

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME CARDOSO BORILLO

INVENTÁRIO DAS EMISSÕES VEICULARES DE UM MOTOR DIESEL EURO V
UTILIZANDO BIODIESEL E VARIAÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA DO AR
DE ADMISSÃO

CURITIBA
2019

GUILHERME CARDOSO BORILLO

INVENTÁRIO DAS EMISSÕES VEICULARES DE UM MOTOR DIESEL EURO V
UTILIZANDO BIODIESEL E VARIAÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA DO AR
DE ADMISSÃO

Tese 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 Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi

Coorientador: Prof. Dr. Carlos I. Yamamoto

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B733i Borillo, Guilherme Cardoso
Inventário das emissões veiculares de um motor diesel euro V
utilizando biodiesel e variações de pressão e temperatura do ar de
admissão[recurso eletrônico] / Guilherme Cardoso Borillo – Curitiba,
2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Coorientador: Prof. Dr. Carlos I. Yamamoto

1. Ar – Poluição. 2. Biodiesel. 3. Diesel – Poluentes. 4. Toxicidade.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ricardo Henrique
Moreton. III. Yamamoto, Carlos I. IV. Título.

CDD: 621.436

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



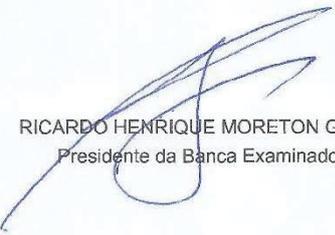
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

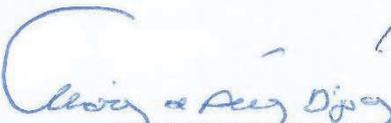
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GUILHERME CARDOSO BORILLO** intitulada: **INVENTÁRIO DAS EMISSÕES VEICULARES DE UM MOTOR DIESEL EURO V UTILIZANDO BIODIESEL E VARIAÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA DO AR DE ADMISSÃO**, sob orientação do Prof. Dr. RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2019.


RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI
Presidente da Banca Examinadora


MARCIO DE ALMEIDA D'AGOSTO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)


YARA DE SOUZA TADANO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)


MARILDA MUNARO
Avaliador Interno


ARION ZANDONÁ FILHO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - PPGEQ)

Aos meus pais, Rui e Lucia, e ao meu irmão, Gustavo, que sempre me incentivaram e inspiraram, com muito amor e carinho, a seguir meu caminho, sabendo que sempre teria um lugar para voltar.

A minha amada esposa, Bruna, que sempre me apoiou nos momentos mais difíceis da minha vida.

Ao meu filho recém-chegado, Arthur, que com olhos grandes e brilhantes e um sorriso maravilhoso, já conseguiu me mudar para sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos da minha família, em especial ao meu pai e a minha mãe, Rui Borillo e Lucia Elena Cardoso Borillo, e ao meu irmão, Gustavo Cardoso Borillo, pelo amor e apoio durante todos esses anos e por sempre me inspirarem a ser melhor.

A minha amada esposa, Bruna Rossini Gelsi Borillo, pelo amor, carinho e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também aos professores Ricardo Henrique Moreton Godoi, Ana Flavia Locateli Godoi e Carlos Yamamoto por todo o suporte, orientação e principalmente pelas oportunidades que me foram oferecidas.

Aos meus amigos e ao grupo de pesquisa. A Cybelli por compartilhar seu conhecimento, pela amizade e suporte durante esses anos. Ao Thiago, Fábio e Sarah pela amizade e por sempre estarem prontos para ajudar. A Camila e Hugo pela ajuda com as análises.

Ao LACAUT – Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos e toda sua equipe por todo o suporte oferecido durante o doutorado.

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

A todos que me ajudaram, Muito obrigado!

