associados ao material particulado proveniente da emissão de um motor diesel EURO V abastecido com

diesel e biodiesel soja nas proporções de 5% e 20%, utilizando o SCR como sistema de pós-tratamento.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações de HPAs e Nitro-HPAs associados ao material particulado total da emissão do motor utilizando o ciclo ESC e o sistema de pós-tratamento SCR nas seguintes condições: B5 com Arla, B5 sem Arla, B20 com Arla e B20 sem Arla.

- Avaliar se o sistema SCR e a adição de 20% de biodiesel ao diesel convencional proporcionam um contexto de formação de Nitro-HPAs por um processo de nitração no sistema de pós-tratamento.

- Avaliar o impacto na emissão de HPAs e Nitro-HPAs devido ao desligamento do sistema SCR pelos condutores de veículos com esta tecnologia.

- Comparar a toxicidade dos HPAs emitidos pela combinação de B5 e B20 com a tecnologia de pós-tratamento SCR.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E EMISSÕES VEICULARES

De uma forma geral, a qualidade do ar é produto da interação de um complexo conjunto de fatores dentre os quais se destacam a magnitude das emissões, os tipos de fontes, a topografia e as condições meteorológicas da região, favoráveis ou não à dispersão dos poluentes (BRASIL, 1981). A poluição atmosférica é identificada quando existe uma alteração na composição química ou nas propriedades físicas do ar, tornando-o impróprio, nocivo ou inconveniente à saúde e ao meio ambiente (BRASIL, 1990).

É fato que a poluição atmosférica tem aumentado em todo o mundo, provocando degradação ambiental, prejuízos econômicos e efeitos deletérios à saúde humana (BRAGA, 2005; BAIRD & CANN, 2011). Tais efeitos têm motivado reações internacionais na tentativa de minimizá-los, como a Agenda 21 e o Protocolo de Kyoto, além do estabelecimento de padrões de qualidade do ar e de limites para emissões de poluentes, por diferentes países.

Esse cenário possui características mais intensas e preocupantes em regiões com alto índice de urbanização como São Paulo, Rio de Janeiro (CORRÊA & ARBILLA, 2006), Bangkok, Cairo, Cidade do México (FAIZ, WEAVER & WALSH, 1996) e Pequim (SHEN *et al.*, 2014). A intensa urbanização aliada às políticas públicas deficientes de transporte em massa e aos incentivos na produção e no consumo de veículos automotores proporciona um aumento expressivo da motorização individual e do transporte de cargas. Em contrapartida, modais como o ferroviário e o aquaviário ficam relegados a segundo plano, com pouco investimento e infraestrutura ultrapassada (BRASIL, 2011).

Esse conjunto de fatores resulta em emissões cada vez maiores de inúmeras substâncias que são reconhecidas ou suspeitas de causar câncer e sérios problemas na saúde humana (USEPA, 2015), sendo que grande parte dessas emissões provem da queima de combustíveis fósseis em veículos automotores (LOYOLA *et al.*, 2009; ESTADO DE SÃO PAULO, 2015).

Os poluentes relacionados ao uso desses veículos possuem origem primária ou secundária. As substâncias primárias são emitidas diretamente pelo veículo, já os poluentes secundários são formados através de reações químicas ou fotoquímicas a partir dos poluentes primários. Os principais poluentes da emissão direta são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), aldeídos (CHO),

compostos de chumbo (Pb), compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (MP) (BRASIL, 2015; ESTADO DE SÃO PAULO, 2014;). Através da reação com radicais OH na presença de NO_x e SO₂, os compostos orgânicos voláteis podem produzir, em baixas altitudes, ozônio (O₃) e peroxiacetil nitrato (PAN), reconhecidos como poluentes secundários (ATKINSON, 1998; DERWENT *et al.*, 1998).

Especificamente as emissões de motores pesados que utilizam diesel como combustível, contêm uma complexa mistura de compostos químicos, tanto na fase gasosa quanto na forma de particulado. Ambas as fases possuem substâncias cancerígenas como formaldeído, material particulado fino, hidrocarbonetos aromáticos leves (ex. benzeno), HPAs e Nitro-HPAs (KARAVALAKIS *et al.*, 2008; TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2003a). Adicionalmente, o material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm (MP_{2,5}), considerado como fino, possui uma grande chance de se depositar profundamente no sistema respiratório podendo iniciar tumores do pulmão e causar outras doenças respiratórias, em exposição ocupacionais e ambientais de longo prazo (efeito crônico) (USEPA, 2002a).

A composição química e a distribuição do tamanho de partículas da emissão de motores diesel também dependem do tipo de veículo (leve ou pesado), eficiência no processo de combustão, condições de operação do motor, formulação do combustível (baixo/alto teor de enxofre) e uso de biodiesel (USEPA, 2002a), tecnologia de controle de emissão, idade do motor e condições de manutenção (TADANO *et al.*, 2014).

2.2. MATERIAL PARTICULADO

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados, em função do estado físico, em dois grandes grupos: material particulado e gases e vapores (ALMEIDA, 1999). O termo material particulado indica uma mistura complexa de aerossóis (partículas sólidas muito pequenas e gotículas líquidas) que se encontram suspensas no ar (FLAGAN & SEINFELD, 1988; USEPA, 2014).

As partículas são classificadas de acordo com seu diâmetro aerodinâmico, o qual tem fundamental importância no estudo de doenças respiratórias. O material particulado considerado grosso apresenta partículas com diâmetros inferiores a 10 µm, considerado inalável. Já as partículas classificadas como finas ou respiráveis, possuem diâmetros inferiores a 2,5 µm. Essas partículas, uma vez inaladas, podem causar problemas respiratórios como bronquite e agravamento de casos de asma. Quando atingem os pulmões, interferem nas

trocas gasosas, afetando o funcionamento dos pulmões e do sistema circulatório (DOCKERY, 1993; OMS, 2005; USEPA, 2014).

No contexto urbano, as emissões automotivas se apresentam como a principal fonte deste poluente, sendo que as emissões de motores movidos a diesel (considerados pesados) geram maiores quantidades de particulado que os motores a faísca (TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2003a; PANT & HARRISON, 2013). Além disso, mais de 80% do MP emitido por um motor diesel moderno são classificadas como partículas finas (SILVA, 2014).

As partículas emitidas por esses motores são formadas por um núcleo de carbono, grande parte chamada de carbono negro ou fuligem, que pode conter elementos tóxicos como metais, compostos inorgânicos, compostos de enxofre e hidrocarbonetos adsorvidos em sua superfície ou núcleo (FAIZ *et al.*, 1996; DALLMANN *et al.*, 2014). O material orgânico inclui combustível não queimado, óleo de lubrificação do motor, resíduos da combustão parcial e produtos da pirolise (USEPA, 2002a). A Figura 1 apresenta uma representação do material particulado proveniente da combustão de diesel.

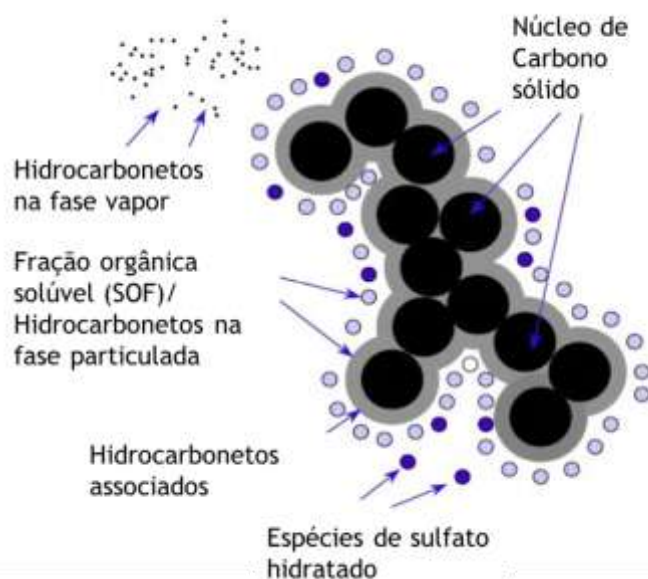


Figura 1 - Representação do material particulado de diesel formado durante a combustão.

Fonte: TWIGG & PHILLIP, 2009 (modificado).

Assim, além dos riscos inerentes a sua composição, o fato de possuir outras substâncias adsorvidas em sua estrutura resulta em uma potencialização de sua toxicidade, tornando o material particulado alvo de políticas públicas de redução de emissões em grandes centros urbanos.

2.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) E NITRO-HPAs

2.3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Um dos grupos de compostos orgânicos associados ao material particulado proveniente da queima do diesel são os HPAs, considerados uma classe diversificada de compostos orgânicos.

HARVEY (1997), BAIRD & CANN (2011) e KIM *et al.* (2013) definem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ou hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, como uma família de hidrocarbonetos que contêm duas ou mais estruturas de anéis aromáticos, cada um com base na estrutura do benzeno. O mais simples destes produtos químicos é o naftaleno, consistindo de dois anéis fundidos.

Devido à possibilidade da fusão de um número variável de anéis e das várias posições em que estes anéis podem se ligar entre si, há atualmente mais de 100 HPAs reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (VERSCHUEREN, 2001). Geralmente ocorrem como misturas complexas, em vez de compostos individuais, são inflamáveis, sólidos incolores ou cristais em temperatura ambiente sem odores perceptíveis (USEPA, 2008a).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), a ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, em português, Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças) e a USEPA mantêm uma lista HPAs prioritários, elaborada a partir de critérios de frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. A lista inclui 16 HPAs prioritários definidos pela EPA EUA, sendo que, adicionalmente, a OMS e a ATSDR inserem o coroneno e o benzo[j]fluoranteno como poluentes de interesse prioritário. A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural, molecular, massa molar (LEITE, 2008) e a fase a que estão associados (RAVINDRA, 2008) os 16 HPAs de maior interesse.

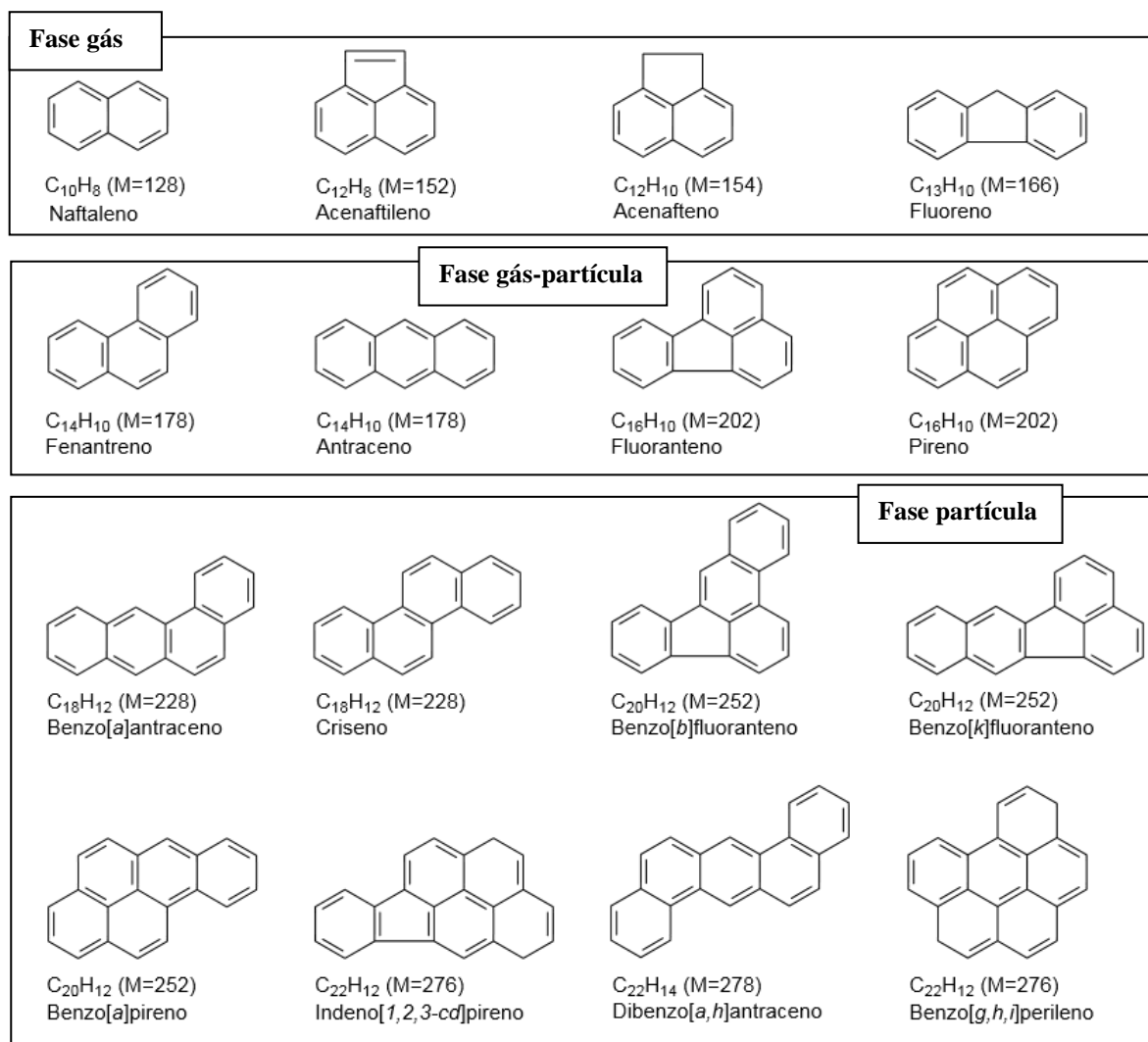


Figura 2 - Fórmula estrutural, molecular, massa molar e fase de distribuição dos 16 HPAs de interesse prioritário definido pela EPA Estados Unidos.

Fonte: LEITE, 2008 (modificado); RAVINDRA, 2008.

Com o aumento do número de anéis aromáticos, os HPAs apresentam maior afinidade lipofílica e menores valores de solubilidade em água e de volatilidade (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000). Esses compostos, devido a sua natureza hidrofóbica ($\log K_{ow} = 3-8$), são quantificados em baixas concentrações na água. Estão facilmente associados ao material particulado e ao sedimento, sendo também encontrados na forma gasosa (WITT, 1995).

Os HPAs são liberados durante atividades industriais, tais como produção de alumínio, ferro e aço em usinas e fundições, incineração ou refino de petróleo (SARKAR & KHILLARE, 2013). Também podem ser emitidas por queimadas em florestas e regiões agrícolas, emissões veiculares, plantas de incineração de lixo e aquecimento doméstico (YADIN *et al.*, 2014). Na combustão incompleta, os HPAs são formados durante a decomposição térmica de moléculas orgânicas de cadeias longas e pelas recombinações

subsequentes em altas temperaturas (500 – 800 °C). Também podem ser formados pela lenta degradação de compostos orgânicos de 150 a 300 °C (HARITASH & KAUSHIK, 2009).

Essas emissões são conhecidas como pirogênicas, já que são originadas da queima incompleta de combustíveis e compostos orgânicos. Também existem os HPAs petrogênicos que são característicos da composição natural do petróleo, em particular o naftaleno, fenantreno, fluoreno e criseno. A nomenclatura “petrogênica” é mais utilizada em contaminação de ambientes aquáticos por derramamento ou afloramento de petróleo (WANG *et al.*, 2008; PAMPANIN & SYDNES, 2013).

Os HPAs também têm sido detectados em baixas concentrações na fumaça do cigarro. Eles são poluentes orgânicos persistentes, de lenta degradação no ambiente, tendem a bioacumular e possuem um longo alcance no transporte atmosférico (USEPA, 2008b; YADIN *et al.*, 2014). Os HPAs são geralmente emitidos na forma gasosa, mas uma porção significativa, os HPAs mais pesados, estão associados às partículas finas carbonadas (VASCONCELLOS *et al.*, 1998).

Alguns dos compostos policíclicos aromáticos mais conhecidos na química ambiental incluem antraceno, benzopireno, benzofluoranteno, benzantraceno, dibenzantraceno, fenantreno, pireno e perileno. O benzopireno, por exemplo, é um produto químico orgânico com a fórmula geral $C_{20}H_{12}$, contendo uma estrutura de cinco anéis aromáticos. É extremamente insolúvel em água, mas muito solúvel em alguns solventes orgânicos, tais como benzeno. Existem vários isômeros, ou variantes estruturais de benzopireno que diferem grandemente nas suas propriedades toxicológicas. A forma mais tóxica é o benzo[a]pireno (USEPA, 2007).

Os HPAs são uma preocupação por não queimarem com muita facilidade e por serem considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou seja, de difícil degradação no meio ambiente. Segundo WU *et al.* (2014), esse composto é alvo do gerenciamento da qualidade do ar nos Estados Unidos, Reino Unido, Itália, China e pela Organização Mundial da Saúde.

Apesar de usualmente serem chamados de compostos orgânicos persistentes, os HPAs são reativos na atmosfera. Derivados nitrados e oxigenados (quinonas) são formados em determinadas condições atmosféricas e vêm ganhando importância devido a ao potencial mutagênico e carcinogênico que apresentam (KEYTE *et al.*, 2013).

2.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (Nitro-HPAs)

Os derivados nitrados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, Nitro-HPAs, podem ser encontrados no material particulado atmosférico e são provenientes da queima de combustíveis fósseis (principalmente de diesel) e biomassa, ou de reações dos HPAs com gases atmosféricos. Determinados Nitro-HPAs apresentam mutagenicidade mais elevada do que a dos seus HPAs precursores (FEILBERG & NIELSEN, 2000; FRANCO, 2006). A Figura 3 apresenta alguns Nitro-HPAs que podem ser formados ou emitidos diretamente.

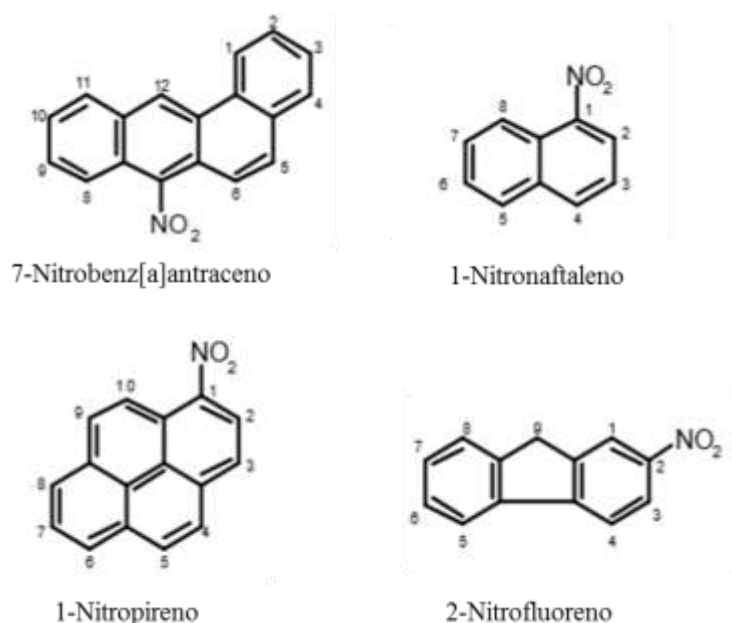


Figura 3 – Fórmula estrutural de alguns Nitro-HPAs.

Fonte: OMS, 2003.

Esses compostos podem ser formados por meio da reação dos HPAs com hidroxilas (OH) e nitratos (NO_3), na presença de NO_x ou por meio da nitração, durante os processos de combustão (KARAVALAKIS *et al.*, 2010). Também podem ser convertidos em seus derivados interagindo com outros agentes nitrantes como NO, HNO_3 e N_2O_5 . Os dois primeiros são capazes de converter, em sua maioria, os HPAs associados com as partículas enquanto o N_2O_5 e o NO_3 reagem exclusivamente na fase gasosa (PITTS, 1987; KEYTE *et al.*, 2013). Na Figura 4 estão apresentados os mecanismos de reação de formação do 2-Nitropireno e 2-Nitrofluoranteno.

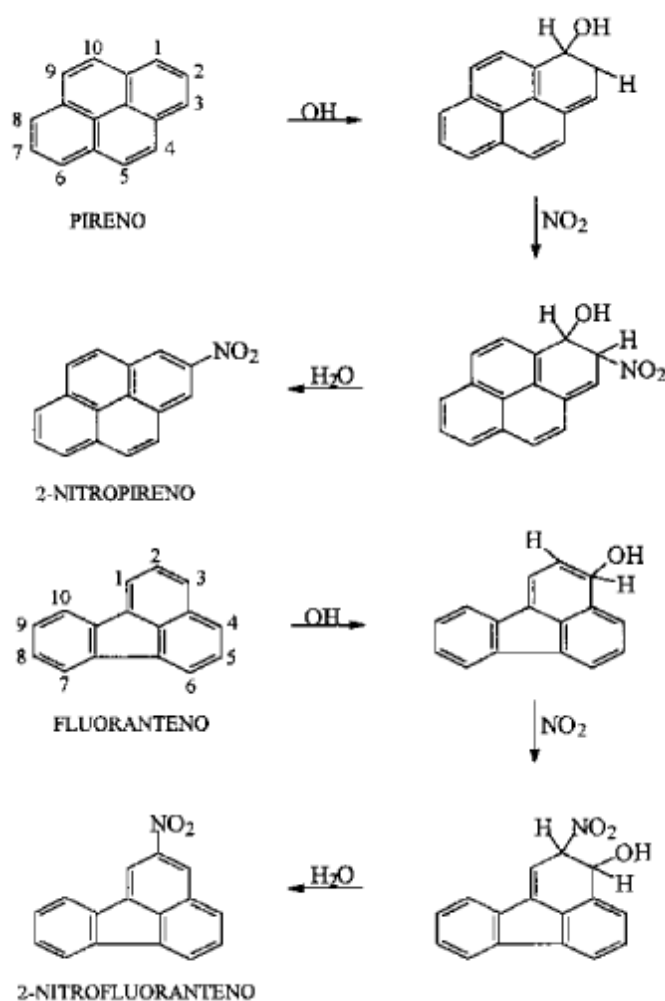


Figura 4 - Esquema do mecanismo de formação do 2-Nitropireno e 2-Nitrofluoranteno.
 Fonte: PITTS *et al*, 1985.

A distribuição de fase e propriedades físicas e químicas dos Nitro-HPAs seguem as tendências de seus precursores: quanto maior o número de anéis aromáticos menos solúveis em água, mais lipofílicos e mais propensos a se estabelecerem na fase particulada (FEILBERG & NIELSEN, 2000; OMS, 2003).

Geralmente encontrados associados ao material particulado proveniente da queima incompleta de combustíveis fósseis, os isômeros nitrados mais abundantes na emissão de diesel são 1-nitropireno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno. O primeiro é marcador de emissão de diesel e sua presença no ambiente indica poluição por fontes veiculares que utilizam diesel (OMS, 2003).

Em motores diesel a formação dos HPAs e Nitro-HPAs depende principalmente (i) da presença ou ausência de catalisadores, (ii) do tipo e qualidade dos combustíveis, (iii) do

tipo de lubrificante, (iv) das condições de direção e (v) das condições do veículo (KARAVALAKIS *et al.*, 2009).

2.3.3. Limites de exposição para os HPAs e Nitro-HPAs

O conceito de limite de exposição ou limite de segurança de uma substância tóxica procura estabelecer uma relação entre a dose e a resposta produzida nos organismos expostos. Atualmente, há uma tendência em considerar que não existe dose segura diferente de zero, principalmente para as substâncias classificadas como carcinogênicas, como é o caso do benzeno e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (GALBRAIT *et al.*, 2010).

A União Europeia, com o objetivo de evitar e prevenir os efeitos adversos dos HPAs à saúde e ao ambiente, estabeleceu o valor alvo de $1,0 \text{ ng m}^{-3}$ para o benzo[a]pireno no ar ambiente e recomenda o monitoramento do benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, indeno[1, 2, 3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno (ECOJ, 2004).

No Brasil, os hidrocarbonetos não são contemplados pela CONAMA nº 3/1990, que define os padrões de qualidade do ar e os limites de concentração máximos que podem ser encontrados no ar ambiente. O PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores) prevê a redução progressiva das emissões de hidrocarbonetos totais por veículos pesados e leves, entretanto não preconiza limites específicos para os HPAs e seus derivados. Nas Normas Técnicas (NRs) de Segurança do Trabalho, especificamente na NR 15-anexo 13, os hidrocarbonetos são considerados compostos com insalubridade de grau máximo, para a exposição ocupacional. No anexo 11 da mesma norma, estão definidos os limites de tolerâncias para exposição ocupacional, entretanto os HPAs e os Nitro-HPAs não estão listados e não possuem limite.