RESUMO

O setor de transporte, impulsionado pelas reduções nas reservas de petróleo e por padrões de emissão cada vez mais restritivos, têm buscado uma combinação entre novos combustíveis e tecnologias, que proporcionam uma menor dependência do petróleo concomitante a uma redução da emissão de poluentes atmosféricos. Dentre algumas possibilidades, a mistura de biodiesel com o diesel regular associado ao sistema de pós-tratamento SCR (Redução Catalítica Seletiva com utilização de Ureia) nos motores de ciclo Diesel é uma alternativa efetiva. Apesar desta combinação do uso de biodiesel em diversas frações e SCR, ainda não há consenso científico sobre as contribuições de cada parâmetro nas emissões, principalmente nas emissões não regulamentadas. Nesse contexto, o objetivo da presente pesquisa foi a determinação das emissões gasosas e particuladas provenientes da emissão de um motor Euro V-SCR utilizando como combustíveis as seguintes proporções de diesel e biodiesel de soja: B8, B15, B50, B75, B100. Para as proporções B8 e B100, também foram testadas variações de pressão (900 e 1000 hPa) e temperatura (15 e 30 °C) do ar de admissão, simulando-se assim as emissões gasosas e particuladas em diferentes cenários climáticos brasileiros. Os experimentos foram realizados em uma bancada de teste de emissões em motores, utilizando o ciclo Europeu de Regime Transiente (ETC). As emissões gasosas foram analisadas por um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na fração particulada, amostrada em filtros de quartzo, foram quantificadas as concentrações de HPAs e Nitro-HPAs associados ao material particulado total. Para a análise destes compostos foi utilizado um cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (CG-MS/MS). Os resultados mostram que a adição de biodiesel na mistura com o diesel em maiores proporções é benéfica para a emissão de CO e NMHC. Por outro lado, foi observada uma tendência de aumento para as emissões de NO_x de B8 até B100. Considerando as emissões gasosas não legisladas, a NH₃, N₂O e HCHO apresentaram uma tendência de aumento com a utilização de maiores proporções de biodiesel, resultado contrário ao encontrado para o SO₂ e HCD que exibiram uma tendência de redução das emissões. As concentrações de HPAs também reduzem com o aumento das porcentagens de biodiesel, entretanto os valores de Toxicidade Equivalente Total (TET) aumentam consideravelmente. A utilização B100 duplicou os valores de TET em relação ao B8, para todas as condições de temperatura e pressão do ar de admissão estudadas. Os valores de TET indicaram que a condição de 900 hPa e 15 °C, simulação análoga as condições meteorológicas de Porto Alegre, é o cenário menos favorável para utilização B100. Baseado neste estudo, a utilização de até 15% de biodiesel na mistura com o diesel não impacta negativamente as emissões, não sendo um contraponto aos outros benefícios do biodiesel.

Palavras-chave: Material particulado, Emissões gasosas, HPAs, Nitro-HPAs, Ciclo Transiente, Toxicidade.

ABSTRACT

The transport sector, driven by reductions in oil reserves and more restrictive emission standards have been seeking a combination of new fuels and technologies engines that provide less dependence on oil at the same time as reducing emissions of air pollutants. Among the current possibilities, the biodiesel blending associated with the Urea Selective Catalytic Reduction (SCR) aftertreatment system in heavy-duty diesel engines is an actual possibility. Despite the combination of biodiesel use in multiple fractions and aftertreatment system, there is still no scientific agreement on the elements of these emissions, mainly comprising the unregulated emissions. On that front, the objective of the present research was to determine the gaseous and particulate emissions from a Euro V-SCR engine using as fuel the following proportions of soybean biodiesel: B8, B15, B50, B75, B100. For the B8 and B100 proportions, variations in pressure (900 and 1000 hPa) and temperature (15 and 30 °C) of the intake air have also experimented and hence simulating gaseous and particulate emissions in distinct Brazilian climate scenarios. The experiments were performed on an engine emission bench using the European Transient Regime Cycle (ETC). Gaseous emissions were analyzed by a Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). In the particulate fraction, sampled in quartz filters, the concentrations of PAHs and Nitro-PAHs extracted from the total particulate matter were quantified. For the analysis of PAHs and Nitro-PAHs compounds, a gas phase chromatography coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (CG-MS/MS) was used. The results show that the addition of biodiesel in the mixture with diesel in higher proportions is advantageous for CO and NMHC emission. On the other hand, a rising trend was observed for NO_x emissions from B8 to B100. Considering the unregulated gaseous emission, NH₃, N₂O, and HCHO showed a rising trend when higher proportions of biodiesel were used, unlike the SO₂ and HCD emission, which exhibited a decreasing trend of emissions. PAHs also decrease with higher biodiesel percentages, however, the Total Equivalent Toxicity (TET) values increase considerably. The use of B100 doubled the TET values compared to B8 for all intake air temperature and pressure conditions. TET values indicated that the 900 hPa and 15 °C condition, an analogous condition to Porto Alegre weather, is the least favorable scenario for the use of B100. Based on this study, the use of up to 15% biodiesel in diesel blends does not impact negatively the emissions, and it is not a counterpoint to the other benefits of biodiesel.