2.3.4. Influência dos HPAs e Nitro-HPAs na Saúde Humana

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos têm recebido mais atenção nos estudos de poluição do ar nos últimos anos por serem altamente cancerígenos. O Benzo[a]pireno, por exemplo, foi classificado pela IARC como carcinogênicos em seres humanos (Grupo 1). O Dibenz[a,h]antraceno e 1-Nitropireno são classificados como prováveis carcinogênicos para

humanos (Grupo 2A) e os compostos Naftaleno, Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Criseno e 2-Nitropireno fazem parte do Grupo 2B, possivelmente carcinogênicos para humanos (IARC, 2015).

Partículas ultrafinas contendo HPAs podem penetrar profundamente nos pulmões e podem ser encontradas também em outros órgãos, aumentando a disponibilidade de HPAs para a atividade biológica e aumentando, assim, o risco para a saúde. Uma vez no corpo, os HPAs podem se espalhar e atingir tecidos gordurosos, sendo os rins e o fígado são órgãos-alvo (USEPA, 2008b).

KOIKE *et al.* (2014) reportaram, em seu estudo sobre os efeitos dos HPAs e seus derivados no sistema respiratório e imunológico humano, que o efeito toxicológico desses compostos estão relacionados com as diferentes atividades resultantes de suas estruturas, como por exemplo a quantidade de anéis aromáticos. Além disso, foi observado que esses compostos podem interferir no metabolismo das células do corpo.

A capacidade mutagênica e carcinogênica é mais expressiva nos HPAs que possuem mais de 4 anéis aromáticos, sendo os mais nocivos os que possuem 5 e 6 anéis. Para serem mutagênicos, esses compostos necessitam passar por um processo de ativação metabólica para ser capaz de interagir com o DNA. Essa reatividade com o DNA está diretamente relacionada com a facilidade da formação de diol-epóxidos (dois grupos hidroxilas) na região de “baía” (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000), exemplificada na Figura 5.

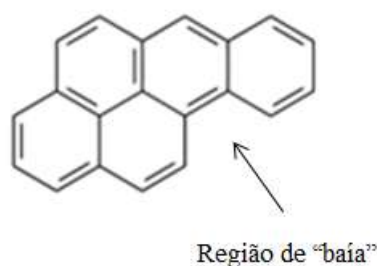


Figura 5 - Região de "baía" no benzo[a]pireno.
Fonte: PEREIRA NETTO *et al.*, 2000 (modificado).

Essa região é caracterizada como um local que possui maior probabilidade de reação. Essa fragilidade proporciona a interação do HPA e do Nitro-HPA com o sistema citocromo (P450) formando um metabólito oxidado desses compostos. Através da interação com a enzima hidroxilase ocorre a inserção de dois grupos hidroxilas (OH) quebrando a formação aromática de um dos anéis. Como consequência, ocorre uma nova interação com a enzima

citocromo, formando um metabólito final com efeito carcinogênico e mutagênico que possui alto poder de ligar com o grupo 2-amino da guanina na fita dupla de DNA, gerando um erro na cadeia. Esse processo é conhecido pela formação do diol-epóxido e é um dos mecanismos de ação mais aceito pelos pesquisadores, porém existem outros mecanismos de reação que podem levar a ativação desses compostos e ao desenvolvimento de câncer em seres humanos (CONNEY, 1982; PEREIRA NETTO *et al.*, 2000; MEIRE *et al.*, 2007). A Figura 6 demonstra o mecanismo de ativação de HPAs através do processo de formação de diol-epóxidos.

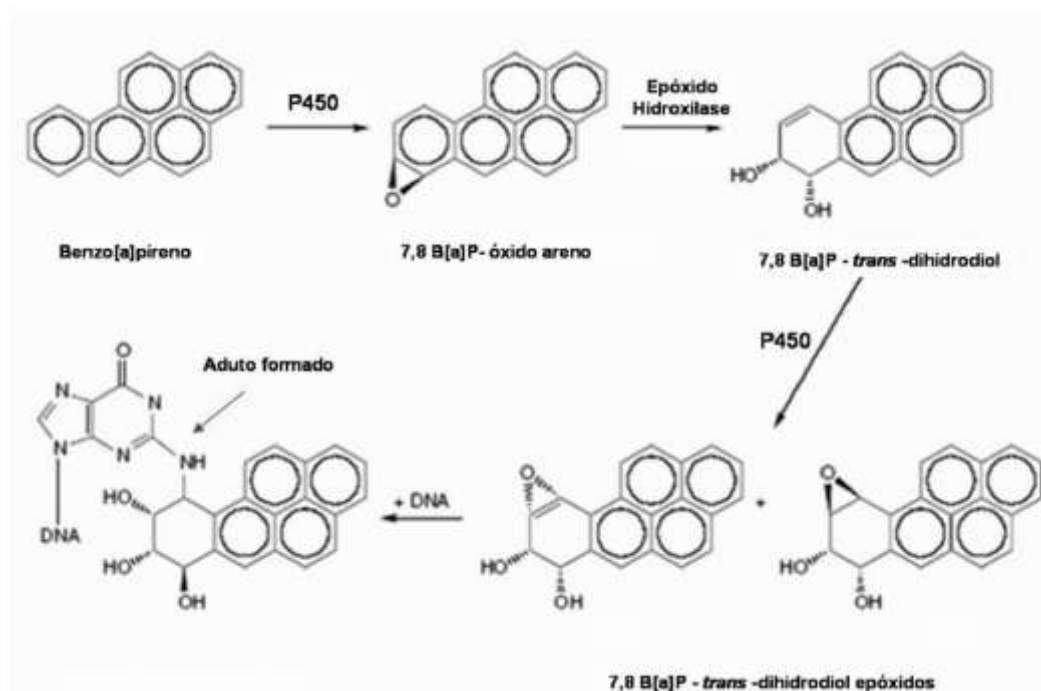


Figura 6 - Mecanismo de ativação dos HPAs através do processo de formação de diol-epóxido exemplificado pelo Benzo[a]pireno.

Fonte: MEIRE *et al.*, 2007.

A replicação correta do DNA é de fundamental importância e necessária para a sobrevivência de qualquer organismo. Em geral, essa replicação ocorre com alta fidelidade, porém um erro, espontâneo ou não, pode surgir, sendo sua correção por enzimas de reparo essencial para evitar mutagênese. A presença dessas lesões pode aumentar os erros no processo de replicação, e por consequência, a frequência das mutações. Carcinógenos químicos, como os HPAs e Nitro-HPAs, podem formar adutos com DNA mutados ou induzir modificações como o dano oxidativo, quebras de fitas e arranjos cromossômicos (POIRIER, 2004; DUTRA, 2007).

2.4. MOTOR DIESEL

Fruto da contribuição de inúmeros pesquisadores, entre eles Beau de Rochas e Nicolas Otto, o motor Diesel, que recebe esse nome devido a seu idealizador Rudolf Diesel, está intrinsecamente inserido em nosso cotidiano e no desenvolvimento econômico de muitas nações. Patenteado em 1892, o motor utilizava carvão finamente pulverizado como combustível e funcionava com um ciclo de 4 tempos. Posteriormente foi verificado que a injeção de combustíveis líquidos gerava melhores resultados levando ao desenvolvimento de motores capazes de atender cargas mais pesadas (OBERT, 1971).

Diferente dos motores de ignição por centelha, também chamados de motores de ciclo Otto, nos quais a combustão da mistura ar/combustível é iniciada por uma centelha após a compressão da mistura no cilindro, a combustão nos motores de ciclo Diesel ocorre pela autoignição do combustível. Também conhecido como motores de ignição por compressão, nesse tipo de motor o combustível é injetado e misturado com o ar aquecido pela compressão no interior do cilindro (NEVERS, 1995; HANSEN, 2008).

Mais robustos que os motores de ciclo Otto, os motores Diesel são mais utilizados em veículos pesados, de passageiros e de cargas, que necessitam de um alto valor de torque (HANSEN, 2008). Também possuem maior rendimento térmico (por trabalharem com maiores temperaturas e pressões), maior durabilidade, consumo reduzido e utilização de combustível de melhor mistura em relação a gasolina, trabalhando com excesso de ar e contribuindo para uma queima mais completa do combustível. Por outro lado, esse tipo motor é mais pesado, caro e produz níveis de ruído mais altos (HEMUS, 1978).

Os motores de ciclo Diesel são os principais emissores de material particulado e óxidos de nitrogênio no setor de transportes. Além disso, possuem grande contribuição na poluição sonora, na emissão de óxidos de enxofre e de poluentes com potencial de causar câncer (FAIZ *et al.*, 1996).

2.4.1. Funcionamento do Motor Diesel

Os motores de combustão interna do ciclo diesel de quatro tempos apresentam três principais partes: cabeçote, bloco e cárter (Figura 7). O cabeçote é a parte superior do motor onde estão localizadas as válvulas e o eixo de cames ou comando de válvulas. O bloco é a parte central e é fabricado com ligas de metais leves para diminuir o peso e aumentar a

dissipação do calor. Nele estão localizados os quatro cilindros, o virabrequim, as bielas e os pistões. Por fim, na parte inferior do motor está localizado o cárter, que em motores de quatro tempos é basicamente o reservatório de óleo lubrificante (VARELLA & SANTOS, 2010).

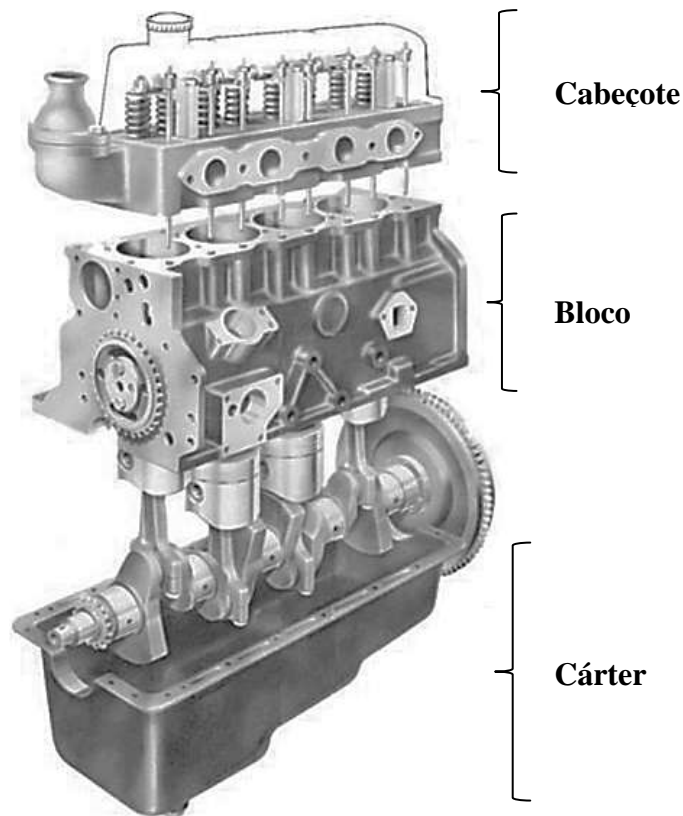


Figura 7- Principais partes do motor a diesel: cabeçote, bloco e cárter.

Fonte: VARELLA & SANTOS, 2010 (modificado).

Os motores diesel de quatro tempos são assim denominados devido à realização de um ciclo de quatro cursos do pistão. Existe também o ciclo de dois tempos, tanto para motores de ignição por centelha quanto por compressão. Entretanto, sua eficiência é reduzida e o consumo de combustível ineficiente, já que o girabrequim (ou virabrequim) realiza apenas duas voltas resultando em uma perda de combustível ou mistura ar/combustível no momento da descarga dos gases resultantes da combustão. Dessa forma, os motores que utilizam o ciclo de dois tempos são utilizados em pequenas lanchas e em pequenas bombas portáteis (OBERT, 1971).

O ciclo de quatro tempos é composto pelas seguintes fases: admissão, compressão, expansão e descarga. A admissão (Figura 8) é o período em que o pistão se desloca do ponto morto superior (ponto de máxima compressão) até o ponto morto inferior (ponto de menor

compressão), ou seja, no sentido descendente. Neste percurso ocorre a admissão do ar no interior do cilindro através da válvula de admissão (OBERT, 1971). Como o volume de ar aspirado é sempre o mesmo, a variação da potência é obtida pela variação do volume de combustível injetado, de acordo com a aceleração do veículo (VARELLA & SANTOS, 2010).

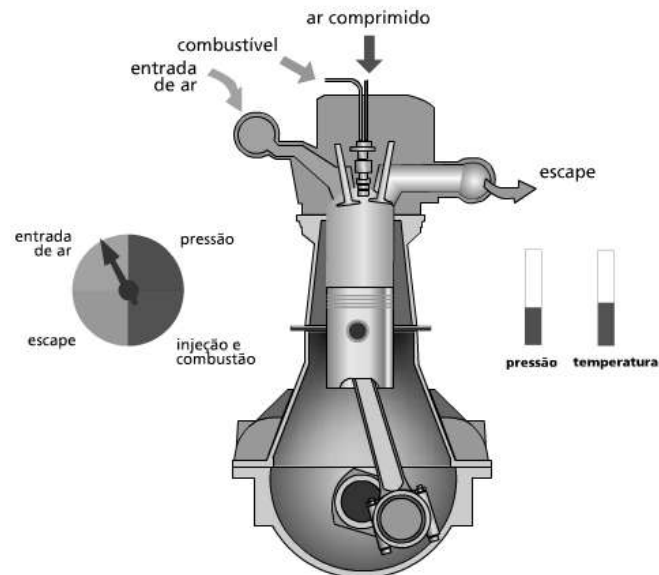


Figura 8 - Fase de admissão de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.
Fonte: BRAIN, 2015.

Em seguida ocorre o processo de compressão do ar que foi admitido, com o pistão se deslocando de modo ascendente. Nesta etapa as válvulas de admissão e de descarga estão fechadas. Durante o processo a temperatura aumenta chegando a 800 °C ao final da compressão com uma relação volumétrica próxima de 18:1 pressão de 40 a 45 kgf cm⁻² (VARELLA & SANTOS, 2010). Motores mais recentes possuem valores de taxa de compressão variando entre 20:1 e 25:1. Essa parte do ciclo está ilustrada na Figura 9.

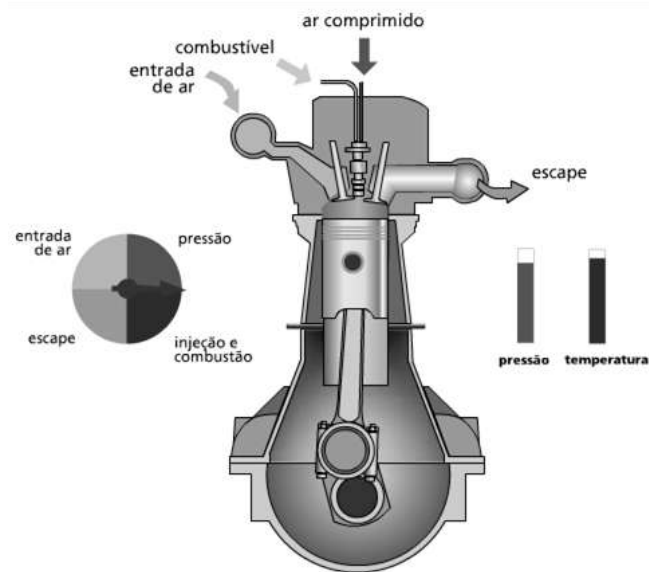


Figura 9 - Fase de compressão de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.
Fonte: BRAIN, 2015.

Assim que a compressão chega ao ponto máximo o combustível é injetado como névoa proporcionando a mistura ar/combustível. As válvulas continuam fechadas e a medida que o combustível é injetado ocorre a sua queima, aumentando a temperatura dos gases que tendem a se dilatar cada vez mais. Esse processo é chamado de expansão e está representado na Figura 10, na qual é possível observar a pulverização do combustível logo acima do pistão. A força de expansão é transmitida para o virabrequim através da biela, promovendo o movimento de rotação do motor, sendo o único processo que transforma energia. O torque do motor é o momento criado pela biela atuando sobre o virabrequim sendo expressa pela razão entre a potência (kW, cv ou hp) e a velocidade de giro do motor (rpm).

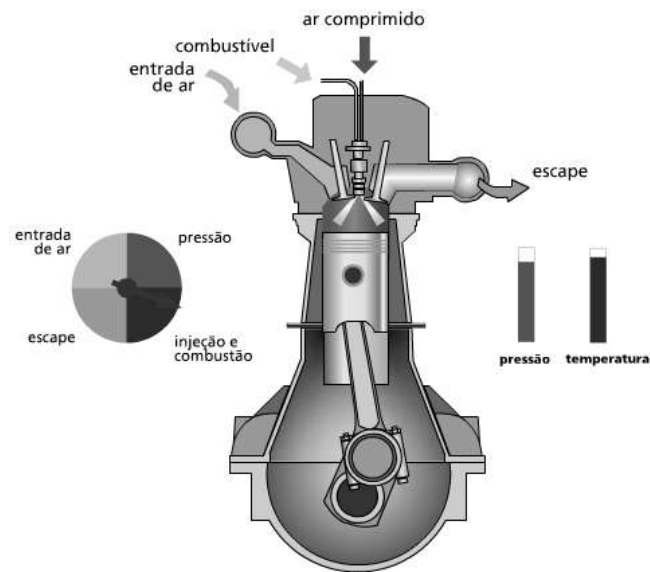


Figura 10 - Fase de expansão de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.
Fonte: BRAIN, 2015.

A etapa final do ciclo de quatro tempos se chama descarga (Figura 11). Nela o pistão que foi empurrado para o ponto morto inferior pela combustão do combustível volta para o ponto morto superior expulsando os resíduos da combustão através da válvula de escape.

O volume entre o ponto morto superior e inferior multiplicado pelo número de cilindros do motor é chamado de cilindrada (cm^3). Quando a cilindrada é calculada apenas para um cilindro é chamada de cilindrada unitária. Quanto maior o valor da cilindrada mais potente é o motor e menor é a vibração do veículo (MAHLE, 2015).

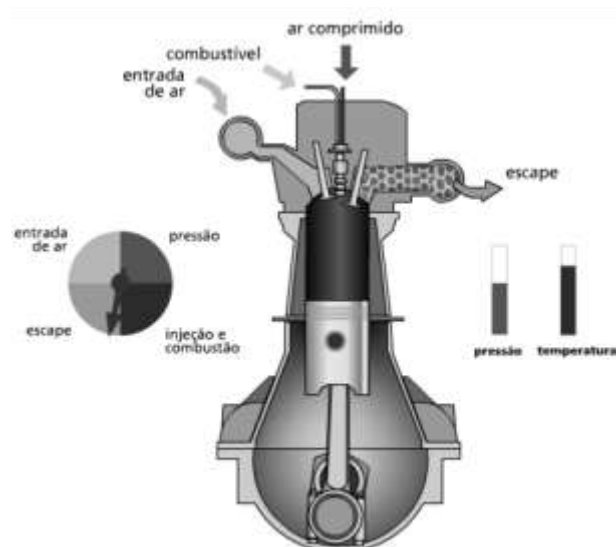


Figura 11 - Fase de descarga de um ciclo de quatro tempos do motor diesel.
Fonte: BRAIN, 2015.

2.4.2. Sistema de alimentação de motores diesel

O sistema de alimentação dos motores diesel está relacionado com a admissão de ar e combustível e todos os elementos que o compõe (Figura 12). O fluxograma abaixo exemplifica o fluxo de ar e de combustível em um sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com *intercooler*.

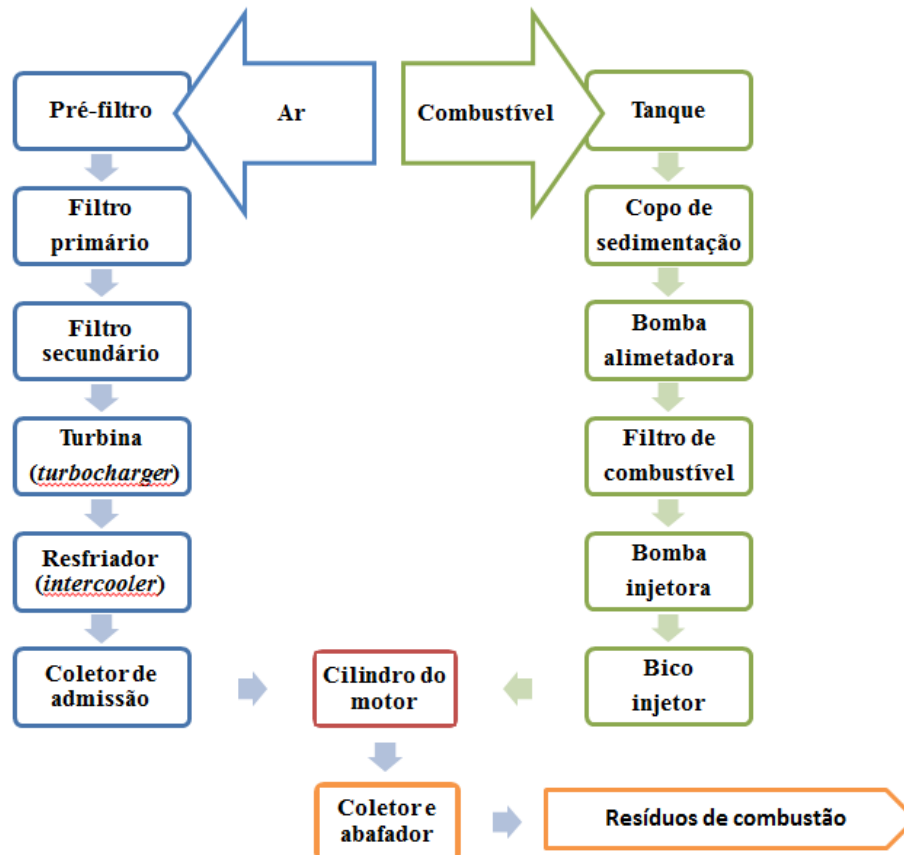


Figura 12 – Sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com intercooler.

Fonte: VARELLA & SANTOS, 2010 (modificado).

A turbina, também conhecida como turbocompressor, *turbocharger*, turbo ou turboalimentador, tem como principal objetivo aumentar a pressão do ar no coletor de admissão acima da pressão atmosférica, aumentando a massa de ar sem aumentar o volume. O resultado se traduz na possibilidade de injetar uma maior quantidade de combustível e por consequência mais potência (aumento em torno de 35%). O intercooler é o sistema de resfriamento de ar para motores turbinados, ou seja, resfria o ar proveniente do turbocompressor, para aumentar a densidade do ar (VARELLA & SANTOS, 2010).

Outros pontos importantes do sistema de admissão são os bicos injetores e a bomba injetora. São responsáveis pela dosagem e pulverização do combustível de acordo com as necessidades do motor. Quando o motor possui a tecnologia “*Common Rail*” a produção de pressão e injeção no sistema de injeção do combustível são desacopladas. A pressão de injeção é produzida independentemente da rotação do motor ou do volume de injeção, sendo armazenada no “*Rail*” (acumulador de combustível de alta pressão) pronta para injeção. O momento e quantidade de combustível injetado são calculados eletronicamente para cada cilindro controlando o momento e quantidade exata de injeção com a maior pressão possível. Assim é possível aumentar a economia e reduzir a emissão de alguns poluentes (MAHLE, 2015).

2.5. COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis utilizados nos motores de ciclo Diesel são o óleo diesel e inúmeros tipos de biocombustíveis, conhecidos como biodiesel. O biodiesel foi desenvolvido e utilizado de uma forma mais rudimentar desde o surgimento do motor diesel, sendo até utilizado pelo seu criador Rudolf Diesel. Nas décadas de 1930 e 1940 os óleos vegetais foram pouco aplicados, já que a fração apropriada do petróleo cru era refinada e o preço do petróleo era baixo. Devido ao aumento do preço do petróleo e da preocupação com o meio ambiente e seus recursos finitos o biodiesel de vegetais e gordura animal voltou a ser uma alternativa (MA & HANNA, 1999).

2.5.1. Diesel

No Brasil a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o óleo diesel, por meio da Resolução Nº 45 de 25 de agosto de 2014, 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. Quando o diesel é puro, ou seja, sem a adição de biodiesel, ele é definido como tipo A. Ao receber a concentração de biodiesel estabelecida pela legislação vigente, recebe a classificação tipo B e, em casos específicos, quando o conteúdo de biodiesel estiver em outra proporção definida (X%) é do tipo BX (ANP, 2014).

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos (HC) contendo de 12 a 40 átomos de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto inflamável, volátil, límpido, isento de material em suspensão, com odor forte e característico. 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, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e geradores (PETROBRAS, 2015).

O diesel é um combustível obtido através da destilação ou craqueamento catalítico do petróleo bruto, constituído basicamente por hidrocarbonetos e aditivos específicos para aumentar o desempenho. O óleo diesel é mais denso do que o querosene e pode ser destilado na faixa entre 40 e 400 °C (LIMA, 2012; PETROBRAS, 2015).