Key words: Particulate Matter, Gaseous emission, PAHs, Nitro-PAHs, Transient Cycle, Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Curva de sucateamento para veículos do ciclo Diesel.	25
Figura 2- Representação do material particulado de diesel formado durante a combustão.	31
Figura 3- Fórmula estrutural, molecular, massa molar e fase de distribuição dos 16 HPAs de interesse prioritário definido pela EPA Estados Unidos.	33
Figura 4 – Fórmula estrutural de quatro Nitro-HPAs mais comuns.	34
Figura 5 - Esquema do mecanismo de formação do 2-Nitropireno e 2-Nitrofluoranteno.	35
Figura 6 - Região de "baía" no benzo[a]pireno.	37
Figura 7 - Exemplo de um pistão de um motor de 4 tempos Diesel.	39
Figura 8 - Sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com intercooler.	41
Figura 9 - Esquema simplificado do sistema de pós-tratamento SCR.	52
Figura 10 - Motor utilizado na pesquisa no banco de provas com dinamômetro.	58
Figura 11 - Ciclo Transiente Europeu (ETC) utilizando uma bancada de chassi com velocidade do veículo (km h^{-1}) em relação ao tempo de ensaio.	59
Figura 12 - Ciclo Transiente Europeu (ETC) utilizando uma bancada de motores com velocidade do motor (%) em relação ao tempo de ensaio.	60
Figura 13 - Esquema do funcionamento do FTIR SESAM i60 FT da marca AVL.	66
Figura 14 - Suporte para filtro de MP total da bancada de emissões.	69
Figura 15- Esquema de funcionamento do extrator ASE 150 (Dionex).	70
Figura 16 -Filtro amostrado e filtro branco armazenados em placa de Petri de vidro (esquerda) e Cella de extração de 10 ml com filtro (direita).	71
Figura 17 - Emissão de (a)HCD e (b)NMHC em mg kWh^{-1}	85
Figura 18 - Emissão dos hidrocarbonetos individuais, que participam do somatório HCD, em mg kWh^{-1} : (a) etano, n-octano, propano e o propileno; (b) acetileno, etileno, metano e 1,3-butadieno.	87
Figura 19- Emissão de formaldeído em mg kWh^{-1}	89
Figura 20 – Emissão de (a) NO e NO_x e (b) NO_2 , em mg kWh^{-1} , utilizando diversas proporções de biodiesel.	93
Figura 21- Emissão de N_2O e NH_3 , em mg kWh^{-1} , variando as proporções de biodiesel na mistura com diesel.	96
Figura 22 - Emissão de CO e SO_2 variando as proporções de biodiesel na mistura com diesel em mg kWh^{-1}	98

Figura 23 – Emissão de HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos variando a proporção de biodiesel, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$	103
Figura 24 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs entre as condições de amostragem, com barra de desvio padrão.....	106
Figura 25 - Emissão de MP total variando a porcentagem de biodiesel, em mg kWh^{-1}	108
Figura 26 - Emissão de Nitro-HPAs totais e Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos variando a proporção de biodiesel, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$	113
Figura 27 – Emissão de HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos provenientes da emissão de B8 variando pressão e temperatura ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).....	117
Figura 28 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs variando pressão e temperatura para B8, com barra de desvio padrão.....	118
Figura 29 - Emissão de MP total variando a pressão e temperatura para o B8, em mg kWh^{-1}	119
Figura 30 - Emissão de HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos provenientes da emissão de B100 variando pressão e temperatura ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).....	121
Figura 31 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs variando pressão e temperatura para B100, com barra de desvio padrão.....	122
Figura 32- Emissão de MP total variando a pressão e temperatura para o B100, em mg kWh^{-1}	123
Figura 33 - Emissão de Nitro-HPAs totais e Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B8, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$	126
Figura 34 - Emissão de Nitro-HPAs totais e Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B100, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de emissão Proconve para veículos pesados (g kWh^{-1}), para o ciclo ESC, e teor de enxofre no diesel.	49
Tabela 2 - Resultados da caracterização dos combustíveis B8 e B100 utilizados nos ensaios.	62
Tabela 3 - Pressão e temperatura média para cada condição experimental considerando o B8 e B100.	64
Tabela 4 - Lista das substâncias monitorada pelo FTIR AVL SESAM i60 FT com os respectivos valores de precisão e limite de detecção.	67
Tabela 5 - Fatores de Toxicidade Equivalente para uma mistura de HPAs.	79
Tabela 6 - Emissão média de hidrocarbonetos variando a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel.	83
Tabela 7- Resultados da combinação sequenciada dos testes ANOVA e Tukey para as emissões de hidrocarbonetos individuais.	88
Tabela 8 - Emissão média dos compostos nitrogenados variando a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel.	91
Tabela 9 - Resultado da combinação sequenciada dos testes ANOVA e Tukey para as emissões de compostos nitrogenados.	92
Tabela 10 - Emissão média de óxido de carbono e dióxido de enxofre variando a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel (mg kWh^{-1}).	98
Tabela 11 - Resultado da combinação sequenciada dos testes ANOVA e Tukey para as emissões de compostos nitrogenados.	99
Tabela 12- Emissão de HPAs associados ao material particulado variando a proporção de biodiesel na mistura com diesel ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).	102
Tabela 13 - Toxicidade Equivalente Total da emissão de HPAs calculada em relação ao Benzo[a]pireno.	110
Tabela 14 - Emissão de Nitro-HPAs associados ao material particulado variando a proporção de biodiesel na mistura com diesel ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).	112
Tabela 15 - Emissão de HPAs associados ao material particulado variando pressão e temperatura do ar de admissão utilizando o B8 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).	116
Tabela 16 - Emissão de HPAs associados ao material particulado variando pressão e temperatura do ar de admissão utilizando o B100 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).	120