A sua composição química é complexa e variável em relação à distribuição de hidrocarbonetos, que podem ser parafínicos, naftênicos ou aromáticos para destilação direta. Quando o diesel contém produtos de craqueamento, apresenta olefinas em sua composição e precisa ser hidrogenado para obter uma maior quantidade de compostos parafínico (CAMPOS & EPAMINONDAS, 1990). Essas características são naturais do diesel, originadas do tipo de petróleo que o combustível é refinado. O diesel com maior porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos melhoram as características de combustão, já que apresenta instabilidade térmica para se decompor rapidamente na câmara de combustão iniciando a reação de auto-detonação (SOUZA, 2008).

O óleo diesel possui inúmeras propriedades que podem influenciar no desempenho do motor e na emissão de poluentes. O Quadro 1 apresenta as suas principais propriedades os efeitos no funcionamento do motor.

Propriedade	Descrição	Está relacionada a...
Densidade	Massa contida em determinado volume	Potência, emissões, economia de combustível, armazenamento e transporte
Viscosidade	Tempo de escoamento do combustível em capilar padronizado	Atomização, lubrificação do sistema de injeção Continua...

Propriedade	Descrição	Está relacionada a...
Destilação	Faixa de temperatura de vaporização à pressão atmosférica	Potência, fumaça, depósitos no motor, partida, autonomia e emissões
Número de cetano	Qualidade de ignição	Fumaça, partida a frio, ruído, economia de combustível, emissões
Teor de enxofre	Enxofre total presente	Desgaste de cilindros e anéis, depósitos no motor, emissões
Resíduo de carbono	Tendência à formação de depósitos de carbono	Depósito de coque em partes do motor
Estabilidade a oxidação	Tendência à formação de borra, goma, aderente e escurecimento	Estocagem, filtros, bicos injetores, bomba injetora
Cinzas	Conteúdo de material inorgânico (teor elevado indica existência de contaminação)	Acelera entupimento de filtros, desgaste dos cilindros e anéis
Ponto de Fulgor	Temperatura mais baixa na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com ar	Segurança, sistema de injeção, tamponamento
Corrosividade ao cobre	Potencial de corrosividade dos produtos face a presença de enxofre e seus derivados	Vida útil dos tanques, linhas e partes internas do motor
Ponto de entupimento	Temperatura de início de cristalização de parafinas	Entupimento de filtro, escoamento do combustível
Água e sedimentos	Contaminação com água e impurezas	Entupimento de filtro, desgaste de bomba, desgaste do bico injetor, borra no tanque, corrosão, combustão

Quadro 1 - Propriedades do óleo diesel.

Fonte: PETROBRAS, 2015 (modificado).

Duas dessas propriedades são extremamente importantes para o rendimento e emissão de poluentes em um motor diesel: Número de cetano e Teor de enxofre.

O número de cetano mede a qualidade de ignição do diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento. O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo da ignição do motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo correto (SOUZA, 2008; PETROBRAS, 2015).

O número de cetano é uma propriedade adimensional podendo possuir valores entre 0 e 100 (OBERT, 1971). Segundo a Resolução ANP nº 50 de 2013, o valor do número de cetano mínimo é de 42 para o diesel S500 e 48 para o diesel S10. A mesma resolução também define a nomenclatura utilizada para designar o teor de enxofre no diesel, as regiões e os prazos de comercialização de cada tipo.

- Diesel A S10 e B S10: teor de enxofre, máximo, de 10 mg kg^{-1} ou ppm;
- Diesel A S50 e B S50: teor de enxofre, máximo, de 50 mg kg^{-1} ou ppm;
- Diesel A S500 e B S500: teor de enxofre, máximo, de 500 mg kg^{-1} ou ppm;
- Diesel A S1800 e B S1800: teor de enxofre, máximo, de 1800 mg kg^{-1} ou ppm.

O diesel S500 e o S1800 não são mais comercializados no Brasil, desde 2011. A partir desse ano apenas o diesel S10 é comercializado nas regiões metropolitanas e o S500 nas regiões de interior.

O processo de permite a redução no teor de enxofre total do diesel é chamado de hidrotratamento (HDT). As unidades de HDT têm como finalidade melhorar as propriedades do diesel através de um processo de refino com hidrogênio a fim de estabilizar um determinado corte de petróleo, no caso o óleo diesel, e eliminar compostos indesejáveis. A estabilização de frações de petróleo é conseguida por meio da hidrogenação de compostos reativos presentes. Os elementos indesejáveis removidos por hidrogenação incluem: enxofre (dessulfurização), nitrogênio (denitrificação), oxigênio (desoxigenação), aromáticos (mono e polinucleares), halogênios (desalogenação) e metais (hidrodesmetalização) (SILVA, 1995; PETROBRAS, 2010).

No processo de dessulfurização por HDT, também ocorre a hidrogenação ou decomposição das olefinas presentes no diesel, aumentando a porcentagem de

hidrocarbonetos parafínicos e por consequência melhorando o número de cetano do combustível (SILVA, 1995, POLCK, 2010).

Os gasóleos leves e pesados, igualmente denominados por diesel leve e pesado, um dos elementos incorporados ao diesel no processo de refino, também devem passar por um processo de hidrotreatamento para a remoção do enxofre. Esses elementos possuem alto teor de aromáticos polinucleares, tornando a hidrogenação desses compostos importante para as especificações do diesel, inclusive, melhorando o número de cetano (SILVA, 1995). Nesse processo existe a saturação dos HPAs que são convertidos em compostos naftênicos (cicloalcanos), como a decalina obtido pela hidrogenação do naftaleno (POLCK, 2010).

2.5.2. Biodiesel

Atualmente o transporte, tanto de cargas como de pessoas, é totalmente dependente dos combustíveis fósseis, em particular a gasolina, o diesel e o gás liquefeito de petróleo. Com as grandes oscilações do preço do barril de petróleo e suas consequências na economia, a necessidade de novas tecnologias para produzir combustíveis alternativos é uma ação concreta para se amenizar os efeitos da dependência de combustível fóssil (ONU, 2008; BALAT, 2009; BAKEAS *et al.*, 2010; PUKALE *et al.*, 2014; LEE & WILSON, 2014). Apesar do custo de produção do biodiesel, cerca de 1,5 vezes superior que a do diesel (MA & HANNA, 1999), os incentivos fiscais e as políticas públicas aumentam o interesse nesse tipo de combustível, tornando sua utilização uma sólida tendência em diversos países.

O biodiesel é um combustível produzido por transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, portanto podendo ser definido como “éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”. A maior parte dos estudos sobre produção de biodiesel se concentra nos óleos vegetais de palma, soja, girassol, colza e canola (NIGAM & SINGH, 2010; YAAKOB *et al.*, 2013).

Uma classificação relativamente recente para biocombustíveis, incluindo o biodiesel, define dois grupos: combustíveis de primeira geração e de segunda geração. Não existe definição técnica para esses termos, mas o que os difere é a matéria-prima utilizada em sua produção. A primeira geração de biocombustíveis é geralmente produzida a partir de grãos ou sementes usando porções específicas (muitas vezes comestíveis) da produção de biomassa acima do solo, que possuem um destino mais nobre. O processamento para o combustível final é relativamente simples em comparação com o diesel, sendo o mais comercializado em

quantidades consideráveis em vários países. A segunda geração é comumente produzida a partir da biomassa lignocelulósica não comestível, resíduos da produção agrícola (por exemplo, talos de milho e casca de arroz) ou biomassa de plantas não comestíveis. Como a produção é baixa esse tipo de combustível ainda não é considerado comercial (ONU, 2008).

Essa separação se torna mais importante quando se considera o crescimento populacional que implica na disponibilidade de terras para a produção de alimento para consumo humano (diretamente e indiretamente através da alimentação animal). Um dilema que já existe na Ásia, onde o óleo vegetal possui maior valor agregado. Esse é o principal desafio na implementação do biodiesel e outros biocombustíveis como fonte de energia primária. Deste ponto de vista, o biodiesel pode ser usado com maior eficiência como uma forma de energia secundária (MA & HANNA, 1999), reduzindo os riscos da dependência exclusiva dos combustíveis fósseis, gerando segurança energética para o desenvolvimento da economia de diversos países.

O Brasil é, devido à sua grande área territorial e condições climáticas, um dos países mais favoráveis ao uso de biomassa para propósitos químicos e energéticos. As principais espécies são mamona, soja, palma, algodão e girassol, cujo cultivo já foi introduzido em áreas experimentais para propósitos energéticos (COSTA *et al.*, 2010). Desde 1º de novembro de 2014, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu obrigatoriamente um valor de 7% o percentual de biodiesel na mistura com diesel, que antes era de 5%.

Os poluentes gerados pela queima do biodiesel variam dependendo da sua composição, ou seja, da matéria-prima usada para produzi-lo. O biodiesel é normalmente utilizado misturado com o diesel, sendo que seu percentual na mistura também afeta as concentrações dos poluentes emitidos. Por exemplo, para uma mistura com 20% de biodiesel, a redução nas emissões é de 10,1% para material particulado, 21,1% para hidrocarbonetos, 11,0% para monóxido de carbono, com um acréscimo de 2% para óxidos de nitrogênio (USEPA, 2002b).

2.6. LEGISLAÇÃO E REDUÇÃO DAS EMISSÕES VEÍCULARES

Com o aumento da demanda de transporte de carga e pessoas, a promoção de combustíveis alternativos e o agravamento de problemas ambientais e de saúde pública, há uma crescente preocupação por parte de diversos setores da comunidade em abrandar os impactos provenientes da queima de diesel e biodiesel por veículos automotores. Motivadas

por isso, medidas de controle e de regulamentação das emissões de veículos pesados, movidos a diesel, estão sendo implementadas gradualmente restringindo cada vez mais os limites de emissão de inúmeros poluentes.

2.6.1. PROCONVE

No ano de 1986 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), instituiu no país o Programa denominado PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, com o objetivo de reduzir progressivamente os níveis de poluentes nas emissões de veículos automotivos, estabelecendo metas de redução de emissões.

Em 2002, o CONAMA publicou a resolução nº 315, que estabeleceu os novos limites para emissões de gases poluentes gerados por motores pesados. No ano seguinte, foi criada a Lei Federal nº 8723 de 29 de outubro de 2003, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes de origem veicular, induzindo o setor de transporte a desenvolver novas tecnologias de controle de emissão e motores mais eficientes, exigindo combustíveis de melhor qualidade e menos poluidores e impondo que, tanto os veículos nacionais como importados, atendessem aos limites estabelecidos. Além disso, também foram instituídas normas ABNT como a NBR 15.634 para a certificação dos métodos de ensaios em motores.

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 (SILVA, 2014).

Os veículos automotores são segregados em leves e pesados, conforme as massas dos mesmos. Assim se diferenciam os procedimentos para medição das emissões e, em consequência diferenciam-se também os limites para cada um deles.

Atualmente, em relação aos veículos pesados, o Brasil está na fase P7 do PROCONVE, que entrou em vigor em janeiro de 2012. Nessa fase, as emissões dos veículos brasileiros são equivalentes às emissões dos veículos de países europeus (fase Euro V), em vigor para todos os veículos pesados desde outubro de 2009. Os padrões de emissão desde 2004 para os ensaios utilizando o ciclo ESC (denominado Ciclo Europeu em Regime Constante ou Estacionário – consiste de um ciclo de ensaio com 13 modos de operação em regime constante) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites de emissão PROCONVE para veículos pesados utilizando o ciclo ESC (g kWh⁻¹) e teor de enxofre no diesel.

PROCONVE	EURO	CO	HC	NO _x	MP	Vigência	Teor de enxofre (ppm)***
Fase P1	-	14	3,5	18	-	1989 a 1993	-
Fase P2	Euro 0	11,2	2,45	14,4	0,6	1994 a 1995	3.000 a 10.000
Fase P3	Euro 1	4,9	1,23	9	0,40 ou 0,70*	1996 a 1999	3.000 a 10.000
Fase P4	Euro 2	4	1,1	7	0,15	2000 a 2005	3.000 a 10.000
Fase P5	Euro 3	2,1	0,66	5	0,10 ou 0,13**	2006 a 2008	500 a 1.800
Fase P6	Euro 4	1,5	0,46	3,5	0,02	2009 a 2012	50
Fase P7	Euro 5	1,5	0,46	2	0,02	A partir de 2012	10

*0,7 para motores até 85 kW e 0,4 para motores com mais de 85 kW.

**Para motores com até 0,75 L/cilindro (cilindrada unitária) e rotação nominal superior a 3000 rpm.

***Os teores de enxofre no diesel não são preconizados pelo PROCONVE.

A fase P1 e P2 deram início ao controle de emissões para veículos pesados sendo que os limites para emissão gasosa (fase P1) e material particulado (fase P2) não foram exigidos legalmente. Na fase P3, houve a redução de consumo de combustível, aumento de potência e redução das emissões de NO_x por meio da adoção do *intercooler* e motores turbinados. Nesta fase ocorreu a redução drástica de CO (43%) e HC (50%). As fases P4 e P5 tiveram como objetivo a redução dos limites criados na fase P3 (BRASIL, 2015).

Houve uma passagem direta da fase P5 para a fase P7, já que a fase P6 dependia de novas tecnologias nos motores e de combustíveis com menores teores de enxofre, não disponíveis no país na data de implementação da sexta fase do programa. A redução da concentração de enxofre presente no combustível constituía uma condição necessária para o atendimento dos limites estabelecidos na fase P-6, uma vez que a formação de compostos de enxofre na combustão contribui para o denominado "envenenamento" do catalisador (BRASIL, 2015).

Uma vez estabelecido o impasse, em novembro de 2008, o CONAMA, por meio da Resolução nº 403, aprovou uma nova fase (P7), para veículos pesados, com limites ainda mais rígidos de emissão, e que entrou em vigor em 1º de janeiro de 2012. Essa fase implicou na

disponibilização no mercado de um óleo diesel com teor máximo de 10 ppm de enxofre, na utilização de sistemas de pós-tratamentos (SCR ou EGR) e de filtro de particulado (DPF) (BRASIL, 2015).

A próxima fase (P8) ainda não tem prazo definido por lei, entretanto, desde o final de 2014 e início de 2015, a União Europeia já possui modelos de veículos que atendem os limites de emissão EURO VI sendo comercializados. Esses modelos possuem uma tecnologia de pós-tratamento mista (SCR e EGR) e chegará ao Brasil nas próximas etapas do Proconve. A evolução da tecnologia ainda proporciona um futuro para a redução de emissões possibilitando a inserção mais forte de biodiesel e, em uma perspectiva mais longínqua, a regulamentação de veículos híbridos ou totalmente elétricos (BRASIL, 2011).

2.6.2. Sistemas de pós-tratamento

2.6.2.1. Filtro de Particulado de diesel (DPF)

O filtro de particulado de diesel (conhecido pelo nome em inglês *diesel particulate filter* - DPF) é um dispositivo acoplado a veículos diesel que filtra os gases de escape retendo o material particulado. Já é utilizado há mais de 20 anos e retém as partículas por um processo físico de filtração. Esse filtro deve ser limpo regularmente em um processo chamado de regeneração, no qual a fuligem é queimada para uma fase gasosa a altas temperaturas deixando poucos resíduos no filtro (UKDFT, 2015).

O DPF pode ser produzido com diferentes tipos de materiais, estrutura, filtração e mecanismos de regeneração. O seu uso reduz as emissões ajudando as montadoras a atingir os padrões de emissões, melhorando a qualidade do ar e os efeitos adversos à saúde (CARRARA & NIESSNER, 2011; UKDFT, 2015).

2.6.2.2. Recirculação dos gases de escape (EGR)

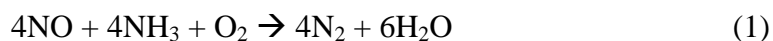
O sistema de recirculação dos gases de escape (em inglês, *Exhaust Gas Recirculation* – EGR) diminui a emissão de poluentes por meio da recirculação dos gases de exaustão que é feita de forma eletrônica. No processo, uma parte dos gases é recirculada, resfriada e posteriormente redirecionada a câmara de combustão. A emissão de NO_x é atenuada em quase

80% neste sistema devido a diminuição da temperatura na zona de combustão do motor (IVECO, 2015).

O uso do EGR tem sido relatado desde 1940 para a redução de NO_x e as primeiras aplicações em motores foram realizadas em 1950 em motores de ignição comandada. Na década de 1970, a tecnologia de recirculação já era considerada uma medida de controle de NO_x para motores diesel. Para o funcionamento do EGR não é necessária a adição de nenhum outro suprimento, utilizando apenas um catalisador de oxidação extra. Uma vantagem deste sistema para o SCR é que, além de não precisar de nenhuma mistura adicional ao combustível, há um melhor aproveitamento do espaço do chassi, uma vez que não existe um tanque extra como no caso da utilização da solução à base de ureia (KHAIR & JÄÄSKELÄINEN, 2012).

2.6.2.3. Redução catalítica seletiva (SCR)

Entre os tratamentos para controle de emissões de NO_x a partir de centrais térmicas, a Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction – SCR*) é o mais amplamente usado devido a sua eficiência e seletividade. A tecnologia SCR é baseada na redução de NO_x (mistura de 95% de NO e 5% de NO₂) com NH₃ formando nitrogênio e água. Neste sistema a ureia é injetada na linha de exaustão e é decomposta em um catalisador a NH₃, através da hidrólise da ureia. (AMANATIDIS *et al*, 2014; BACHER *et al*, 2014). As reações de redução simplificadas estão apresentadas a seguir:



A equação (1) é a principal reação que ocorre no sistema SCR e é ativada quando a temperatura de operação atinge cerca de 300 – 400 °C. A formação de partículas no sistema SCR é atribuída à reação entre a NH₃ com SO₃ e NO₂ para formar sulfato de amônio e nitrato de amônio, respectivamente (AMANATIDIS *et al*, 2014). O catalisador pode ser colocado em diferentes posições no fluxo de gases de combustão, mas o fator importante é se as condições e a temperatura dos gases de combustão são adequadas para o tipo de catalisador usado

(SLOSS, 1992). Uma observação importante levantada por TADANO *et al.*, (2014), é que em determinadas condições, nem toda a amônia é consumida, resultando no aumento da emissão desse composto.

O sistema SCR reduz a emissão de NO_x através de uma reação química entre amônia e os óxidos de nitrogênio. Para este processo é utilizada a mistura Arla 32 (Agente Redutor Líquido Automotivo) (PETROBRAS, 2013). Na Europa essa mistura é conhecida por AdBlue e nos Estados Unidos por DEF. O Arla 32 é uma mistura composta por um terço de ureia e dois terços de água desmineralizada. O sistema SCR só funciona com a injeção da solução no sistema de exaustão do veículo (ANTP, 2011).

O manuseio do Arla 32 é seguro, pois não é explosivo, nem inflamável, sendo classificado como produto de categoria de risco mínimo no transporte de fluidos, devido à quantidade utilizada. O Arla 32 não é um combustível ou aditivo de combustível. Seu abastecimento no veículo é feito separadamente do diesel, em um tanque específico para o produto. O consumo médio de Arla 32 é cerca de 5% do consumo de diesel dependendo do fabricante do motor (AFEEVAS, 2015). Na Figura 13 está apresentado um esquema simples do sistema SCR.

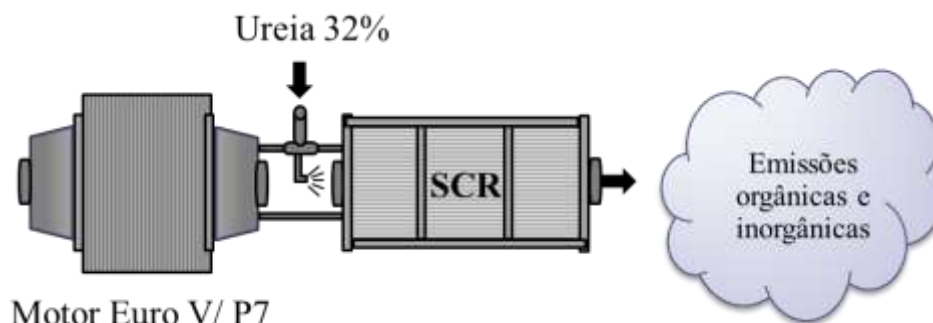


Figura 13 - Esquema simplificado do sistema de pós-tratamento SCR.

2.7. PESQUISAS DESENVOLVIDAS NA DETERMINAÇÃO DE HPAS E NITRO-HPAS NA EMISSÃO PARTICULADA DE DIESEL E BIODIESEL EM MOTORES PESADOS

Nos artigos mais recentes são apresentadas as emissões de HPAs e Nitro-HPAs utilizando misturas de diesel e biodiesel em varias proporções. Entretanto, poucos estudos apresentam resultados aliando o biodiesel às novas tecnologias implementadas nos motores. Além disso, a comparação numérica dos resultados entre os estudos é difícil e pode gerar

conclusões erradas já que as configurações experimentais são muito variadas, com ciclos de operação, motores e apresentações diferentes.

Segundo levantamento bibliográfico realizado por Karavalakis *et al.* (2010) alguns estudos não observaram diferenças significativas de emissão comparando o diesel com o biodiesel em veículos pesados e de passeio. Bagley *et al.* (1998) concluíram que as emissões de HPAs e nitro-HPAs foram menores com o uso de biodiesel à base de soja em comparação com o diesel comum utilizando um motor de trator. Lin *et al.* (2006a) observaram uma diminuição na emissões de HPAs com o aumento da mistura de biodiesel de palma, em um gerador diesel. Correa & Arbilla (2006) encontraram emissões de HPA's e HMA's (hidrocarbonetos mono-aromáticos) inferiores quando várias misturas de biodiesel foram testadas em um motor Diesel de 6 cilindros sem pós-tratamento, entretanto o impacto nas emissões individuais dos compostos não ficou clara.

Alguns autores não observaram diferenças significativas nas emissões de HPAs entre diesel e biodiesel. Este é o caso de Turrio-Baldassarri *et al.* (2004) que testaram um motor de ônibus EURO II e encontram pequenas reduções de emissões de HPAs e nitro-HPAs. Zhou & Atkinson (2003) testaram várias misturas de biodiesel em um veículo Euro II sobre o ciclo de condução ESC e observaram que algumas reduções para os HPAs na forma gasosa, mas na emissão de material particulado não houve mudança. Além disso, alguns autores afirmam que as emissões de HPAs em motores diesel pesados são altamente dependentes do tipo de direção (BORRÁS *et al.*, 2009; KARAVALAKIS *et al.*, 2008; KARAVALAKIS *et al.*, 2009). Casal *et al.* (2014) indicaram em seu estudo que a utilização de biodiesel misturado ao diesel, até 20%, contribuiu significativamente para a formação de HPAs utilizando um motor EURO III em bancada.

O Quadro 2 expõe os delineamentos analíticos e os resultados de alguns estudos, em ordem cronológica, relacionados a determinação de HPAs e Nitro-HPAs associados ao MP da queima de diesel e biodiesel em motores Diesel utilizando vários tipos de sistema de pós-tratamento.

Autor	Motor/Veículo	Nome do Ciclo	Tipo de ciclo	Pós-tratamento	Diesel	Biodiesel	Filtro	Extração	Análise	Conclusão
Bagley <i>et al.</i> , 1998	Motor de Trator com potência de 75 kW	USBM	Transiente (16 modos)	Conversor catalítico oxidativo (OCC)	S1000	B100 (soja)	Fibra de vidro revestido de teflon	Soxhlet diclorometano	HPLC com detecção por fluorescência	Biodiesel reduz as emissões de HPAs e de 1-Nitropireno com e sem o sistema OCC.
Turrio-Baldassarri <i>et al.</i> , 2003a	Motor Euro II turbinado, 6 cilindros e 158 kW de potência	ESC	13 modos em regime constante	-	S300	B20	Fibra de vidro revestido de teflon	ASE 200 Tolueno	CG-MS	A utilização do Biodiesel resultou em pequenas reduções para os HPAs e Nitro-HPAs
Correa & Arbilla, 2006	Motor diesel de ônibus metropolitano de 6 cilindros	-	Um modo estacionário a 1500 rpm	-	-	B2, B5 e B20 (mamona)	Teflon	Banho sônico diclorometano	CG-MS-FID	As emissões de HPAs e MAHs (HC monoaromáticos) são equiparáveis ou menores quando se utilizou Biodiesel.
Liu <i>et al.</i> , 2008	Motor modelo 2001 de 10,8 L	FTP (Federal Test Procedure)	4 modos transientes em série	DPF e SCR	S350	Não utilizou	Quartzo	Não especificado	CG-MS	O sistema DPF reduziu as emissões de MP e HPAs. O SCR reduziu as emissões de NOx e compostos orgânicos de baixo peso molecular.
Ratcliff <i>et al.</i> , 2010	Motor modelo 2002, 5,9L com 298 kW de potência	AVL 8 modos	8 modos em regime constante	DPF+EGR	Diesel de referência (S<1)	B20 e B100(soja)	-	Não especificado	Monocromador de elétrons com espectroscopia de massa	O uso do biodiesel reduziu em pelo menos 40% os HPAs e Nitro-HPAs associados ao MP. O DPF teve sucesso em reduzir as emissões particuladas e gasosas desses compostos. Continua...

Autor	Motor/Veículo	Nome do Ciclo	Tipo de ciclo	Pós-tratamento	Diesel	Biodiesel	Filtro	Extração	Análise	Conclusão
Rojas <i>et al.</i> , 2011	Motor com 127 kW de potência e 20 anos de serviço	-	Marcha lenta	-	S1000	B15 (palmeira)	Fibra de vidro	Soxhlet diclorometano	CG-FID	O uso do biodiesel, em relação ao diesel, não apresentou concentrações com diferenças significativas para os 16 HPAs prioritários da EPA.
Shah <i>et al.</i> , 2011	Motor turbinado, 4 cilindros com 85kW de potência	ESC	13 modos em regime constante	SCR	S350	Não utilizou	Fibra de vidro	Banho ultrassônico diclorometano	CG-MS	O sistema SCR não apresentou redução nas emissões de HPAs.
Vojtisek-Lom <i>et al.</i> , 2012	EURO IV (136 kW), EURO III (100 kW) e dois motores utilizados em regiões rurais de 90 e 111 kW	ESC e WHSC (<i>World Harmonized Steady-state Cycle</i>)	13 modos em regime constante	SCR, SCR+DFP, DPF+DOC	-	B30 e B100 (colza)	Fibra de quartzo e fibra de vidro revestido de teflon	Banho sônico 7% de metanol em diclorometano	CG-MS	A utilização de biodiesel reduz as emissões de HPAs de maneira significativa. O DFP consegue reduzir mais de 99% das emissões de HPAs, sendo que os outros tipos de sistemas de pós- tratamento reduzem de 90% a 91%.
Lu <i>et al.</i> , 2012	Motor de 4 cilindros, 88 kW potência	-	Um modo de operação em regime constante com baixa carga e amostragem de MP fracionado	-	S50 e S15	B100 (resíduo de óleo de cozinha)	Quartzo	ASE 150 diclorometano:hexano (3:1)	CG-MS	A utilização do biodiesel proporcionou uma redução das emissões de HPAs em todos os tamanhos de partículas estudados. Continua...

Autor	Motor/Veículo	Nome do Ciclo	Tipo de ciclo	Pós-tratamento	Diesel	Biodiesel	Filtro	Extração	Análise	Conclusão
Hu <i>et al.</i> , 2013	Caminhão de grande porte Cummins M11 (1998), Caminhão de médio porte <i>International DT466</i> (2000), ônibus escolar Cummins <i>Interact System B</i> (2003), ônibus urbano Cummins ISB (2006)	-	3 Ciclos: Estacionário, Transiente e marcha lenta.	DPF, SCR e DPF+SCR	-	Não utilizou	Teflon	-	CG-MS	A utilização do SCR+DPF obteve uma eficiência de redução de mais de 99% para os HPAs. Os Nitro-HPAs também tiveram uma redução significativa com a utilização dos sistemas de pós-tratamentos. Além disso, esses sistemas não apresentaram potencial de nitrção.
Szewczynska <i>et al.</i> , 2013	Gerador de emissão de diesel, 2 L, 130 kW de potência, modelo 2007	-	Marcha lenta com amostragem fracionado de MP	-	S50	Não utilizou	Teflon	Banho sônico diclorometano	HPLC com detecção por fluorescência	Os HPAs com maior potencial toxicológico estão associados ao MP com diâmetro menor que 2,5µm.
Westphal <i>et al.</i> , 2013	Motor EURO III de 6 cilindros, 6,7L, turbinado com <i>intercooler</i>	ESC	13 modos em regime constante	-	Não utilizou	Oleo vegetal hidrogenado e biodiesel de manona	Fibra de vidro revestido de teflon	fexIKA 50 (extrator sólido-liquido por leito fluidizado) com tolueno	HPLC com detecção por fluorescência	A utilização do óleo vegetal hidrogenado apresenta emissões e mutagenicidade menores que o biodiesel de mamona, para os HPAs. Continua...

Autor	Motor/Veículo	Nome do Ciclo	Tipo de ciclo	Pós-tratamento	Diesel	Biodiesel	Filtro	Extração	Análise	Conclusão
Casal <i>et al.</i> , 2014	Motor Euro III, 6 cilindros usado em ônibus metropolitano	ESC	13 modos em regime constante	-	S50	B20	Fibra de vidro	Banho ultrassônico acetoneitrila	CG-MS	A utilização de B20 contribui significativamente para o aumento das emissões de HPAs.
Guariero <i>et al.</i> , 2014	Motor modelo 2005 22 kW de potência	-	Um modo de operação em regime constante com amostragem de MP fracionado	-	S10	B4 (soja), B25, B50 e B100 (resíduo de óleo de cozinha)	Teflon	Banho ultrassônico diclorometano:acetoneitrila (2:1)	HPLC com detecção por fluorescência	A adição de pequenas quantidades de biodiesel reduzem as emissões de HPAs. Os autores indicam que a utilização de B100 não é a melhor escolha para reduzir os HPAs associados ao MP.
Liu <i>et al.</i> , 2015	Motor EURO IV de 8,9L, 283 kW de potência, turbinado com intercooler	NRTC e NRSC	Transiente e estacionário	DOC+SCR, SCR, DFP+DOC+SCR	S10	Não utilizou	Fibra de vidro revestido de teflon	Banho ultrassônico diclorometano e metanol	CG-MS (triplo quadrupolo)	Os HPAs e Nitro-HPAs foram reduzidos em mais de 80% para todas as configurações de pós-tratamento. No ciclo transiente houve um aumento das emissões de Nitro-HPAs em comparação com o ciclo estacionário.

Quadro 2 - Estudos sobre as emissões de HPAs e Nitro-HPAs associados ao MP da queima de diesel e biodiesel em motores Diesel.

Os estudos apresentados no Quadro 2, apesar de possuírem objetivos semelhantes, determinação de HPAs e Nitro-HPAs na emissão de motores Diesel, apresentam diferenças significativas em suas configurações experimentais e demonstram uma evolução das pesquisas nessa área. As principais diferenças recaem no tipo de motor, nas condições de operação do dinamômetro, nos tipos de combustíveis e em quais sistemas de pós-tratamento foram escolhidos para a realização da pesquisa. Por outro lado, os resultados apresentados, são semelhantes, apresentando a redução da emissão de HPAs e Nitro-HPAs quando maiores porcentagens de biodiesel são adicionadas ao diesel. Além disso, a maioria dos estudos do Quadro 2 indicam que os sistemas de pós-tratamento também possuem influência na redução desses tipos de compostos.

Poucos estudos avaliaram o efeito sinérgico da utilização do diesel S10 e biodiesel em diferentes proporções, aliados as novas tecnologias de motores (motores “EURO V”), que utilizam sistema de pós-tratamento SCR nas emissões de HPAs e Nitro-HPAs.

3. METODOLOGIA

Nesta pesquisa foram realizados ensaios de emissão automotiva em uma bancada de motores, utilizando o ciclo de Regime Constante (ESC) como condições de operação do motor durante os ensaios. O motor utilizado possui a tecnologia de pós-tratamento SCR e atende as normas de emissões PROCONVE P7/EURO V. As amostras de material particulado total proveniente da queima da mistura de diesel/biodiesel (B5 e B20) foram coletadas em filtros de fibra de quartzo revestidos com Teflon, utilizando um sistema de diluição de bancada de ensaios de motores. Todos os filtros foram pesados em uma balança de alta precisão com 6 casa decimais, antes e depois da amostragem. Posteriormente as amostras de MP total foram extraídas no ASE e analisadas em um cromatógrafo a gás com detecção por espectrometria de massa (CG-EM) para a determinação da concentração de HPAs e Nitro-HPAs. A seguir estão descritos detalhadamente os equipamentos e as etapas do processo experimental.

3.1. ENSAIOS DE EMISSÃO

3.1.1. Motor e dinamômetro

O motor utilizado para a realização dos ensaios foi fabricado no ano de 2012 e possui cabeçotes individuais, 4 cilindros “*cross flow*” (em linha), sistema de injeção “*Common Rail*” com 1.800 bar e freio motor “*power brake*”. É utilizado em caminhões leves e médios, micro-ônibus e ônibus. Esse motor pode ser utilizado em diferentes potências, entretanto, para essa pesquisa, foi utilizada a potência de 190 cv e 2.200 rpm com torque de 720 Nm (1200 – 1600 rpm). O Quadro 3 apresenta as especificações do motor.

ESPECIFICAÇÕES DO MOTOR	
Emissões	Euro V " <i>Heavy Duty</i> "/Proconve P7
Configuração	4 cilindros em linha
Cilindrada	4,8 litros
Diâmetro e Curso	105 x 137 mm
Sistema de combustão	Injeção direta
Sistema de injeção	<i>Common Rail</i> Eletrônico continua...

ESPECIFICAÇÕES DO MOTOR	
Aspiração	Turbo WG - <i>Intercooler</i>
Potência	190 cv (139,7 kW) 2.200 rpm
Torque	720 Nm (1.200 ~ 1.600 rpm)
Peso (seco)	426 kg
Pós-tratamento	SCR
Dimensões (A x C x L)	900 x 975 x 826 mm

Quadro 3 - Especificações do motor utilizado para os ensaios de coleta de MP.

O motor está instalado no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) dos Institutos Lactec, onde foram realizados os testes preliminares de emissões e as amostragens de material particulado. A Figura 14 apresenta o motor instalado em um dinamômetro para a realização dos ensaios.

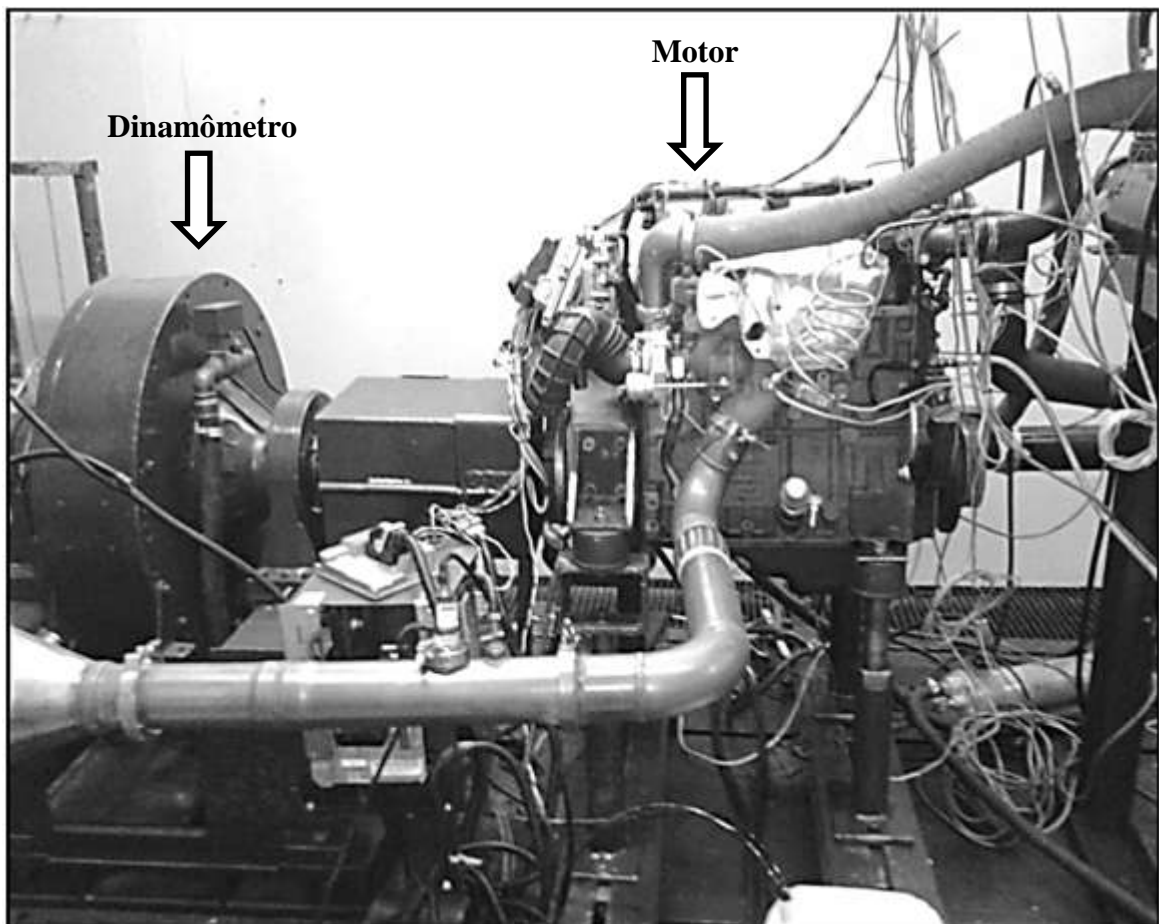


Figura 14 - Motor utilizado na pesquisa em banco de provas com dinamômetro.

Para a análise de emissões, o motor foi acoplado a um dinamômetro capaz de simular condições de operação do motor em situações reais, possuindo um sistema de aquisição auxiliar de dados. É o dinamômetro que aplica carga no eixo do motor sendo que a simulação é caracterizada por um conjunto determinado de condições de operação, como a variação de torque em intervalos de tempo pré-determinados. O dinamômetro usado é da marca AVL (Graz, Áustria) com capacidade de 440 kW, 2.334 Nm e 6.000 rpm. Junto com o motor, foi instalado o sistema de pós-tratamento SCR, o qual possui dois elementos: injetor de Arla 32 e catalisador. Esses elementos podem ser visualizados na Figura 15.

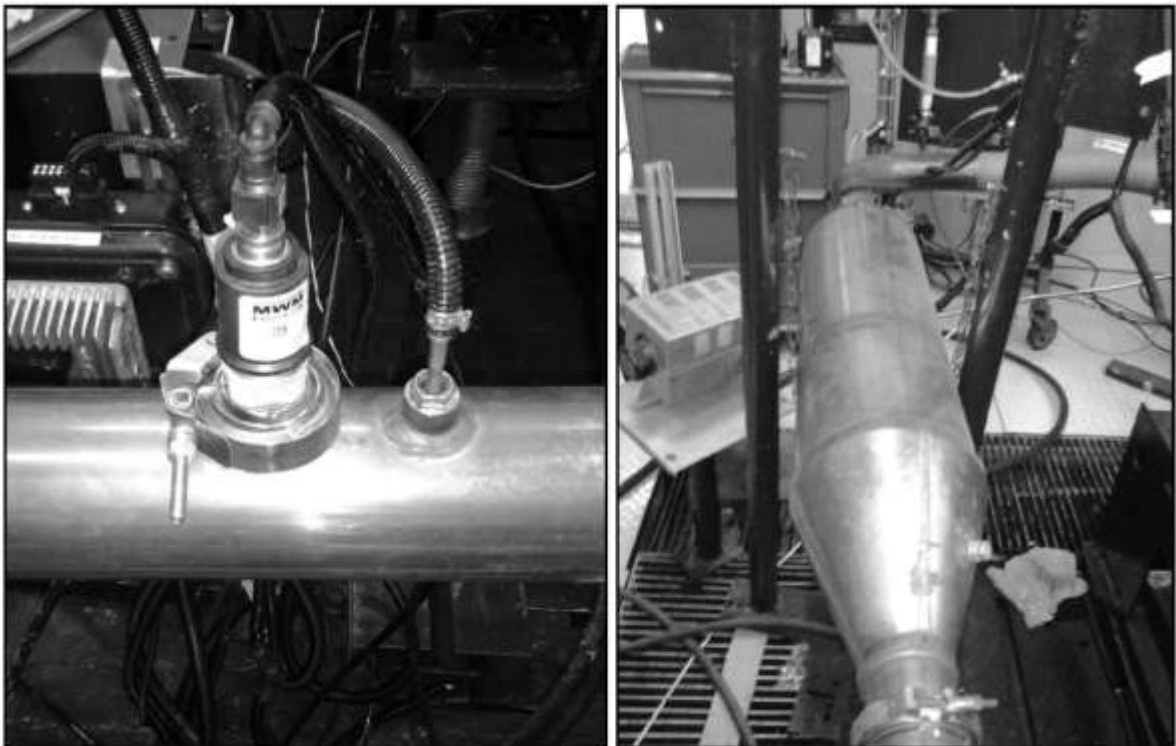


Figura 15 - Injetor de Arla 32 (esquerda) e o catalisador redutor seletivo (SCR) (direita).

3.1.2. Ciclo Estacionário (ESC)

Neste ciclo avaliou-se a eficiência do sistema SCR na emissão de HPAs e Nitro-HPAs associados ao MP. Para a realização dos ensaios com um motor a definição de parâmetros de rodagem é necessária para gerar resultados representativos. A amostragem ocorreu com a utilização do Ciclo ESC (Ciclo de Regime Constante), que consiste em 13 modos de rotação e torque. Em cada modo o motor é estabilizado em uma determinada condição e a amostragem é

realizada por alguns segundos. As especificações deste ciclo são previstas na Diretiva 1999/96/EC do Parlamento Europeu e na ABNT NBR 15634, tradução da diretiva europeia.

As emissões gasosas do motor nesse tipo de operação são determinadas em cada um dos 13 modos estacionários de um ciclo. Em cada modo também são mensurados o fluxo de exaustão e a potência, que são posteriormente utilizados como parâmetros de ponderação para a conversão dos resultados em massa por trabalho realizado pelo motor durante o ciclo, g kWh⁻¹. No caso do material particulado, a amostra retirada do escapamento foi diluída com ar.

As velocidades do motor nesse ciclo são definidas como se segue:

- A alta velocidade n_{hi} deve ser determinada calculando 70% da potência líquida máxima declarada $P(n)$;
- A baixa velocidade n_{lo} deve ser determinada calculando 50% da potência líquida máxima declarada $P(n)$;
- As velocidades A, B e C devem ser calculadas como segue:

$$\text{Velocidade A} = n_{lo} + 25\% (n_{hi} - n_{lo});$$

$$\text{Velocidade B} = n_{lo} + 50\% (n_{hi} - n_{lo});$$

$$\text{Velocidade C} = n_{lo} + 75\% (n_{hi} - n_{lo}).$$

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.

Embora este ciclo não seja representativo das condições reais de funcionamento do motor (usualmente operado em condições dinâmicas), permite boa reprodutibilidade de ensaio em relação ao ciclo transiente, possibilitando uma análise comparativa entre os testes. Além disso, para as emissões gasosas o ensaio permite monitorar a concentração dos poluentes em cada estágio de operação.

O ciclo de 13 pontos deve ser realizado seguindo as especificações da velocidade, carga, fator de ponderação e tempo para cada ciclo, conforme o Quadro 4.

Modo	Velocidade	Porcentagem de Carga	Fator de Ponderação	Tempo de Duração (min.)
1	parado	-	0,15	4
2	A	100	0,08	2
3	B	50	0,10	2
4	B	75	0,10	2
5	A	50	0,05	2
6	A	75	0,05	2
7	A	25	0,05	2
8	B	100	0,09	2
9	B	25	0,10	2
10	C	100	0,08	2
11	C	25	0,05	2
12	C	75	0,05	2
13	C	50	0,05	2

Quadro 4- Especificações de modo, velocidade, carga, ponderação e tempo do ciclo ESC.
Fonte: PARLAMENTO EUROPEU, 1999.

3.1.3. Sistema de Diluição

Após o sistema SCR, a emissão do motor gerada durante o ensaio, foi dividida em duas alíquotas. Uma delas seguiu para a exaustão da bancada e a outra foi captada por um diluidor (AVL modelo Smart Sampler SPC 472), o qual teve o objetivo de reduzir a temperatura e a concentração dos gases e MP para não saturar ou danificar o filtro de coleta. A diluição com o ar deve ser definida de forma que a temperatura do gás de exaustão diluído não exceda 325 K (52 °C). A razão de diluição não deve ser menor que $\frac{1}{4}$.

É importante salientar que a diluição não ocorre a uma taxa constante, sendo calculada e aplicada automaticamente de acordo com a quantidade de emissões em cada modo do ciclo ESC. O ar utilizado para a diluição é captado, filtrado e resfriado antes de entrar no sistema de coleta. A Figura 16 apresenta o sistema de diluição dos gases de escape acoplado ao escapamento do motor.

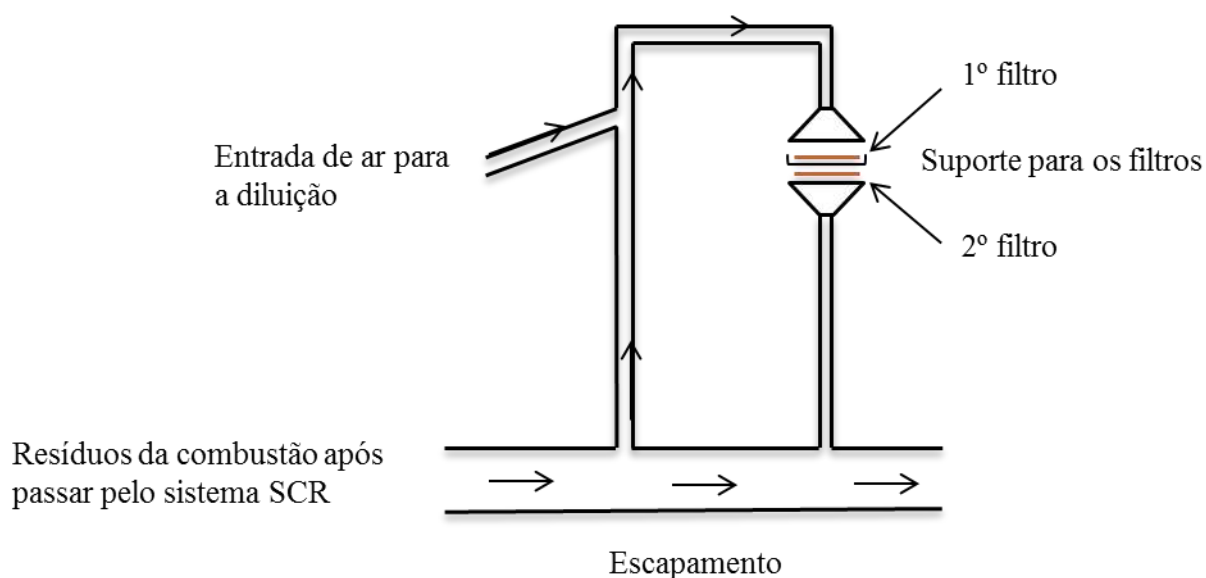
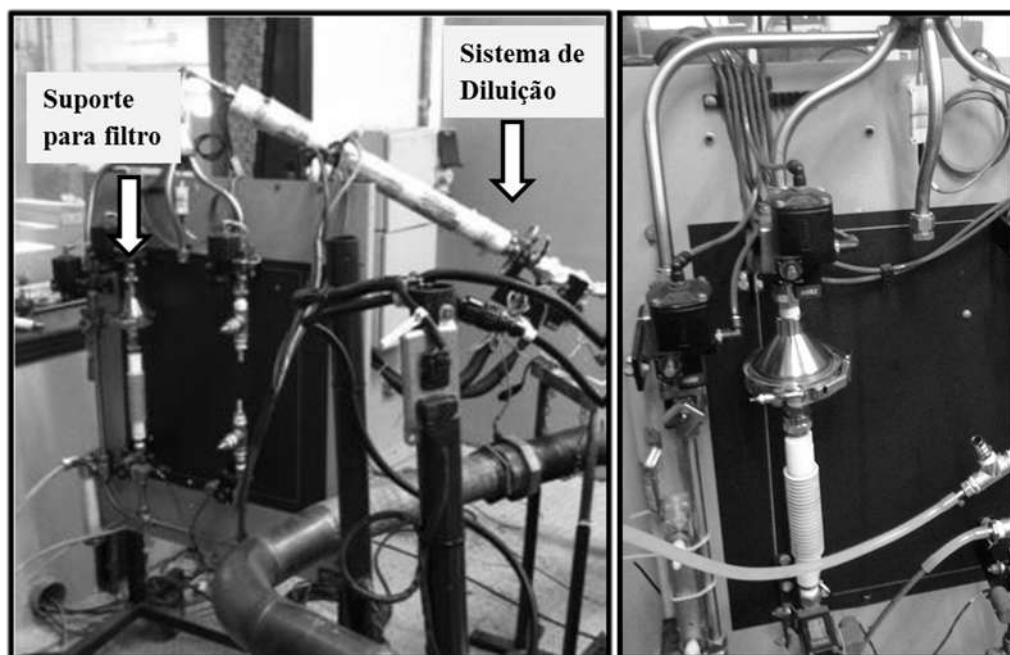


Figura 16 – À esquerda, o sistema de diluição dos gases de escape da bancada de ensaios em motores. À direita, suporte para os filtros de amostragem. À baixo, esquema do sistema de diluição.

3.2. COMBUSTÍVEIS

Para a realização dos ensaios foram utilizadas duas misturas diesel/biodiesel como combustível: diesel S10 nas proporções B5 e B20. Tanto as misturas quanto o biodiesel utilizados na pesquisa foram caracterizados através dos ensaios ASTM e NBR, a fim de determinar parâmetros de qualidade.

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – Lacaut, localizado na Universidade Federal do Paraná. As amostras de combustíveis foram coletadas, antes da realização dos ensaios diretamente do tanque de mistura, em garrafas de vidro âmbar, identificadas, protegidas da luz e imediatamente encaminhada para análise. Antes de cada ensaio na bancada, o motor funcionou por 20 minutos com o combustível do teste para que fossem descartadas possíveis interferências do combustível anterior. A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização dos combustíveis utilizados na pesquisa.

Tabela 2 - Resultados da caracterização dos combustíveis B5 e B20 utilizados nos ensaios.

Parâmetros	B5	B20	Método de Ensaio
Ponto de Fulgor (°C)	68,5	70,5	ASTM D03
Enxofre Total (mg kg ⁻¹)	1	6	ASTM D5453
Massa específica (kg m ⁻³)	841,6	848,1	ASTM D4052
Cor	Amarelo	Amarelo	VISUAL
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ABNT NBR 14954
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	3,00	3,15	ASTM D445
Número de Cetano	53,1	51,0	ASTM D6890

3.3. VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS

Todos os ensaios realizados no dinamômetro de motores foram realizados pelo Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) dos Institutos Lactec, Curitiba-PR. Seguindo as normativas da ABNT NBR 15634 e da Diretiva 1999/96/EC do Parlamento Europeu, os equipamentos de monitoramento do motor e o dinamômetro foram calibrados e a instalação do motor, assim como a calibração do sistema SCR, foi realizada com apoio da equipe técnica do fabricante do motor.

Para a validação do ensaio, ainda seguindo as normativas citadas acima, foram monitorados: a temperatura do ar de admissão do motor, lubrificantes, temperatura do combustível, sistema de diluição, parâmetros do ciclo ESC (velocidade, carga, tempo, etc...), potência, entre outros parâmetros. Quando reprovado, o ensaio era descartado. Ao mínimo foram realizados três ensaios para cada condição de amostragem, requisito mínimo por norma para apresentação dos resultados.

Além disso, como um sistema de controle da pesquisa, foram monitoradas as concentrações de NO_x e NH_3 , utilizando um analisador de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) multicomponentes que mede vários componentes gasosos pré-calibrados em sincronia de tempo. O modelo de FTIR usado foi AVL SESAM i60 FT. Assim foi possível garantir que a solução de ureia (33% de ureia em água desmineralizada) foi injetada (aumento da concentração de NH_3) e que o sistema de pós-tratamento realmente funcionou durante o ensaio (diminuição considerável de NO_x). Alguns ensaios foram descartados, porque não houve o aumento de amônia e nem a redução da emissão de NO_x , apesar do sistema SCR estar ligado.

3.4. AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE HPAs E NITRO-HPAs ASSOCIADOS NO MP TOTAL

3.4.1. Amostragem do MP total

Para a coleta do material particulado total foi utilizado um amostrador da marca AVL acoplado ao sistema de diluição da bancada, composto por um suporte de 70 mm de diâmetro. Esse amostrador possui um controle de fluxo parcial de alta precisão para a medição gravimétrica de partículas para fins de certificação de motores, pesquisa, desenvolvimento e aplicações de combustíveis e lubrificantes. O equipamento de coleta suporta 2 filtros em sequência para maior retenção do material particulado.

Em cada ensaio, foram utilizados dois filtros Pallflex® T60A20 fiberfilm™ de 70 mm de diâmetro cada. Esses filtros são de fibra de vidro revestidos com Teflon e resistem a uma temperatura de 315 °C e altas pressões. A retenção típica de aerossóis é de 94%, seguindo a norma ASTM D2986-95A. Esse tipo de filtro foi selecionado devido a sua maior resistência à temperatura e pressão, compatível com o sistema de amostragem utilizado na banca de

motores. Os possíveis contaminantes e interferentes foram avaliados e quantificados através de um branco experimental e deduzidos na quantificação do analitos.

3.4.2. Extração

A utilização de altas temperaturas e pressões pode aumentar a eficiência de extração em relação aos outros métodos encontrados na literatura, como a extração utilizando banho ultrassônico. Os métodos que utilizam esses parâmetros são caracterizados pela pressurização do solvente durante a extração. Um equipamento muito utilizado devido às condições de controle que oferece é o ASE (*Accelerated Solvent Extractor*) da Thermo Scientific - Dionex (TURRIO-BALDASSARI *et al.*, 2003).

Esse equipamento acelera o processo de extração tradicional, usando solvente a temperaturas e pressões elevadas. A pressão é mantida no compartimento de extração para manter o solvente, mesmo aquecido, no estado líquido.

Neste método são utilizados menores quantidades de solvente que os métodos tradicionais, como o de fluxo de solvente utilizando vidraria soxhlet. Neste trabalho a extração dos filtros foi realizada com um extrator acelerado por solvente (ASE modelo 150 Thermo Scientific - Dionex), cujo esquema está descrito na Figura 17.

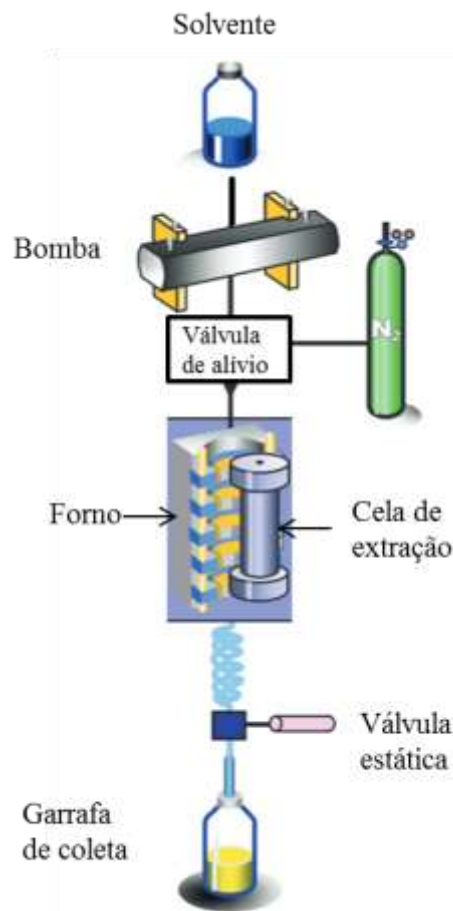


Figura 17 - Esquema de funcionamento do extrator ASE 150.
 Fonte: THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2015 (modificado).

As amostras foram extraídas usando diclorometano e metanol na razão 4:1 como solvente, com pressão de 1.500 psi, temperatura de 120 °C, em 3 ciclos estáticos de extração com duração de 5 minutos cada.

O extrato obtido foi concentrado até próximo a secura por meio da evaporação do solvente com um leve fluxo de nitrogênio, procedimento realizado em capela, com temperatura da sala controlada por um condicionador de ar. Em seguida, a amostra foi recuperada com 1,0 ml de diclorometano. Esse procedimento foi otimizado através da extração de padrões de recuperação em diferentes temperaturas (100, 120, 150 e 180°C) e diferentes quantidades de ciclos de extração (1, 2 e 3 ciclos), tendo como base o procedimento de operação padrão EPA California no *Standard Operation Procedure* (SOP) n° 144 de 2006 (sobre a determinação de HPAs em material particulado usando cromatografia a gás com espectrometria de massa). A Figura 18 apresenta os filtros, amostrado e branco, a cela de extração e como foi realizado o processo de evaporação do solvente.

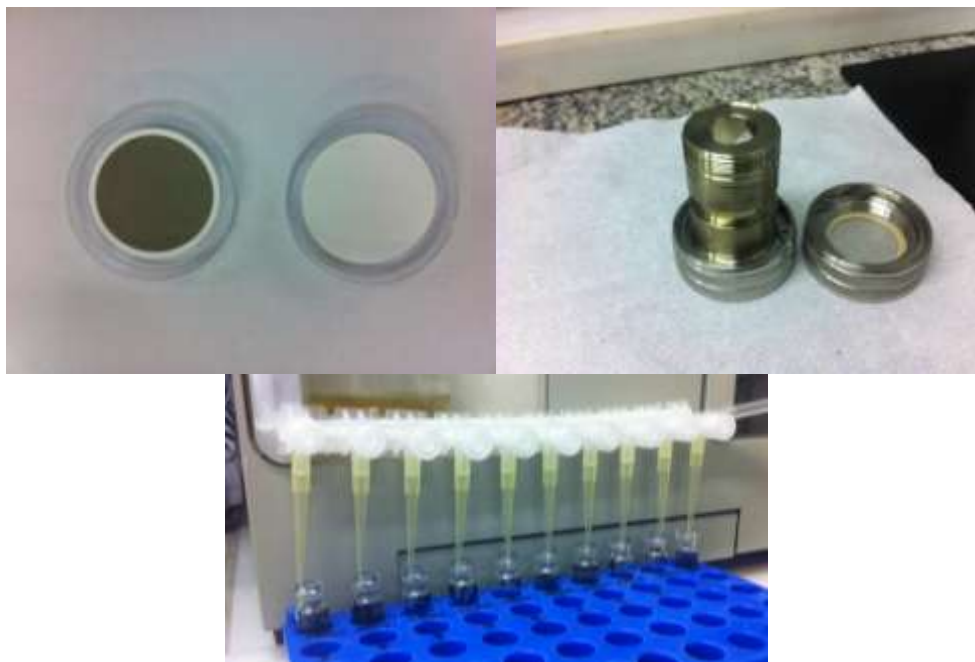


Figura 18 - Filtro amostrado e filtro branco armazenados em placa de Petri (Esquerda). Cella de extração de 10 ml com filtro (Direita). Processo de evaporação do solvente com fluxo de nitrogênio em capela (Abaixo).

Para testar a acurácia e precisão do método utilizou-se o material de referência SRM 1650b da NIST (*National Institute Standards and Technology*, em português, Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia). Esse material é representativo da emissão de material particulado de diesel e possui concentrações certificadas (valor muito próximo do real – apresentando a incerteza combinada e rastreabilidade) e de referência (melhor estimativa do valor real) de HPAs e Nitro-HPAs.

Três alíquotas (de aproximadamente 50 mg cada) do SRM 1650b foram inseridas em 3 células de extração de 10 ml, juntamente com os padrão de recuperação e extraídas nas mesmas condições das amostras. A massa de material de referência foi definida a partir do cálculo da concentração estimada após a extração e recuperação com solvente. Suportando esse valor, o certificado fornecido pela NIST recomenda que a amostra mínima seja 50 mg. A verificação da massa do SRM de cada alíquota foi realizada utilizando uma balança de ultra precisão da marca Sartorius (Goettingen, Alemanha). Todo o procedimento de extração do material de referência foi realizado 2 vezes em sequência sendo analisadas separadamente. A USEPA (1999) utiliza como critério para validação recuperações do material de referência de diesel entre 60% e 120%.

A verificação da eficiência de extração foi testada utilizando como padrão de recuperação os compostos deuterados Naftaleno D8 e Benzo[a]antraceno D12, representando

as faixas de massa dos analitos alvo. O resultado da eficiência de extração é expresso em % e foi calculado conforme a equação a seguir:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_a - C_b}{C_t} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde:

Ca: concentração determinada na amostra adicionada;

Cb: concentração determinada na amostra não adicionada (branco);

Ct: concentração teórica adicionada.

3.4.3. Análise de HPAs e Nitro-HPAs

As análises dos padrões e amostras preparados em diclorometano foram realizadas em triplicata, utilizando um cromatógrafo a gás Clarus SQ 8 T da marca Perkin Elmer acoplada à um espectrometro de massas (Turbomass, Perkin Elmer). A coluna capilar utilizada foi de sílica fundida da marca Sigma Aldrich com a referência 5-MS (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) fase 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano. O gás de arraste utilizado foi Hélio a um vazão constante de 1,0 ml min⁻¹ e um pulso de pressão de 25 psi com duração de 0,50 min. O volume injetado foi de 1,5 µl no modo *splitless*. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 1 minuto a 40 °C, aquecido na taxa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C e mantido por 5 min, aquecido na sequência a uma taxa de 6 °C min⁻¹ até 240 °C e mantido por 10 minutos e, para finalizar, aquecido na sequência até 300 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ e mantido por 5 minutos. As temperaturas do injetor, da interface da CG-EMe da fonte (detector) foram mantidas em 300, 270 e 260 °C, respectivamente.

No espectrômetro de massas a corrente de emissão foi definida em 350 µA, a energia de impactação eletrônica em 70 eV (nominal) e a análise ocorreu no modo de detecção de um único íon (SIM). Tanto as condições do cromatógrafo quanto do detector foram baseadas no SOP n° 144 da USEPA California e foram adaptadas para melhor separação e quantificados dos analitos. Primeiramente, foram realizados ajustes para a obtenção de um curva de temperatura utilizada no cromatógrafo a fim de obter melhores separações dos analitos. Em seguida foram revistas as condições de injeção da amostra e temperatura da fonte e do detector do espectrômetro de massa.

A Figura 19 apresenta, como exemplo, o cromatograma no modo *Scan* dos HPAs em uma concentração de 400 ng ml^{-1} e o espectrograma retirado para o Benzo[a]antraceno.

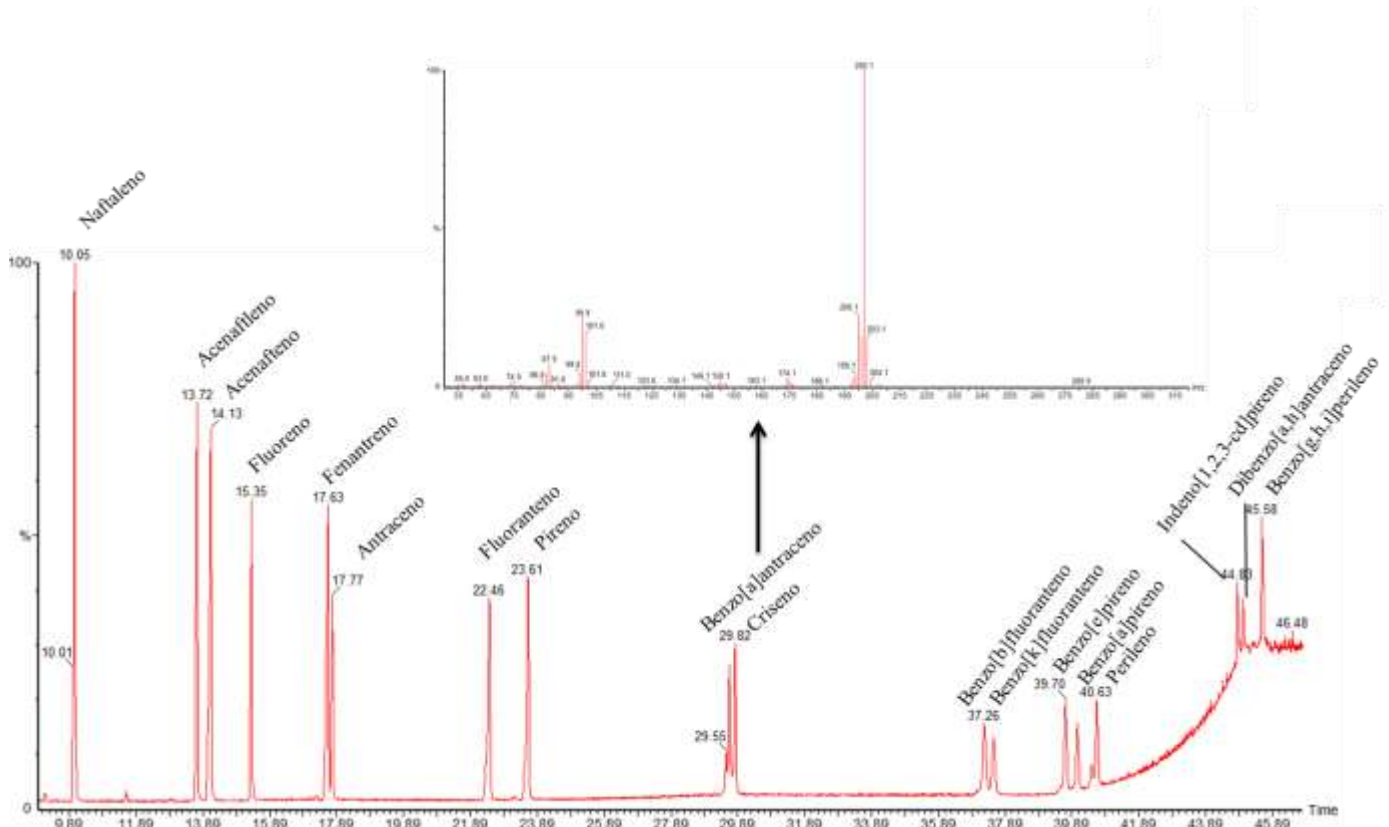


Figura 19 - Cromatograma no modo *Scan* do padrão de HPAs na concentração de 400 ng ml^{-1} e espectrograma do Benzo[a]antraceno.

Foram utilizados padrões internos deuterados (Acenateno D10, Fenantreno D10 e Perileno D12) para a realização da quantificação dos HPAs, Nitro-HPAs e dos padrões de recuperação. Esses padrões internos foram utilizados com o objetivo de minimizar os efeitos das variações inerentes ao equipamento e metodologia de análise. São colocados junto com os padrões e amostras, sempre na mesma concentração, antes da análise. A curva analítica foi construída a partir de padrões de alta pureza e sua linearidade testada através do cálculo do coeficiente de determinação (R^2). A linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em uma faixa de específica de concentração. Valores de R^2 maiores que 0,99 indicam boa linearidade no intervalo de concentração, ou seja, proporcionalidade direta entre o sinal e a concentração.

Solventes de nível baixo nível de resíduos foram utilizados na análise. A identificação dos compostos foi realizada utilizando padrões e comparações com a biblioteca da NIST “MS

search 2.0". Também foram analisados filtros não amostrados (branco) a fim de detectar possíveis contaminantes no processo de armazenamento.

A Tabela 3 indica quais analitos e padrões foram considerados na análise. Entre os analitos estão contemplados os 16 HPAs de interesse prioritário definidos pela EPA Estados Unidos. Na tabela também estão apresentados os íons primários e secundários utilizados para o monitoramento das massas durante a análise.

Tabela 3 - HPAs, Nitro-HPAs e padrões utilizados para análise, calibração e recuperação, utilizados na análise do MP.

Ordem de eluição	Substância (função)	Íon Primário	Íons Secundários
1	Naftaleno D8 (padrão de rec.)	136	135
2	Naftaleno	128	127
3	Acenaftileno	152	151
4	Acenafteno D10 (padrão interno)	164	163
5	Acenafteno	153	154, 152
6	Fluoreno	166	165
7	1-Nitronaftaleno	127	115,173
8	Fenantreno D10 (padrão interno)	188	189
9	Fenantreno	178	177, 176
10	Antraceno	178	177, 176
11	Fluoranteno	202	201, 200
12	2-Nitrofluoreno	165	211
13	Pireno	202	201
14	Benzo[a]antraceno	228	229
15	Benzo[a]antraceno D12 (padrão de rec.)	240	241
16	Criseno	228	226, 229
17	3-Nitrofluoranteno	247	200, 201, 189
18	1-Nitropireno	201	247, 100, 200
19	Benzo[b]fluoranteno	252	250, 253
20	Benzo[k]fluoranteno	252	250, 253
21	7-Nitrobenz(a)antraceno	215	271, 226, 113
22	Benzo[e]pireno	252	250, 253
23	Benzo[a]pireno	252	250, 253
24	Perileno D12 (padrão interno)	264	265
25	Perileno	252	250, 253
26	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	277
27	Dibenzo[a,h]antraceno	278	276
28	Benzo[g,h,i]perileno	276	277

A preparação das amostras e dos padrões foi realizada em balanças analíticas calibradas e verificadas, com temperatura ambiente de 20 °C. A balança utilizada para a preparação dos padrões teve uma correção de 0,054 mg (massa padrão de 0,2 g) e as concentrações dos padrões tiveram uma incerteza combinada variando entre 0,00019 e 0,00021 $\mu\text{g ml}^{-1}$. A balança utilizada para a preparação das amostras teve um correção de 0,09 mg (massa padrão de 50 g) e uma incerteza variando entre 0,067 a 0,165 $\mu\text{g ml}^{-1}$. As incertezas dos equipamentos foram retiradas dos certificados de calibração de cada balança.

No processo de análise, não foi necessária a utilização de um processo de *clean-up* das amostras já que a extração foi realizada no extrator ASE, o que ajuda na redução de interferentes. Além disso, a análise foi realizada no modo *Single Ion Mode* (SIM). Esse modo de análise do espectrômetro de massa realiza o monitoramento de apenas um íon ou massa durante um determinado intervalo de tempo. O espectrômetro utilizado na análise possibilita a realização de uma varredura das massas (modo *Scan*), sendo possível identificar possíveis interferentes. Também foram analisados todos os solventes utilizados a fim de determinar contaminantes.

Toda a vidraria utilizada na preparação dos padrões e amostras e as celas do equipamentos ASE, seguiram um rigoroso processo de limpeza. Na primeira etapa, foi utilizado para lavagem o detergente Extran® alcalino e água corrente. Após enxaguar inúmeras vezes para retirada do detergente a vidraria e as celas foram secas naturalmente em um recipiente com apenas uma pequena abertura para evitar que a sujeira do ar se depositasse. Em seguida, foram limpos utilizando três solventes na seguinte ordem: metanol, acetona e diclorometano. Em seguida a vidraria e as celas foram colocadas em uma mufla a 250 °C e 400 °C, respectivamente, por pelo menos 2 horas. Ao final do processo a vidraria foi fechada com papel alumínio e a celas fechadas.

3.5. CONVERSÃO DE UNIDADE

Pelas normas do ciclo ESC (ABNT NBR 15634) as emissões resultantes de ensaios de motores em dinamômetros devem ser expressas em massa por trabalho efetuado no ciclo. Outras apresentações também podem ser realizadas como massa por km ou massa por consumo de combustível, entretanto a utilização da referida norma padroniza as emissões em uma unidade comum, facilitando a comparação dos resultados. A conversão das concentrações de

HPAs e Nitro-HPAs resultantes na análise do MP total seguem os mesmos princípios dos cálculos para a emissão do próprio particulado.

Primeiramente é calculada a massa de HPAs e Nitro-HPAs por ensaio da seguinte forma (ex. naftaleno):

$$Naft(g/ensaio) = \frac{Mnaft \times Gedfw}{Msam \times 1000} \quad (4)$$

Onde:

Mnaft: massa de naftaleno coletado durante o ensaio, mg;

Gedfw: Fluxo de massa equivalente do gás de escapamento diluído em base úmida, kg/h;

Msam: massa do gás de escapamento diluído tomado no túnel de diluição para coleta do material particulado, kg;

A massa de naftaleno e dos outros analitos é o resultado da concentração obtida da análise cromatográfica, em $mg\ ml^{-1}$, multiplicado pelo volume de solvente (ml) utilizado para recuperação da amostra após o processo de concentração com o fluxo de nitrogênio. Os outros elementos do cálculo são obtidos pela bancada de motores. É possível calcular a concentração de fundo desses poluentes, ou seja, a concentração de HPAs e Nitro-HPAs proveniente do material particulado do ar de diluição. Entretanto, como o ar de diluição passa por um processo de filtragem, é possível garantir a mínima influência nos resultados finais. Para finalizar a conversão e obter o resultado em $g\ kWh^{-1}$, é realizada a divisão da massa do analito (g/ensaio) pela potência ponderada durante o ciclo (kW), denominado na norma por Wact. Os resultados nesse trabalho estão expressos em $\mu g\ kWh^{-1}$.

3.6. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO

O limite de detecção (L.D.) corresponde ao valor de concentração em que é possível distinguir com uma dada confiança (normalmente 95%), o sinal do branco da amostra e indicar se o analito em questão está ausente ou presente em um procedimento analítico. Já o limite de quantificação (L.Q.) corresponde ao intervalo em que o coeficiente de variação do sinal e o erro relativo apresentam valores em que é possível realizar uma avaliação quantitativa. Deste modo,

na prática usa-se o L.Q. como o início da zona em que se reportam valores numéricos (IUPAC, 2014; IPAC, 2015).

O valor do L.D. situa-se acima do sinal médio do branco (x_0), a cerca de 3 vezes o desvio-padrão do branco ($L.D. = x_0 + 3,3 s_0$), enquanto o L.Q. situa-se a 10 vezes o referido desvio-padrão ($L.Q. = x_0 + 10 s_0$). Essas considerações são válidas quando existe um número razoável de análises. Dessa forma, neste trabalho foram realizados pelo menos 8 filtros brancos para a determinação dos limites (IUPAC, 2014).

Existem vários métodos para se avaliar os limites de um procedimento analítico. O método utilizado nesta pesquisa utiliza valores experimentais da razão do sinal/ruído de filtros brancos e o coeficiente angular da curva analítica. Esse método de cálculo foi escolhido por utilizar dados experimentais considerando a variação de concentração dos filtros brancos e o coeficiente angular da curva analítica. Esse conjunto de fatores faz com que os limites apresentem valores coerentes com a análise. Cálculos teóricos dos limites podem levar a valores incoerentes e interpretação errada dependendo da quantidade de brancos analisados e de sua variância. Os limites foram calculados da seguinte forma:

$$L. D. = \frac{y_0 + 3,3 \cdot s_0}{\alpha} \quad (5)$$

$$L. Q. = \frac{y_0 + 10 \cdot s_0}{\alpha} \quad (6)$$

Onde:

y_0 : concentração do analito presente no branco

S_0 : desvio padrão amostral das concentrações presentes no branco

α : coeficiente angular da curva analítica do analito

Nos cálculos não foram considerados os valores zeros, ou seja, não foram consideradas as análises em que não foi detectado um valor de concentração. Nos casos em que não houve concentração em nenhum dos brancos ou sua quantificação não foi possível, o valor atribuído como limite de quantificação e detecção foi o menor valor da curva analítica que possui a relação sinal/ruído maior que 10 (IPAC, 2015).

3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a análise dos resultados de HPAs e Nitro-HPAs foi aplicado o método da análise de variância. Para isso foi necessário categorizar essas populações utilizando um critério, ou seja, analisar uma única característica das populações. Esta característica é chamada de tratamento ou fator. Além disso, foram calculadas as médias e os desvios padrão. A análise de variância consiste em um método para testar a igualdade de três ou mais médias populacionais, baseado na análise das variâncias amostrais. O que leva a criação das seguintes hipóteses (COSTA NETO, 2002):

- H_0 : não existe diferença entre as médias ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_i$);
- H_1 : pelo menos uma das médias é diferente.

A utilização da análise de variância supõe que três ou mais amostras provêm de populações com a mesma média, para isso essas populações devem possuir distribuições normais, ter a mesma variância e serem amostras aleatórias e mutuamente independentes. Apesar dessas suposições, a análise de variância é um método robusto o suficiente podendo ser aplicado mesmo para populações com pequenas diferenças nas variâncias (COSTA NETO, 2002).

Assim, se a variável estudada possui distribuição normal ou aproximadamente normal, aplica-se o teste F para comparar mais de duas médias. Esse teste considera o acaso como uma explicação da variação dos resultados, já que dados da mesma população podem variar. Desta forma, é possível estabelecer se existe ao menos uma média estatisticamente diferente das demais. No entanto, esse tipo de análise não permite detectar quais médias diferem estatisticamente entre si (COSTA NETO, 2002; OLIVEIRA, 2008).

Para testar os requisitos para o cálculo das médias, desvios e da análise de variância foram utilizados o teste de Bartlett para homogeneidade das variâncias e o teste de aderência para testar a distribuição normal. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software R (R core team Viena, Áustria).

3.8. ANÁLISE DA TOXICIDADE EQUIVALENTE TOTAL (TET)

O Fator de Toxicidade Equivalente (*Toxicity Equivalency Factor* – TEF) é uma metodologia desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para avaliar a toxicidade e o risco de câncer de uma mistura de substâncias químicas que possuem estruturas e mecanismos de ação semelhantes. Assim o TEF é uma estimativa da toxicidade relativa de uma mistura de compostos utilizando uma substância de referência (ESTADO DE WASHINGTON, 2015).

Normalmente essa metodologia é utilizada para as misturas de dioxinas/furanos, HPAs cancerígenos e PCBs (bifenilas policloradas) sendo o valor do TEF adimensional. Para os HPAs, a princípio, foram definidos valores de TEF apenas para os compostos cancerígenos sendo aplicada pela EPA Estados Unidos para contaminação do solo, ar e alimento. Em 1992, Nisbet & Lagoy (1992), propuseram valores de TEF para os outros HPAs. A Tabela 4 apresenta os fatores de toxicidade equivalente propostos pela EPA Estados Unidos e por Nisbet e Lagoy em 1992. Além disso, apresenta uma perspectiva de quais HPAs são mais carcinogênicos.

Tabela 4 – Fatores de Toxicidade Equivalente para uma mistura de HPAs.

Composto	TEF
Benzo[a]pireno [*]	1
Benzo[a]antraceno [*]	0,1
Benzo[b]fluoranteno [*]	0,1
Benzo[k]fluoranteno [*]	0,1
Dibenzo[a,h]Antraceno [*]	0,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno [*]	0,1
Antraceno	0,01
Benzo[g,h,i]perileno	0,01
Criseno [*]	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
Naftaleno	0,001
Fenantreno	0,001
Perileno	0,001

*TEF EPA / Fonte: NISBET & LAGOY, 1992; ESTADO DE WASHINGTON, 2015.

Para o cálculo da toxicidade equivalente total, no caso dos HPAs, é utilizado o Benzo[a]pireno como a substância de referência, escolhido por ser o mais perigoso a saúde humana entre esses compostos. Como resultado, essa metodologia fornece a toxicidade equivalente total, na qual a concentração dos HPAs estudados são ponderados pelo TEF e somados, apresentando a emissão de todos os HPAs como um concentração equivalente de Benzo[a]pireno. O cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\textit{Toxicidade Equivalente Total (TET)} = \sum_i C_i \times \textit{TEF}_i \quad (7)$$

onde:

TET: Toxicidade Equivalente Total;

C_n : Concentração individual do HPA na mistura;

\textit{TEF}_n : Fator de toxicidade equivalente do HPA associado a sua respectiva mistura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CURVAS ANALÍTICAS E LINEARIEDADE

Para a quantificação das amostras e do material de referência foram construídas curvas analíticas para cada um dos HPAs, Nitro-HPAs, e padrões de recuperação (apresentados na seção anterior, Tabela 3). Foram utilizados três padrões internos para garantir que as variações entre as análises fossem minimizadas. Foram preparados padrões de HPAs e Nitro-HPAs com concentrações variando entre $0,3 \text{ ng ml}^{-1}$ e 400 ng ml^{-1} . Essas concentrações foram definidas através da análise preliminar de algumas amostras.

Os coeficientes de determinação (R^2) das curvas analíticas obtidas a partir da inserção gráfica dos sinais analíticos dos padrões variaram entre 0,991 e 0,999, apresentando uma forte tendência linear para o intervalo de concentração escolhido. Portanto, não foi necessária a aplicação de outros tipos de curva, como a quadrática. Os parâmetros das curvas analíticas utilizadas neste estudo estão detalhados no Apêndice A.

Também foi realizado o monitoramento da curva analítica através de padrões de verificação (6, 20, 100 e 150 ppb) analisados a cada 10 amostras. A variação máxima obtida pela análise desses padrões foi de 18 ppb, detectada na análise do padrão de 150 ppb.

4.2. RESULTADOS PARA OS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

A Tabela 5 apresenta os valores calculados para os limites de detecção e quantificação para os HPAs. Não foi possível apresentar os limites na mesma unidade da emissão ($\mu\text{g kWh}^{-1}$), já que a conversão depende dos parâmetros do motor, como potência e massa dos gases de exaustão.

Tabela 5 - Limites de detecção e de quantificação para a análise de HPAs (ng ml⁻¹).

HPAs (ng ml⁻¹)	L.D.	L.Q.
Naftaleno	0,24	0,36
Acenaftileno	0,58	0,79
Acenafteno	1,11	1,56
Fluoreno	11,6	15,9
Fenantreno	6,37	13,24
Antraceno	1,94	3,14
Fluoranteno	1,01	1,37
Pireno	2,74	5,00
Benzo[a]antraceno	1,29	1,96
Criseno*	1,13	1,13
Benzo[b]fluoranteno	2,09	2,51
Benzo[k]fluoranteno*	5,61	5,61
Benzo[e]pireno*	5,61	5,61
Benzo[a]pireno*	3,36	3,36
Perileno	2,23	2,74
Indeno[1,2,3-cd]pireno	13,1	13,9
Dibenzo[a,h]antraceno	27,6	29,2
Benzo[g,h,i]perileno	2,89	3,36

*Menores concentrações da curva analítica em que o sinal/ruído foi de no mínimo 10.

Para os compostos Criseno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[e]pireno e Benzo[a]pireno não foi possível calcular os limites, já que as concentrações dos brancos ficaram abaixo do menor padrão da curva analítica, sendo sua quantificação prejudicada. Dessa forma, os limites foram definidos como a menor concentração da curva analítica, considerando que a relação sinal/ruído possuía um valor maior que 10. A mesma consideração foi aplicada para os Nitro-HPAs. A Tabela 6 apresenta os limites para os Nitro-HPAs.

Tabela 6 - Limite de detecção e quantificação para a análise de Nitro-HPAs (ng ml⁻¹).

Nitro-HPAs (ng ml⁻¹)	L.Q.
1-Nitronaftaleno	3,44
2-Nitrofluoreno	10,16
3-Nitrofluoranteno	5,17
1-Nitropireno	5,33
7-Nitrobenz[a]antraceno	10,01

Nota: menores concentrações da curva analítica em que o sinal/ruído foi de no mínimo 10.

4.3. RECUPERAÇÃO

Para a estimativa da recuperação dos analitos estudados foram utilizados dois padrões deuterados (Naftalento D8 e Benzo[a]antraceno D12) em uma concentração média de 100 ppb. Esse procedimento consiste em adicionar uma concentração determinada de padrão (spike) nas amostras, antes da extração. Vale ressaltar, que esse método fornece uma estimativa de recuperação, já que os analitos adicionados não estão necessariamente na mesma matriz ou forma que nas amostras.

As recuperações para os HPAs e Nitro-HPAs com massas molares próximas à massa molar do Naftalento D8 (136) não foram calculadas já que todas as amostras analisadas apresentaram sinal analítico abaixo do limite inferior de linearidade (80 ppb). Possíveis perdas podem ocorrer durante o processo de extração e em menor intensidade na evaporação do solvente. Entretanto, deve ser considerado que a distribuição prioritária dos HPAs e Nitro-HPAs com maior volatilidade, ou seja, com menor quantidade de anéis aromáticos, é a fase gasosa, diminuindo sua concentração quando associados ao material particulado (RAVINDRA, 2008). Zielinska *et al.*(2004), Abdallah & Atia (2014) e Zhao *et al.* (2014), indicaram em seus estudos que os compostos com dois anéis aromáticos (naftaleno) estão presentes, na emissão de diesel, majoritariamente na fase gasosa. Já os compostos intermediários, com 3 a 4 anéis, estão distribuídos entre as duas fases, gasosa e particulada. Os HPAs com mais de 5 anéis estão predominantemente associados ao material particulado.

O Benzo[a]antraceno D12, representando a recuperação dos analitos com maior quantidade de anéis aromáticos, apresentou recuperação variando entre 84% e 114 %. As médias, desvios, máximos e mínimos para cada configuração experimental estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Média, desvio padrão, máximo e mínimo das porcentagens de recuperação para o Benzo[a]antraceno D12

	B5 (n=5)	B5+SCR (n=5)	B20 (n=9)	B20+SCR (n=4)
Média (%)	95	89	101	98
Desvio Padrão (%)	14	5,2	9,5	4,0
Máximo (%)	104	96	114	103
Mínimo (%)	72	84	92	95

4.4. MATERIAL DE REFERÊNCIA NIST SRM 1650B

A acurácia e precisão da metodologia, otimizada neste estudo, foi realizada através da análise do material de referência SRM 1650b, representativo da emissão de material particulado proveniente da queima de diesel.

Na avaliação das concentrações determinadas no material de referência considera-se que os HPAs e Nitro-HPAs, incorporados nas partículas no processo de formação, não estão disponíveis para extração no mesmo nível que os s na superfície do MP amostrado. Além disso, a metodologia escolhida para a extração dos filtros, assim como seus parâmetros, podem influenciar de maneira significativa a extração desses tipos de compostos (TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2003b; SCHANTZ *et al.*, 2012).

O principal parâmetro otimizado neste estudo foi a temperatura de extração que, segundo Schantz *et al.* (2012), é o mais importante. Tais autores concluíram que temperaturas mais baixas, próximas a 100 °C, são mais eficientes para a extração dos HPAs e Nitro-HPAs do SRM 1650b, já que condições mais extremas (200 °C) não obtiveram resultados de recuperação satisfatórios. No presente estudo foi utilizada a temperatura de 120 °C para a extração dos filtros e do SRM.

Os analitos que puderam ser validados seguindo o critério da EPA (USEPA, 1999), ou seja, que apresentaram valores de recuperação entre 60% e 120% foram: Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, 1-Nitropireno e 7-Nitro[a]antraceno. Os outros compostos estudados obtiveram recuperações fora dos limites de aceitação.

4.5. EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

A Tabela 8 apresenta as emissões de HPAs associados aoMP proveniente da queima de B5 e B20 em um motor instalado em uma bancada de teste, utilizando o ciclo ESC como parâmetros de operação do dinamômetro. Além disso, apresenta a quantidade de amostras (n) consideradas para cada condição de amostragem.

Tabela 8 - Emissão média de HPAs associados ao MP ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B5 (n=5)		B5+SCR (n=5)		B20 (n=9)		B20+SCR (n=4)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Naftaleno**	0,076*	-	0,036	0,010	<L.Q.		<L.Q.	
Acenaftileno	0,047*	-	<L.Q.		<L.Q.		0,043	0,004
Acenafteno	0,138*	-	0,075	0,014	<L.Q.		<L.Q.	
Fluoreno	0,841	0,045	0,845	0,240	0,759	0,144	0,867	0,060
Fenantreno	0,786	0,072	0,642	0,081	0,669	0,124	0,658	0,076
Antraceno	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Fluoranteno	0,317	0,247	0,319	0,124	0,225	0,128	0,128	0,016
Pireno	0,738	0,559	0,724	0,283	0,587	0,314	0,307	0,043
Benzo[a]antraceno	0,085*	-	0,081	0,011	<L.Q.		<L.Q.	
Criseno**	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Benzo[b]fluoranteno**	0,152	0,021	0,229	0,122	0,128	0,014	0,121	0,014
Benzo[k]fluoranteno**	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Benzo[e]pireno	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Benzo[a]pireno**	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Perileno	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Dibenzo[a,h]antraceno**	<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.		<L.Q.	
Benzo[g,h,i]perileno	0,188	0,012	0,183	0,003	0,176	0,002	<L.Q.	
Total	3,37		3,13		2,54		2,12	
**HPAs carcinogênicos	0,313		0,347		0,128		0,121	
% HPAs carcinogênicos	9,2		11,1		5,0		5,7	

n - número de ensaios validados; D.P. - desvio padrão; <L.Q. – abaixo do limite de quantificação.

*para algumas substâncias houve a quantificação de apenas uma amostra e não foi possível calcular a média e o desvio padrão. O valor apresentado como média representa um valor único.

**HPAs classificados como Grupos 1, 2A e 2B pela IARC.

O teste de aderência, para os resultados, tanto de HPAs quanto de Nitro-HPAs, indicou uma distribuição próxima da normal. Para possibilitar a discussão e a comparação dos resultados com outros estudos, foi escolhido o cálculo da média e do desvio padrão. Adicionalmente, para uma indicação mais fiel dos resultados, também foram indicadas as medianas, máximos e mínimos, apresentados na forma de tabela no Apêndice B

4.5.1. Influência do combustível na emissão total dos HPAs

A adição de 20% de biodiesel de soja ao diesel metropolitano (B20), sem a utilização do sistema SCR, apresentou uma redução na emissão total de HPAs de 24%. Para a emissão

total dos HPAs com potencial carcinogênico (HPAsC), que estão classificados pela IARC nos grupos 2, 2A e 2B, a redução foi maior, 59%.

Corrêa & Arbilla (2006) avaliaram as emissões de HPAs utilizando um motor de 6 cilindros em um modo estacionário de operação do dinamômetro, sem pós-tratamento, usualmente utilizado em ônibus da frota metropolitana do Rio de Janeiro. Os autores observaram uma redução nas emissões de 2,7% para o B2, 6,3% para o B5 e 17% para o B20. Vojtisek-Lom *et al.* (2012) concluíram, após testarem 4 veículos pesados com potência variando entre 90 e 136 kW, sem sistema de pós-tratamento, que a utilização de 30% de biodiesel de colza (B30) reduziu entre 1% e 50% a emissão dos HPAs. Ratcliff *et al.* (2010) encontraram uma redução de 34,5% utilizando 20% de biodiesel de soja e 75% utilizando apenas biodiesel (B100), operando um motor com 298 kW produzido no ano de 2002 em um ciclo estacionário, sem pós-tratamento. Resultado semelhante foi encontrado por Lu *et al.* (2012), que obtiveram reduções nas emissões de HPAs associados ao MP total de 32% a 38%. Neste estudo foi utilizado um motor de 4 cilindros com injeção direta e 88 kW de potência, abastecido com diesel S500 e biodiesel de resíduos de óleo de cozinha operando em um ciclo estacionário.

Outros estudos como os de Lin *et al.* (2006b) e Ballesteros *et al.* (2010) também determinaram o efeito do biodiesel nas emissões totais de HPAs. Entretanto Casal *et al.* (2012) ao estudarem um motor Euro III com 6 cilindros de injeção direta, sem pós-tratamento, observaram que a emissão de HPAs foi significativamente maior quando uma mistura de diesel com 20% de biodiesel de soja foi utilizada.

Turrio-Baldassari *et al.* (2003a) estudaram um motor turbinado EURO II com 158 kW de potência, sem sistema de pós-tratamento, no ciclo ESC. Foi observada uma redução nas emissões totais de HPAs associados ao MP do diesel S300 ($9,67 \mu\text{g kWh}^{-1}$) para uma mistura B20 ($8,42 \mu\text{g kWh}^{-1}$). Souligny *et al.* (2004) obtiveram emissões totais de HPAs de $128,51 \mu\text{g kWh}^{-1}$ e $98,1 \mu\text{g kWh}^{-1}$ utilizando uma mistura de diesel S500 com 5% e outra com 20% de biodiesel, respectivamente. Foi utilizado um motor EURO III com 187 kW de potência operando em um ciclo transiente. Vale ressaltar que os resultados numéricos das emissões devem ser interpretados com cuidado já que os estudos foram realizados com combustíveis, ciclos de operação e motores diferentes podendo ser expressas de inúmeras formas.

Esses resultados podem ser explicados pela diferença no processo de formação de HPAs em um processo de combustão de diferentes tipos de combustíveis. No caso do diesel, segundo Ravindra *et al.* (2008), a formação dos HPAs ocorre a partir de hidrocarbonetos saturados em uma condição de oxigênio deficiente através de dois mecanismos: pirólise e

pirossíntese. Quando a temperatura excede 500 °C, o que ocorre facilmente dentro do cilindro em um motor Diesel, as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono dos hidrocarbonetos leves se quebram formando radicais livres. Esses radicais combinam com o acetileno, que posteriormente se condensa em anéis aromáticos durante a combustão. Além disso, Manahan (1994) afirma que, durante a combustão, ocorre uma prevalência de formação de HPAs quando se utiliza combustível com maior teor de aromáticos, cicloolefinas, olefinas e parafinas, nessa ordem.

Já no caso do biodiesel, como não há compostos orgânicos aromáticos, a formação de HPAs durante a combustão envolve a polimerização térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos, formando ciclohexano (RATCLIFF *et al.*, 2010). São essas estruturas que podem, depois da reação com hidrogênio, formar os HPAs, mas em menor proporção que no caso do diesel. Adicionalmente, por apresentar maior teor de oxigênio, o biodiesel sofre combustão de maneira mais eficiente, reduzindo os HPAs gerados pela combustão incompleta. Portanto, a incorporação de biodiesel na mistura pode levar a uma redução na emissão de HPAs.

4.5.2. Influência do SCR na emissão total dos HPAs

Shah *et al.* (2011) estudaram as emissões dos HPAs na fase gasosa e particulada em uma configuração experimental parecida com o presente estudo. Os pesquisadores utilizaram um motor turbo de 4 cilindros, abastecido com diesel S350, com 85 kW de potência e sistema de pós-tratamento SCR, operando no ciclo ESC. Os filtros foram extraídos com diclorometano com um extrator Soxhlet e os extratos analisados por CG-EM em monitoramento de um único íon. Os resultados obtidos foram 178,6 $\mu\text{g kWh}^{-1}$, 33,3 $\mu\text{g kWh}^{-1}$, e 14 $\mu\text{g kWh}^{-1}$ para os HPAs com baixo, médio e alta massa molar, respectivamente. Esses valores são muito superiores aos resultados obtidos para a emissão total de HPAs apresentados neste estudo, quando o SCR foi utilizado. Entretanto, vale ressaltar, que os resultados obtidos por Shah *et al.* (2011) representam a emissão total dos HPAs, ou seja, fase gasosa e particulada, e que mais de 80% dessa emissão corresponde a fração gasosa.

Seguindo a mesma tendência, as emissões totais de HPAs e HPAsC foram reduzidas em 32% e 65%, respectivamente, quando o B5 foi substituído pelo B20 (ambos com o sistema de pós tratamento ativado). Esses valores confirmam a influência benéfica que a adição de biodiesel possui nesse tipo de emissão, mesmo com a utilização do SCR. Entretanto, considerando apenas o efeito do SCR, não foram observadas reduções expressivas nas

emissões. Comparando o B5 com o B5+SCR, a redução dos HPAs foi de 6,7%; já para os HPAsC foi observado um aumento de 11%. Para o B20+SCR, as reduções foram de 16% para os HPAs e de 5,7% para os HPAsC com relação ao B20.

Esses resultados indicam que a redução dos HPAs ocorre principalmente devido a adição de biodiesel na mistura com diesel e que o sistema SCR é menos efetivo na remoção desse tipo de emissão. Liu *et al.* (2015) observaram uma redução de duas ordens de grandeza na emissão de HPAs associados ao MP quando utilizaram o sistema SCR e maiores reduções (quatro ordens de grandeza) quando utilizaram vários tipos de pós-tratamento em sequência, EGR+DOC+DPF+SCR. Para os ensaios foi utilizado um motor turbo com 283 kW de potência, com *intercooler*, operando em um ciclo estacionário e um transiente.

Kushiwarakura & Sakamoto (2010) também observaram que o sistema SCR reduz as emissões de HPAs ao estudarem um motor modelo 2005 com sistema EGR+SCR e abastecido com diesel S10. Adicionalmente, os HPAs com maior massa molar não foram encontrados ou ficaram abaixo do limite de quantificação, em concordância com os resultados apresentados Tabela 8 (página 78). Os autores não conseguiram identificar como a redução dos HPAs ocorre no sistema SCR, no entanto há indícios que determinados materiais utilizados nos catalisadores podem favorecer a oxidação desses compostos, e que podem existir substâncias reativas aos HPAs que reduzam sua emissão.

4.5.3. Emissões individuais dos HPAs

A Figura 20 apresenta os resultados para as emissões individuais dos HPAs que foram quantificados para cada uma das condições experimentais estudadas. Também são apresentados os desvios entre os ensaios para cada analito e configuração combustível/pós-tratamento.

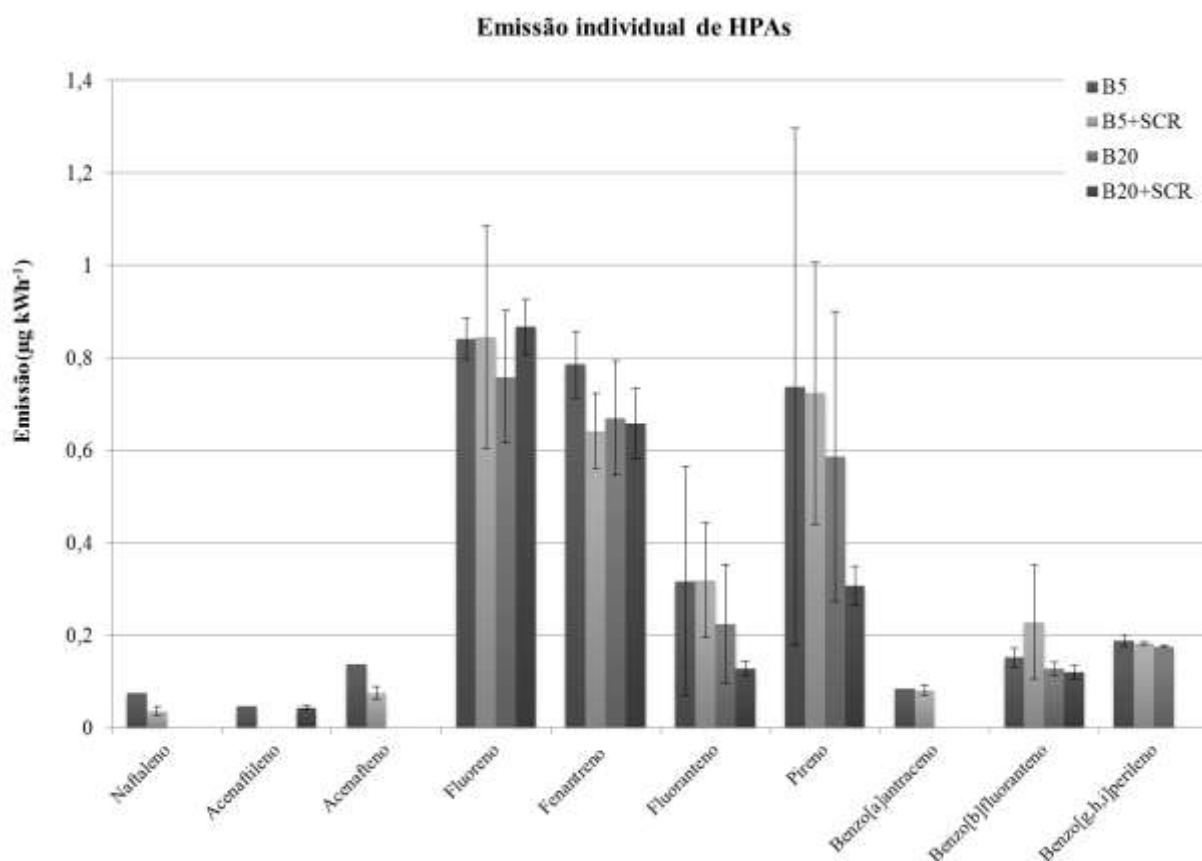


Figura 20 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs entre as condições de amostragem, com barra de desvio padrão.

Os HPAs que não aparecem no gráfico da Figura 19 apresentaram concentrações abaixo dos limites de quantificação. Entre os compostos não quantificados estão os HPAs com maior massa molar e quantidade de anéis aromáticos, reconhecidos como os mais tóxicos dessa família. Especificamente, o Benzo[a]pireno tem sido associado a falhas na replicação do DNA, possuindo alto potencial carcinogênico e mutagênico e sendo classificado como comprovadamente cancerígenos para humanos (USEPA, 2006). O limite de quantificação para esse composto foi de $3,36 \text{ ng ml}^{-1}$, abaixo dos HPAs com massas molares semelhantes.

Ainda de acordo com a Figura 20, ambos os combustíveis, utilizando ou não o SCR, geraram maiores emissões de HPAs com 3 a 4 anéis aromáticos. Baixas concentrações foram encontradas para o Naftaleno, Acenaftileno e Acenafteno devido a sua baixa recuperação no processo de extração.

A análise de variância, teste de aderência para distribuição normal e teste de Bartlett's de homogeneidade das variâncias foram aplicados neste estudo. A análise estatística foi aplicada somente para os compostos que possuíam médias e que passaram pela análise preliminar, na qual os resíduos deveriam possuir distribuição normal e comportamento

paramétrico. Em resumo, os compostos considerados para a análise de variância foram: Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[b]fluoranteno e Benzo[g,h,i]perileno. Para o último composto não foi considerada a emissão de B20+SCR por estar abaixo do L.Q. Todos esses compostos apresentaram o valor de p menor que o nível de significância de 0,05, confirmando a homogeneidade das variâncias das amostras.

De acordo com os resultados da análise de variância, as médias para os compostos individuais, considerados no estudo estatístico, não diferem devido ao combustível e ao sistema de pós-tratamento. Resultado semelhante foi obtido por Shah *et al.* (2011), que não encontraram diferença significativa na emissão individual de alguns HPAs considerando a utilização do sistema SCR e diesel S350.

Estudos como o de Liu *et al.* (2015) e Zhao *et al.* (2014), indicam que a utilização do filtro de material particulado (DPF) é mais indicada para reduzir as emissões individuais dos HPAs associados ao MP, determinando reduções superiores a 90%. Ainda apontam a tendência das fabricantes de motores de acoplarem mais de um sistema de pós-tratamento para a redução massiva de poluentes.

He *et al.* (2010) estudaram as emissões de HPAs no material particulado utilizando biodiesel de soja e diesel S350 em um motor turbinado que atende os padrões de emissão Euro II. Também utilizaram um ciclo estacionário de 8 modos como condição de operação do motor. A Tabela 9 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos neste estudo e os resultados obtidos por He *et al.* (2010).

Tabela 9- Comparação das emissões médias de HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$) entre um motor Euro II e um motor Euro V.

Emissão ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	Euro II*		Euro V**	
	S 350*	B20 (soja)*	B5+SCR	B20+SCR
Naftaleno	5,7	2,9	0,036	< L.Q.
Fenantreno	37	15	0,642	0,658
Antraceno	3,7	2,7	< L.Q.	< L.Q.
Fluoranteno	6,2	5,9	0,319	0,128
Pireno	13	11	0,724	0,307

*Fonte: HE *et al.*, 2010. **Resultados do presente estudo.

A comparação entre os dois estudos indica que a aplicação de novas tecnologias de motores e combustíveis aliadas a novos sistemas de pós-tratamento, como o SCR, conseguiram

reduzir as emissões de HPAs de maneira considerável. Entretanto, devido a sua toxicidade, esses compostos devem ser monitorados continuamente e integrar a lista de poluentes legislados nos programas de monitoramento de qualidade do ar.

4.5.4. Avaliação da Toxicidade Equivalente Total (TET)

A Tabela 10 apresenta os resultados do cálculo de toxicidade equivalente total considerando o Benzo[a]pireno como HPA de referência.

Tabela 10 - Toxicidade Equivalente Total médio da emissão de HPAs em relação ao Benzo[a]pireno.

TET (ng kWh ⁻¹)	B5	B5+SCR	B20	B20+SCR
Toxicidade Equivalente Total	29	36	17	14

Os resultados apontam que o maior valor de toxicidade equivalente foi detectado para a combinação B5+SCR e a menor para o B20+SCR. Novamente, o fator preponderante para a redução do TET, assim como ocorreu na redução da emissão de HPAs, foi o combustível. A redução sem a utilização do sistema SCR do B5 para o B20 foi de 41% e do B5 para o B20 utilizando o SCR a redução foi de 60,3%. Assim como neste estudo, a maior toxicidade equivalente encontrada por Shah *et al.* (2011), 5,01 µg kWh⁻¹, foi com a utilização de diesel com SCR. Sem o sistema SCR o valor foi de 4,44 µg kWh⁻¹.

Hu *et al.* (2015) concluíram que para o veículo sem pós-tratamento os HPAs associados ao MP representaram cerca de 80% na TET. No entanto, utilizando o SCR+DPF o TET reduziu consideravelmente e a emissão gasosa de HPAs contribuiu com mais de 90% na toxicidade equivalente. No mesmo sentido, He *et al.* (2010), concluíram que a emissão de HPAs associados ao MP apresenta maior TET que a fração gasosa. Além disso, apresentou resultados para o diesel e para o B100 de 4,78 e 3,2 µg kWh⁻¹, respectivamente, considerando um motor que atende os padrões de emissão EURO II.

4.6. EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITRADOS (NITRO-HPAS)

A Tabela 11 apresenta os resultados para as emissões de Nitro-HPAs associados ao MP provenientes da queima de biodiesel em duas proporções em um motor Euro V utilizando como sistema de pós-tratamento o SCR. A Figura 21 mostra os resultados para a média e os desvios da emissão individual dos Nitro-HPAs na forma de gráfico. O 1-Nitropireno não apresentou desvio padrão amostral já que apenas uma quantificação foi realizada para cada ensaio. O 2-Nitrofluoranteno e o 7-Nitrobenzo[a]antraceno não apresentaram valores de concentração superiores ao limite de quantificação.

Tabela 11 – Emissão média de Nitro-HPAs associados ao MP ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

Nitro-HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B5 (n=5)		B5+SCR (n=5)		B20 (n=9)		B20+SCR (n=4)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
1-Nitronaftaleno	0,270	0,165	0,161	0,017	0,193	0,036	0,146	0,009
2-Nitrofluoreno	1,339	0,771	1,222	0,309	1,624	0,666	0,624	0,222
3-Nitrofluoranteno	<L.Q		<L.Q		<L.Q		<L.Q	
1-Nitropireno*	0,408	-	0,542	-	0,360	-	0,350	-
7-Nitrobenz[a]antraceno	<L.Q		<L.Q		<L.Q		<L.Q	
Total	2,02		1,93		2,15		1,12	
N-HPAs carcinogênicos	0,408		0,542		0,360		0,350	
% N-HPAs carcinogênicos	20		28		17		31	

n - número de ensaios validados; D.P. - desvio padrão; <L.Q. – abaixo do limite de quantificação.

* para algumas substâncias houve a quantificação de apenas uma amostra e não foi possível calcular a média e o desvio padrão. O valor apresentado como média representa um valor único.

Nota: o 1-Nitropireno é classificado como Grupo 2A pela IARC.

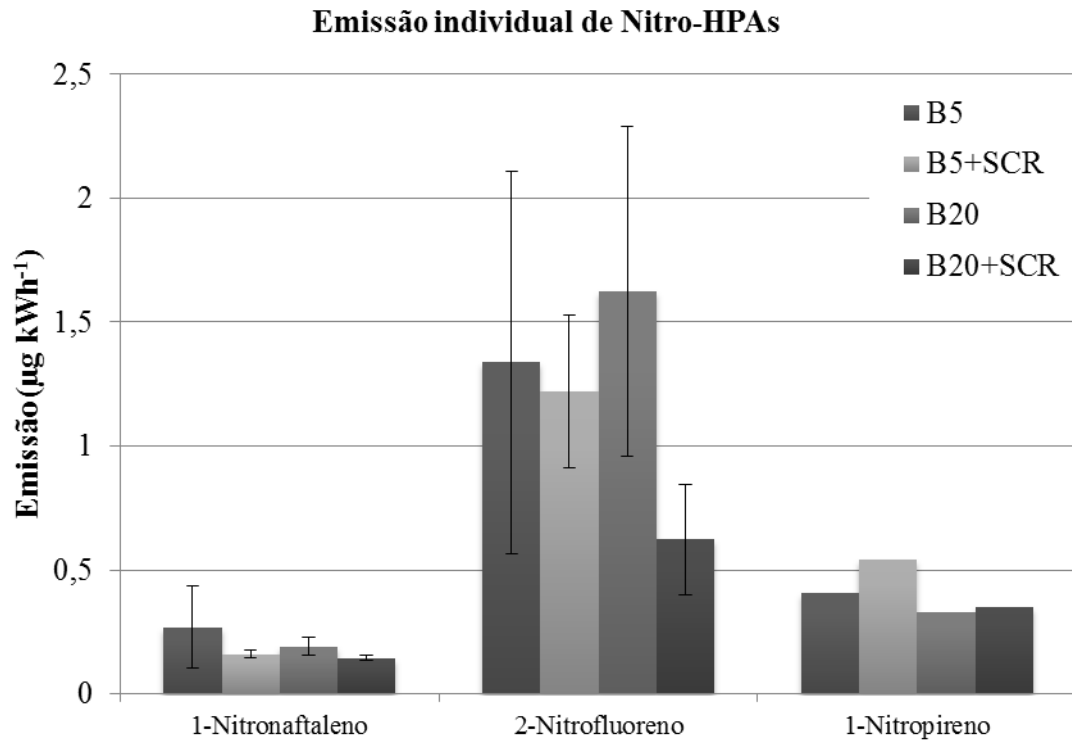


Figura 21 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de Nitro-HPAs entre as condições de amostragem, com barra de desvio padrão.

A primeira consideração a ser realizada é que as concentrações dos Nitro-HPAs se mostraram mais altas quando comparadas individualmente com as emissões de HPAs, principalmente para o 2-Nitrofluoreno. Para esse grupo de compostos, esperavam-se emissões altas de 1-Nitropireno, por ser reconhecido como um marcador da emissão de diesel. No entanto, esse Nitro-HPA foi quantificado em apenas um dos ensaios para cada condição experimental estudada. Esses dois compostos são encontrados facilmente no MP proveniente da queima de diesel, sendo os principais responsáveis pelo aumento do potencial mutagênico desse tipo de emissão (OMS, 2003).

4.6.1. Influência do combustível na emissão do Nitro-HPAs

A emissão total de Nitro-HPAs teve um ligeiro aumento de 6,4% quando o B20 foi utilizado em comparação com o B5, sem o sistema de pós-tratamento. Por outro lado os Nitro-HPAsC apresentaram uma redução de 19% para o B20. É importante ressaltar que a emissão total de Nitro-HPAsC, no caso, corresponde a concentração de 1-Nitropireno. Para esse

composto foi observada uma redução quando uma maior porcentagem de biodiesel foi utilizada.

A análise de variâncias para o 1-Nitronaftaleno e 2-Nitrofluoreno não apresentaram diferença significativa entre os resultados obtidos com a adição de biodiesel na mistura, mostrando que não há efeito significativo entre o B5 e o B20. O mesmo resultado foi determinado para seus HPAs precursores, Naftaleno e Fluoreno, que não mostraram diferença significativa na variação dos combustíveis.

Existem poucos estudos que relacionam as emissões de Nitro-HPAs associados ao material particulado da mistura de diesel e biodiesel, sendo mais estudada sua relação com os sistemas de pós-tratamento. Além disso, o tipo de combustível, motores, condições de operação e sistemas de pós-tratamento são continuamente modificados e devem ser considerados na comparação entre os estudos (OMS, 2003)

Ratcliff *et al.* (2010) observaram que a utilização de biodiesel reduz significativamente a emissão dos Nitro-HPAs associados ao MP com proporções acima de 20%. A comparação dos resultados obtidos neste estudo com os de Turrio-Baldassarri *et al.* (2003a), apresentada na Tabela 12, indica, que apesar dos avanços nas tecnologias de motores e combustíveis, as emissões de Nitro-HPAs associados ao MP aumentaram. Entretanto, em concordância com os resultados do estudo estatístico, esses autores não encontram diferença significativa entre as emissões quando o parâmetro de comparação é o combustível (diesel e B20).

Tabela 12 - Comparação das emissões médias de HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$) entre um motor Euro II e um motor Euro V.

Emissão ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	Euro II*		Euro V**	
	S300*	B20 (colza)*	B5 com arla	B20 com arla
2-Nitrofluoreno	0,089	0,099	1,22	0,624
1-Nitropireno	0,083	0,033	0,542	0,350

*Fonte: TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2003a. ** Resultados do presente estudo.

Sharp *et al.* (2000) estudaram os efeitos do biodiesel nas emissões não legisladas em 3 motores de veículos pesados diferentes (119, 205 e 176 kW) em um ciclo transiente. Seus resultados mostraram que as emissões de Nitro-HPAs associados ao MP foram menores para o biodiesel (B100) em comparação com o diesel S500 utilizado na pesquisa. Segundo os autores, esse resultado era esperado já que o biodiesel não possui compostos aromáticos e os HPAs precursores em sua composição.

4.6.2. Influência do SCR na emissão do Nitro-HPAs

A maior redução encontrada na emissão total de Nitro-HPAs devido ao uso do sistema de pós-tratamento foi para o combustível B20. Essa redução foi de 42% comparando com a combinação B5+SCR. Comparando o B20 com a combinação B20+SCR a redução foi de 48%. Para o B5 a redução foi muito baixa com o valor de 4,6% quando o SCR estava operando. Comparando os combustíveis B5 e B20 +SCR, observou-se uma redução de 44%.

Diferente dos resultados obtidos na análise dos HPAs, nos quais o tipo de combustível apresentou maior influencia nas emissões totais, para os Nitro-HPAs o sistema de pós-tratamento se apresentou como um fator determinante para a emissão total dos derivados nitrados. A combinação B20+SCR apresentou melhores resultados tanto na emissão total como na emissão dos Nitro-HPAsC. Essa redução pode ser explicada pela redução drástica da concentração de NO_x na emissão devido ao uso do SCR, reduzindo a disponibilidade dessas substâncias para o processo de nitração.

Apesar da diferença na emissão total, a emissão individual dos Nitro-HPAs, considerando a utilização do sistema SCR de pós-tratamento, não apresentaram diferenças significativas. No estudo estatístico foram considerados apenas o 1-Nitronaftaleno e o 2-Nitrofluoreno.

O mecanismo de formação dos Nitro-HPAs, através da reação de nitração, durante o processo de combustão no cilindro, ainda é pouco conhecido (OMS, 2003; LIU *et al.* ,2015). Por outro lado, sabe-se que, na pós-combustão, os Nitro-HPAs podem ser formados através de reações de substituição eletrofílicas, e que a combinação de altas temperaturas, presença de HPAs precursores e longos tempos de residência podem favorecer a formação desses compostos.

Liu *et al.* (2015), em seu recente estudo, testaram para a emissão de Nitro-HPAs vários tipos de sistema de pós-tratamento em diferentes configurações. Ao testar o DOC+SCR as emissões de HPAs aumentaram em comparação com os resultados do motor sem nenhum sistema de pós-tratamento. Entretanto os autores também concluíram que a formação de Nitro-HPAs pelo sistema SCR é improvável, já que esse sistema reduz significativamente as concentrações de NO_2 , diminuindo sua disponibilidade para a conversão de HPAs em suas formas nitradas. Além disso, os poros do sistema SCR excluem moléculas grandes, como os HPAs, reduzindo seu tempo de residência e sua interação com o NO_x . Ao estudarem apenas o sistema SCR foi verificada uma redução na emissão de Nitro-HPAs.

Hu *et al.*(2013) avaliaram a utilização de dois tipos de SCR (vanádio e cobre) após o sistema DOC+DPF determinado as menores concentrações de Nitro-HPAs quando o SCR foi adicionado. Também concluíram que esse sistema parece não promover a nitração dos HPAs como um todo, mas pode ocasionar a nitração seletiva de alguns HPAs, como o Fenantreno. HEEB *et al.* (2008) estudaram especificamente a conversão de HPAs e a formação de Nitro-HPAs gerada pelo DPF. Concluíram, utilizando um motor Diesel pesado de 105 kW em um ciclo transiente com diesel S15, que esse sistema reduz em mais de 95% a emissão de MP e consequentemente reduz a emissão individual dos HPAs e Nitro-HPAs. A utilização do DPF é uma tendência, e provavelmente será incluído, juntamente com o EGR, nas próximas fases do PROCONVE.

Assim, é possível afirmar que mesmo com a injeção de uma solução de ureia e a consequente formação de NH_3 , não existe o favorecimento do processo de nitração no sistema de pós-tratamento SCR. Os resultados sugerem que ocorre o contrario, ou seja, que o sistema SCR ajuda a reduzir as emissões de Nitro-HPAs através da supressão do NO_x .

5. CONCLUSÃO

Em comparação com o B5, as emissões totais de HPA's foram reduzidas para todas as combinações estudadas, apresentando resultados concordantes com a literatura aberta. Avaliando as emissões totais dos HPAs, observou-se que a utilização do biodiesel em maiores porcentagens foi o fator preponderante para a redução desses compostos quando associados ao MP, prevalecendo sobre a redução observada quando o sistema SCR foi utilizado.

Muitos estudos, assim como os resultados obtidos nesta pesquisa, indicaram que o biodiesel pode ser considerado um redutor da emissão de HPAs devido a sua alta carga de oxigênio, ausência de aromáticos em sua composição e substituição de hidrocarbonetos presentes no diesel por ácidos graxos metil éster. As emissões individuais dos HPAs não apresentaram diferença significativa para nenhuma das configurações experimentais estudadas. O Benzo[a]pireno, reconhecido como o composto mais carcinogênicos da família dos HPAs, não foi quantificado em nenhuma das amostras.

A toxicidade equivalente total de cada uma das configurações experimentais, considerando o Benzo[a]pireno como referência, apresentou resultados menores que os obtidos em outros estudos similares. A combinação com maior valor de toxicidade equivalente total foi observada para a combinação B5 +SCR, seguido pelo B5, B20 e B2+SCR. Essa análise indicou novamente que a utilização de biodiesel é um fator preponderante na redução da toxicidade das emissões de HPAs em relação ao sistema SCR.

Para a emissão total dos Nitro-HPAs o fator principal para a redução destes compostos foi a utilização do sistema SCR de pós-tratamento. A injeção de ureia pelo SCR não favoreceu a conversão dos HPAs em seus derivados nitrados, potencializando o efeito redutor nesse tipo de emissão. O sistema SCR é capaz de reduzir em até 90% a emissão de NO_x, um dos componentes principais para o processo de nitração, inviabilizando a reação com os HPA. Relativamente, as menores emissões de Nitro-HPAS foram obtidas com a combinação do SCR e 20% de biodiesel. O 1-Nitronaftaleno e o 2-nitrofluoreno não acusaram diferença significativa para as condições estudadas e o 1-Nitropireno foi quantificado em apenas um dos ensaios em cada combinação.

Uma visão geral dos resultados permite afirmar que a utilização conjunta de maiores porcentagens de biodiesel e do sistema SCR é capaz de reduzir as emissões de HPAs e Nitro-HPAS, assegurando menor toxicidade das emissões e conseqüentemente menor risco à saúde humana. O desligamento do sistema SCR prejudica a redução desses compostos, principalmente para os Nitro-HPAs que são mais tóxicos que seus precursores. Para garantir a

redução desse tipo de poluente continuamente, o primeiro passo seria a inclusão dos compostos aromáticos polinucleares como um padrão de emissão e terem suas concentrações no ar limitadas, já que possuem potentes efeitos mutagênicos e carcinogênicos, detectados somente em longos períodos de exposição.

Ainda existem muitas lacunas a serem preenchidas sobre a emissão de HPAs e Nitro-HPAs por veículos que utilizam motores Diesel. Com a evolução das tecnologias de motores e pós-tratamento existe a necessidade de se antecipar os estudos sobre as emissões considerando um leque grande de poluentes e os aspectos sociais e econômicos de sua implementação. Além disso, poucas informações estão disponíveis sobre a influência das condições climáticas, como temperatura e pressão, na geração e consequente emissões dos HPAs e Nitro-HPAs.

6. REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M. A.; ATIA, N. N. Atmospheric concentrations, gaseous-particulate distribution, and carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in Assiut, Egypt. *Environmental science and pollution research international*, vol. 21, 8059 – 8069, 2014.

AFEEVAS – Associação dos fabricantes de equipamentos para controle de emissões veiculares da América do sul. Esclarecimentos sobre o Arla 32. Disponível em: <http://www.afeevas.org.br/intranet/arquivos/leis/Esclarecimentos%20sobre%20o%20ARLA%2032.pdf>. Acesso em 10 de janeiro de 2015.

ALMEIDA, I. T. A Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a Céu Aberto. 186 p, Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1999.

AMANATIDIS, S.; NTZIACHRISTOS, L.; GIECHASKIEL, B.; BERGMANN, A.; SAMARAS, Z. Impact of Selective Catalytic Reduction on Exhaust Particle Formation over Excess Ammonia Events. *Environmental Science & Technology*, vol. 48, 11527 – 11534, 2014.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 50 de 23 de dezembro de 2013.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 45 de 25 de agosto de 2014.

ANTP. Transporte e Meio Ambiente no Brasil. Comissão De Transporte E Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 2011.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34, 2063 – 2101, 1998.

BACHER, V.; PERBANDT, C.; SCHWEFER, M.; SIEFERT, R.; PINNOW, S.; TUREK, T. Kinetics of ammonia consumption during the Selective catalytic reduction of NO_x over an iron zeolite catalyst. *Applied Catalysis B:Environmental*, vol. 162, 158-166, 2014.

BAGLEY, S.T.; GRATZ, L.D.; JOHNSON, J.H. MCDONALD, J.F. Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environment Science & Technology*, vol. 32, 1183–1191, 1998.

BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. Quarta edição. Bookman, Porto Alegre, RS, 2011.

BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. *Science of the Total Environment*, vol. 409, 1670-1676, 2010.

BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; FONTARAS, G.; STAMOSSTOURNAS. An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle. *Fuel*, vol. 90 3200–3208, 2011.

BALAT M. New biofuel production technologies. *Energy Education Science & Technology parte A*, vol. 22,147–61, 2009.

BALLESTEROS, R.; HERNANDES, J. J.; LYONS, L. L. An experimental study of the influence of biofuel origin on particle-associated PAH emissions. *Atmospheric Environment*, vol. 44, 930 – 938, 2010.

BORRÁS, E. ; TORTAJADA-GENARO, L.A. ; VAZQUEZ, M.; ZIELINSKA, B. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. *Atmospheric Environment*, vol. 43, 5944–5952, 2009.

BRAGA. B. *Introdução a Engenharia Ambiental: Um Desafio ao Desenvolvimento Sustentável*. Segunda edição. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária: Pearson, 2005.

BRAIN, M. How diesel engines work. Disponível em: <http://auto.howstuffworks.com/diesel11.Htm>. Acesso em 03 de fevereiro de 2015.

BRASIL. 1º Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Relatório final, janeiro, 2011.

BRASIL. Política Nacional do Meio Ambiente - Lei 6.938/81. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências, 1981.

BRASIL. Resumo PROCONVE – Atualizado em 11/2013. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/controlado-emissoes-veiculares>. Acesso em 02 de fevereiro de 2015.

CAMPOS, A. C.; EPAMINONDAS, L. *Petróleo e derivados*. Edição Técnica. JR Editora Técnica Ltda, Rio de Janeiro, RJ, 1990.

CARRARA, M.; NIESSNER, R. Impact of a NO₂-regenerated diesel particulate filter on PAH and NPAH emissions from an euro iv heavy duty engine. *Journal Environment Monitoring*, vol. 13, 3373-79, 2011.

CASAL, C. S.; ARBILLA, G.; CORRÊA, S. M. Alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel/biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, vol. 96, 107-116, 2014.

CONNAY, A. H. Introduction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons: G. H. A. Clowes memorial lecture. *Cancer Research*, vol.42, 4875-4917, 1982.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990 - *Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR*. Ministério do Meio Ambiente – Brasil, 1990.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment* vol. 40, 6821 – 6826, 2006.

COSTA NETO, P. L. O. *Estatística*. Segunda Edição. Editora Edgard Blucher Ltda: São Paulo, SP, 2002.

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.

DALLMANN, T. R.; ONASCH, T. B.; KIRCHSTETTER, T. W.; WORTON, D. R.; FORTNER, E.C.; HERDON, S.C.; WOOD, E. C.; FRANKLIN, J. P.; WORSNOP, D. R.; GOLDSTEIN, A. H.; HARLE, R. A. Characterization of particulate matter emissions from on-road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and physics*, 14, 4007-4049, 2014.

DERWENT, R. G.; JENKIN, M.; SAUNDERS, S.; PILLING, M. J. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a masters chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, vol. 32, 2429 – 2441, 1998.

DOCKERY, D.W., POPE, 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*, vol. 329, 1753 – 1759, 1993.

DUTRA, I. Investigação de lesões em DNA induzidas pelo hidrocarboneto policíclico aromático antantreno. 91 p., Dissertação. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007.

ECOJ, Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004.

ESTADO DE SÃO PAULO. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Emissão Veicular – Introdução. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Emiss%C3%A3o-Ve%C3%ADcular/9-Introdu%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em 02 de fevereiro de 2015.

ESTADO DE SÃO PAULO. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Plano de controle de poluição veicular 2014-2016. São Paulo – junho, 2014.

ESTADO DE WASHINGTON. Evaluating the Toxicity and Assessing the Carcinogenic Risk of Environmental Mixtures Using Toxicity Equivalency Factors. Toxic cleanup Program – State of Washington Department of Ecology. Disponível em: <https://fortress.wa.gov/ecy/clarc/FocusSheets/tef.pdf>. Acesso em 9 de março de 2015.

PARLAMENTO EUROPEU. European Commission Report From The Commission To The European Parliament And The Council. Directive 1999/96/EC of the European Parliament and of the Council of 13 December 1999.

FAIZ, A.; WEAVER, C. S.; WALSH, M. P. Air pollution from motor vehicles. The World Bank, Washington, D.C., November, 1996.

FEILBERG, A.; NIELSEN, T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environment Science and Technology*, vol. 34, 789 – 797, 2000.

FLAGAN, R. C., SEINFELD, J. H. Fundamentals of air pollution engineering. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey. ISBN 0-13-332537-7, 1988.

GALBRAITH, D.; GROSS S. A.; PAUSTENBACH, D. Benzene and human health: A historical review and appraisal of associations with various diseases. *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 40, 1-46, 2010.

GUARIEIRO, A. L. N.; SANTOS, J. V. S.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; TORRES, E. A.; ROCHA, G. O. R.; ANDRADE, J. B. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. *Fuel*, vol. 116, 490 – 497, 2014.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 169, 1 – 15, 2009.

HARVEY, R. G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Primeira edição, Livro, 682 p. Editora Wiley-VHC, Alemanha, 1997.

HE, C.; GE, Y.; TAN J.; YOU, K.; HAN, X.; WANG, J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Fuel*, VOL.89, 2040-2046, 2010.

HEMUS. Motores Diesel. Quarta Edição. Paris: Hemus livraria editora limitada, 1978.

HENSEN, M. Proposição de um método para avaliação do adicional de emissões veiculares em partida a frio. 117 p., DiSSERTAÇÃO. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

HU, S.; HENER, J. D.; ROBERTSON, W.; KOBAYASHI, R.; CHANG, M. C. O.; HUANG, S.; ZIELINSKA, B.; KADO, N.; COLLINS, J. F.; RIEGER, P.; HUAI, T.; AYALA, A. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Nitro-PAHs from heavy-duty diesel vehicles with DPF and SCR. *Air & waste management association*, vol. 63, 984 – 996, 2013.

IARC – Agência Internacional de pesquisa sobre Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. List of classification. Última atualização, fevereiro, 2015.

IPAC - Instituto Português de acreditação. Guia para a acreditação de laboratórios químicos. Disponível em: <http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC002.pdf>. Acesso em 23 de janeiro de 2015.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Última versão, 2014.

IVECO. Tecnologia a serviço da natureza – EGR. Disponível em: <http://www.iveco.com/brasil/institucional/pages/tecnologiaegr.aspx>. Acesso em 10 de janeiro de 2015.

KARAVALAKIS G.; ALVANOU F.; STOURNAS S.; E. BAKEAS. Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. *Fuel*, 88, 1078 – 1085, 2008.

KARAVALAKIS, G.; DEVE, G.; FONTARAS, G.; STOURNAS, S.; SAMARAS, Z.; BAKEAS, E. Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environmental Pollution*, 158, 1584–1594, 2009.

KARAVALAKIS, G.; DEVE, G.; FONTARAS, G.; STOURNAS, S.; SAMARAS, Z.; BAKEAS, E. The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles. *Fuel*, vol. 89, 3876-3883, 2010.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chemistry Society Review*, vol. 42, 9333, 2013.

KHAIR, M. K., JÄÄSKELÄINEN, H. Exhaust Gas Recirculation. *DieselNet Technology Guide*. Disponível em: https://www.dieselnets.com/tech/engine_egr_sys.php. Acesso em 10 de janeiro de 2015.

KIM, K. H., JAHAN, S. A., KABIR, E., BROWN, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, vol. 60, 71-80, 2013.

KUMAR, P.; PIRIJOLA, L.; KETZEL, M.; HARRISON, R. M. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources: A review. *Atmospheric Environment*, vol.67, 252-277, 2012.

LAROO, C .A; SCHENK, C. R.; SANCHEZ, J.; MCDONALD, J. Emissions fo PCDD/Fs, PCBs, and PAHs from a modern diesel engine equipped with catalyzed emission control system. *Environmental Science and Technology*, vol. 45, 6420 – 6428, 2011.

LEE, A. F.; WILSON, K. R. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *Catalysis Today*, vol. 242, 3 – 18, 2014.

LEITE, N. F. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e bifenilas policloradas (PCBs) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental. 116 p., Tese. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

- LIMA, A. E. A. Avaliação e comparação do número de cetano obtido por métodos alternativos (normatizados e não normatizados) – Uma análise estatística. 65 p., Dissertação. Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, PB, 2012.
- LIN, Y.C; LEE, W.J.; HOU, H.C. PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmospheric Environment*, vol. 40, 3930–3940, 2006a.
- LIN, Y.C.; LEE, W. J.; WU, T.S.; WANG, C. T. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel*, vol. 85, 2516 – 2523, 2006b.
- LIU, Z. G.; BERG, D. V.; SWOR, T. A.; SCHAUER, J. J. Comparative Analysis on the effects of diesel particulate filter and selective catalytic reduction system on a wide spectrum of chemical species emissions. *Environment Science and Technology*, vol. 42, 6080 – 6085, 2008.
- LIU, Z. G.; WALL, J. C.; OTTINGER, N. A.; MCGUFFIN, D. Mitigation PAH and Nitro-PAH emissions from nonroad diesel engines. *Environmental Science and Technology*, vol. 49, 3662 – 3671, 2015.
- LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERO, S. L.; ESCALEIRA, V.; BELLIDO, A. V. Concentration of Airbone Trace Metals in a Bus Station with a High Heavy-Duty Diesel Fraction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 20, No. 7, 1343-1350, 2009.
- LU, T.; HUANG, Z.; CHEUNG, C. S.; MA, J. Size distribution of EC, OC and particle-phase PAHs emissions from a diesel engine fueled with three fuels. *Science of Total Environment*. Vol. 438, 33-41, 2012.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, vol. 70, 1 – 15, 1999.
- MAHLE. Manual técnico – motores de combustão interna. Disponível em: [http://www.mahle-aftermarket.com/c1256f7900537a47/vwcontentbykey/w296npbn832stulpt/\\$file/manual-tecnico-curso-de-motores-miolo-846b-2.pdf](http://www.mahle-aftermarket.com/c1256f7900537a47/vwcontentbykey/w296npbn832stulpt/$file/manual-tecnico-curso-de-motores-miolo-846b-2.pdf). Acesso em 03 de fevereiro de 2015.
- MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos Ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. *Oecologia Brasiliensis*, vol. 11, 188-201, 2007.
- MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*, 6 ed. Lewis Publisher: New York, 1994.
- NEVERS, N. de. *Air Pollution Control Engineering*. Segunda edição. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Higher Edication, 1995.
- NIGAM, P. S., SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, 52 – 68, 2010.

NISBET, I. C.; LAGOY, P. K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 16, 290 – 300, 1992.

OBERT, E. F. Motores de combustão interna. Editora Globo, Porto Alegre: tradução Fernando Luiz Carraro. 618 p, 1971.

OLIVEIRA, A. F. G. Testes estatísticos para comparação de médias. *Revista eletrônica Nutrime*, vol. 5, 777 – 778, 2008.

OMS – Organização mundial da saúde. Environmental Health Criteria 229 – Selected nitro- and oxy- polycyclic aromatic ahydrocarbons. Who library, 2003.

OMS – Organização mundial da saúde. Air Quality Guidelines. Global update, 2005.

ONU – Organização das Nações Unidas. Biofuel production Technologies: status, prospects and implications for trade and development. Noa Iorque, 2008.

PAMPANIN, D. M.; SYDNES, M. O. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a constituent of petroleum: presence and influence in the aquatic environment. Capítulo 5 In: Vladimir Kutcherov e Anton Kolesnikov. *Hydrocarbons*. Croácia: Intech, 2013.

PANT, P.; HARRISON, R. M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, vol. 77, 78-97, 2013.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA. L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, vol. 23, 765-773, 2000.

PETROBRAS. Processos especiais: Hidrorrefino – tratamento de nafta de coque, nafta craqueada e instáveis para a produção de diesel/ Unidade de geração de hidrogênio – UGH e PSA. Universidade Petrobras – Escola técnica, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

PETROBRAS. Óleo Diesel – Características do óleo diesel. Disponível em: www.br.com.br. Acesso em 04 de fevereiro de 2015.

PITTS, J. N.; SWEERMAN, J. A.; ZIELINSKA, B.; WINER, A. M.; ATKINSON, R. Determination of 2-Nitrofluoranthene and 2-Nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions. *Atmospheric Environment*, vol. 19, 1601 – 1608, 1985.

PITTS, J. N. Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon in simulateed and ambiente urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmospheric Environment*, vol. 21, 2531 – 2547, 1987.

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. 139 p., Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

- POIRIER, M. C. Chemical induced DNA damage and human cancer risk. *Nature Reviews Cancer*, col. 4, 630 – 637, 2004.
- PUKALE, D. D.; MADDIKERI, G. L.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; PRATAP, A. P. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 22, 278 – 286, 2014.
- RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, vol. 42, 2895 – 2921, 2008.
- RATCLIFF, M. A.; DANE, A. J.; WILLIAMS, A.; IRELAND, J.; LUECKE, J.; MCCORMICK, R. L.; VOORHEES, K. J. Diesel particle filter and fuel effects on heavy-duty diesel engine emissions. *Environment Science and Technology*, vol. 44, 8434-8439, 2010.
- ROJAS, N. Y.; MILQUEZ, H. A.; SARMIENTO, H. Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. *Atmospheric Environment*, vol. 45, 6158 – 6162, 2011.
- SCHANTZ, M. M.; MCGAW, E.; WISE, S. A. Pressurized liquid extraction of diesel and air particulate standard reference materials: effect of extraction temperature and pressure. *Analytical chemistry*, vol. 84, 8222 – 8231, 2012.
- SHAH, A. N.; GE, Y.; TAN, J.; LIU, Z.; HE, C.; ZENG, T. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from diesel engine retrofitted with selective catalytic reduction and continuously regeneration trap. *Journal of Environmental Science*, vol. 24, 1449 – 1456, 2012.
- SHEN, X.; YAO, Z.; HOU, H.; HE, K.; ZHANG, Y.; LIU, H.; YE, Y. PM_{2.5} emissions from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China. *Science of total Environment*, 487, 521 – 527, 2014.
- SILVA, R. M. C. F. Cinética e modelagem do reator HDT. 316 p., Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1995.
- SILVA, T. O. B. Inventário da emissão do material particulado proveniente de diesel e biodiesel brasileiro: estudo em um banco de provas de motores. 88 p., Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.
- SLOSS, L. L. Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book. New Jersey: Elsevier, 1992.
- SOULIGNY, M.; GRAHAM, L.; RIDEOUT, G.; HOSATTE, P. Heavy-duty diesel engine performance and comparative emission measurements for different biodiesel blends used in the Montreal BIOBUS Project. *SAE Technical Paper*, vol. 01, 2004.
- SOUZA, T. B. Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná. 142 p., Dissertação. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

SZEWCZYNSKA, M.; POSNIAK, M.; DOBRZYNSKA, E.; Study on individual PAHs content in ultrafine particles from solid fractions of diesel and biodiesel exhaust fumes. *Journal of Chemistry*, vol. 2013.

TADANO, Y.; BORILLO, G. C.; GODOI, A. F. L.; CICHON, A.; SILVA, T. O. B.; VALEBONA, F. B.; ERRERA, M. R.; PENTEADO NETO, R. A.; REMPEL, D.; MARTIN, L.; YAMAMOTO, C. I.; GODOI, R. H. M. Gaseous emissions from a heavy-duty engine equipped with SCR aftertreatment system and fuelled with diesel and biodiesel: Assessment of pollutant dispersion and health risk. *Science of Total Environment*, 500 - 501, 64 - 71, 2014.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. Use of accelerated solvent extraction with In-cell cleanup to eliminate sample cleanup during sample preparation. Disponível em: http://www.dionex.com/en-us/webdocs/114403-WP-ASE-InCell-Cleanup_WP70632_E.pdf. Acesso em 22 de janeiro de 2015.

TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; BERNARDIS, B. de; IAMICELI, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Science of total Environment*, vol. 371, 147 - 162, 2003a.

TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; IAMICELI, A. L. Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 357, 589 - 595, 2003b.

TWIGG, M. V.; PHILLIPS, P. R. Cleaning the air we breathe - Controlling diesel particulate emissions from passenger cars. *Platinum Metals RV.*, vol. 53, 27 - 34, 2009.

UKDFT - United Kingdom Department for Transport. Diesel particulate filters: guidance note. Disponível em: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/263018/diesel-particulate-filters-guidance.pdf. Acesso em 10 de janeiro de 2015.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, method TO-13A, EPA/625/R-96/010b. Ohio, 1999.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. National Center for Assessment office of research and development, Washington, DC, 2002a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Air and Radiation - EPA 420-P-02-001, 2002b.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Benzo(a)pyrene (BaP) Chemical summary. Toxicity and exposure assessment for children's health, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Benzo(a)pyrene (BaP) TEACH Chemical Summary. Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health, 2007.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Office of Solid Waste, Washington, DC, 2008a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Polycyclic Aromatic Compounds Category Office of Environmental Information, Emergency Planning and Community Right-to-Know Act – Section 313, Washington, DC, 2008b.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Particulate Matter | Air & Radiation. Disponível em: www.epa.gov/oar/particlepollution/. Acesso em 04 de outubro de 2014.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Mobile Source Air Toxics. Office of transportation and air quality (OTAQ). Disponível em: <http://www.epa.gov/otaq/toxics.htm>. Acesso em 02 de fevereiro de 2015.

VARELLA, C. A. A.; SANTOS, G. S. Noções básicas de motores diesel. Primeira Edição. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

VASCONCELLOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIOLO, P.; CECINATO, E.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos no material particulado na atmosfera amazônica. Química nova, vol 2, 1998.

VOJTISEK-LOM, M.; CZERWINSKI, J.; LENICKE, J.; SEKYRA, M.; TOPINKA, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in exhaust emissions from diesel engines powered by rapessed oil methylester and heated non-esterified rapeseed oil. Atmospheric environment, vol. 60, 253 – 261, 2012.

VERSCHUEREN, K. Handbook of environmental data of organic chemicals. Quarta edição. England, Chichester: Wiley, 2001.

WANG, Z.; YANG, C.; BROWN, C.; HOLLEBONE, B.; LANDRIAULT, M. A case study: distinguishing pyrogenic hydrocarbons from petrogenic hydrocarbons. International oil Spill Conference, 2008.

WESTPHAL G. A.; KRAHL, J.; MUNACK, A.; ROSENKRANZ, N.; SCHRÖDER, O.; SCHAACK, J.; PABST, C.; BRÜNING, T.; BÜNGER, J. Combustion of hydrotreated vegetable oil and jatropha methyl ester in a heavy-duty engine: emissions and bacterial mutagenicity. Environment Science and Technology, vol. 47, 6038 – 6046, 2013.

WITT, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sedimento f the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin, vol. 31, 237 – 248, 1995.

WU, D.; WANG, Z.; CHEN, J.; KONG, S.; FU, X.; DENG, H.; SHAO, G.; WU, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ at a coal-based industrial city:

Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. *Atmospheric Research*, vol. 149, 217-229, 2014.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 18, 184–193, 2013.

YADIN, Y. M.; KARA, M.; DUMANOGLU, Y.; ODABASI, M.; ELBIR, T. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, vol. 97, 271-285, 2014.

ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J.; ARNOTT, W. P.; ROGERS, C. F.; KELLY, K. E.; WAGNER, D. A.; LIGHTY, J. S.; SAROFIM, A. F.; PALMER, G. Phase and size distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emission. *Environment Science and Technology*, vol. 38, 2557 – 2567, 2004.

ZHAO, Z.; GE, Y.; ZHANG, T.; ZHANG, J.; TAN, J.; ZHANG, H. Unregulated emissions from diesel engine with particulate filter using Fe-based fuel borne catalyst. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, 2027 – 2033, 2014.

ZHOU, L.; ATKINSON, S. Characterizing vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil. *Environmental Technology*, vol. 24, 1253–1260, 2003.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela 13 – Parâmetros das curvas analíticas para a quantificação dos HPAs, Nitro-HPAs e padrões de recuperação.

HPAs	Concentrações da Curva Analítica (ng ml ⁻¹)	Equação da Curva Analítica y = ...	R ²
Naftaleno	0,35 - 301	2,98 * x + 0,97	0,997
Acenaftileno	0,35 - 405	2,49 * x + -0,54	0,998
Acenafteno	0,35 - 201	1,25 * x + -0,84	0,999
Fluoreno	0,35 - 201	1,81 * x + -1,15	0,996
Fenantreno	0,35 - 201	1,10 * x + -1,49	0,999
Antraceno	0,35 - 301	0,85 * x + -0,33	0,997
Fluoranteno	0,35 - 301	0,99 * x + -0,58	0,993
Pireno	0,35 - 301	0,98 * x + -0,48	0,992
Benzo(a)antraceno	1,13 - 301	1,75 * x + -1,82	0,998
Criseno	1,13 - 301	1,80 * x + 2,30	0,997
Benzo[b]fluoranteno	3,36 - 301	2,30 * x + -8,84	0,998
Benzo[k]fluoranteno	5,61 - 405	1,86 * x + -3,35	0,998
Benzo[e]pireno	3,36 - 301	2,50 * x + 1,66	0,999
Benzo[a]pireno	3,36 - 405	1,70 * x + -0,95	0,999
Perileno	3,36 - 301	2,11 * x + -7,52	0,999
Indeno[1,2,3,cd]pireno	11,19 - 301	1,01 * x + -12,21	0,997
Dibenzo[a,h]antraceno	11,19 - 301	0,76 * x + -14,93	0,991
Benzo[g,h,i]perileno	3,36 - 301	1,57 * x + -7,27	0,997
Nitro-HPAs			
1-Nitronaphthalene	3,44 - 203	0,17 * x + -0,47	0,999
2-Nitrofluorene	10,16 - 202	0,058 * x + -0,19	0,999
3-Nitrofluoranthene	5,17 - 203	0,06 * x + -0,20	0,999
1-Nitropyrene	5,33 - 209	0,18 * x + -0,88	0,999
7-Nitrobenz[a]anthracene	10,01 - 199	0,11 * x + -0,25	0,999
Padrão de Recuperação			
Naftaleno D8	88 - 192	3,09 * x + 23,96	0,999
Benzo[a]antraceno D12	84 - 183	0,19 * x + 1,27	0,996

APÊNDICE B

Tabela 14 - Mediana, mínimo e máximo das emissões de HPAs associados ao MP ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)

HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B5 (n=5)		B5+SCR (n=5)		B20 (n=9)		B20+SCR (n=4)	
	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx
Naftaleno*	0,076	0,076 - 0,076	0,036	0,028 - 0,043	< L.Q.		< L.Q.	
Acenaftileno	0,047	0,047 - 0,047	< L.Q.		< L.Q.		0,043	0,040 - 0,046
Acenafteno	0,138	0,137 - 0,137	0,075	0,065 - 0,084	< L.Q.		< L.Q.	
Fluoreno	0,841	0,809 - 0,873	0,947	0,476 - 1,1	0,760	0,619 - 0,987	0,867	0,824 - 0,908
Fenantreno	0,789	0,679 - 0,875	0,617	0,577 - 0,755	0,644	0,512 - 0,876	0,658	0,604 - 0,711
Antraceno	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Fluoranteno	0,138	0,136 - 0,622	0,361	0,184 - 0,444	0,146	0,106 - 0,388	0,134	0,105 - 0,139
Pireno	0,398	0,284 - 1,4	0,784	0,388 - 1,0	0,388	0,289 - 0,993	0,319	0,246 - 0,345
Benzo[a]antraceno	0,085	0,085 - 0,085	0,081	0,074 - 0,089	< L.Q.		< L.Q.	
Criseno*	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Benzo[b]fluoranteno*	0,156	0,122 - 0,173	0,229	0,143 - 0,315	0,129	0,109 - 0,150	0,127	0,105 - 0,130
Benzo[k]fluoranteno*	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Benzo[e]pireno	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Benzo[a]pireno*	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Perileno	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Dibenzo[a,h]antraceno*	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Benzo[g,h,i]perileno	0,184	0,178 - 0,201	0,183	0,181 - 0,185	0,176	0,174 - 0,179	< L.Q.	
Total		2,852		3,314		2,243		2,148
HPAs carcinogênicos		0,317		0,347		0,129		0,127
% HPAs carcinogênicos		11,1		10,5		5,8		5,9

n - número de ensaios validados; Máx: máximo; Mín: mínimo; <L.Q. - abaixo do limite de quantificação.

*HPAs classificados como Grupos 1, 2A e 2B pela IARC.

Tabela 15 - Mediana, mínimo e máximo das emissões de Nitro-HPAs associados ao MP ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)

Nitro-HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B5 (n=5)		B5+SCR (n=5)		B20 (n=9)		B20+SCR (n=4)	
	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx
1-Nitronaftaleno	0,270	0,153 - 0,387	0,157	0,148 - 0,180	0,193	0,168 - 0,219	0,146	0,140 - 0,152
2-Nitrofluoreno	1,206	0,519 - 2,5	1,328	0,835 - 1,5	1,459	0,984 - 2,4	0,624	0,467 - 0,781
3-Nitrofluoranteno	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
1-Nitropireno*	0,408	0,408 - 0,408	0,542	0,542 - 0,542	0,330	0,330 - 0,330	0,350	0,350 - 0,350
7-Nitrobenz[a]antraceno	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Total	1,884		2,027		1,982		1,121	
N-HPAs carcinogênicos	0,408		0,542		0,330		0,350	
% N-HPAs carcinogênicos	21,7		26,7		16,7		31,3	

n - número de ensaios validados; Máx: máximo; Mín: mínimo; <L.Q. – abaixo do limite de quantificação.

*HPAs classificados como Grupos 1, 2A e 2B pela IARC.