Tabela 17 - Toxicidade Equivalente Total da emissão de HPAs em relação ao Benzo[a]pireno.	124
Tabela 18 - Emissão de Nitro-HPAs associados ao material particulado variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B8 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).	125
Tabela 19 - Emissão de Nitro-HPAs associados ao material particulado variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B100 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).	127

QUADROS

Quadro 1 - Propriedades do óleo diesel.	43
Quadro 2 - Capitais representativas das condições estudadas com suas respectivas Temperaturas e pressões atmosféricas médias e nomenclatura que será utilizada.	63
Quadro 3 - Parâmetros do analisador FTIR AVL SESAM i60 FT.....	65
Quadro 4 – Lista dos HPAs e Nitro-HPAs analisados e informações sobre os padrões internos, tempo de retenção e seleção dos íons de quantificação e qualificação.....	73
Quadro 5 – Limite de quantificação e parâmetros das curvas analíticas usadas para os HPAs e Nitro-HPAs.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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*

C₂H₄ – Eteno

C₃H₆ – Propileno

C₂H₂ – Acetileno

C₂H₆ – Etano

CH₄ – Metano

C₃H₈ – Propano

C₄H₆ – 1,2-Butadieno

CG-MS – Cromatografia de fase gasosa acoplada à espectroscopia de massa

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs - Compostos orgânicos voláteis

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

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

HC - Hidrocarboneto

HCD - Hidrocarbonetos do diesel

HCHO – Formaldeído

HCN – Cianeto de hidrogênio

HDT - Hidrotratamento

HPA - Hidrocarboneto Policíclico Aromático

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

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

NC₈ - N-octano

Nitro-HPA - Hidrocarboneto policíclico aromático nitrado

N₂O – Óxido nitroso

NH₃ - Amônia

NO_x – Óxidos de nitrogênio

NR - Norma Técnica

O₃ - Ozônio

OMS (Organização Mundial da Saúde)

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

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

SO_x - Óxidos de enxofre

SO₂ - Dióxido de enxofre

UNICEF – Fundo das Nações Unidas para a Infância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO GERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 POLUIÇÃO DO AR E SAÚDE HUMANA	21
2.2 EMISSÕES VEICULARES	24
2.2.1 Frota de veículos	24
2.2.2 Poluentes presentes nas emissões veiculares	26
2.2.2.1 Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	26
2.2.2.2 Óxidos de enxofre (SO _x).....	28
2.2.2.3 Hidrocarbonetos (HC)	29
2.2.2.4 Material Particulado (MP).....	30
2.2.2.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Nitro-HPAs	31
2.3 MOTOR DIESEL	38
2.3.1 Sistema de alimentação de motores diesel.....	40
2.4 COMBUSTÍVEIS	42
2.4.1 Diesel	42
2.4.2 Biodiesel	46
2.5 LEGISLAÇÃO E REDUÇÃO DAS EMISSÕES VEÍCULARES	47
2.5.1 Proconve	48
2.5.2 Sistemas de pós-tratamento.....	50
2.5.2.1 DPF (Filtro de Particulado de Diesel)	50
2.5.2.2 EGR (Recirculação dos Gases de Exaustão)	51
2.5.2.3 SCR (Redução Catalítica Seletiva)	51
2.6 ESTUDOS RELACIONADOS A EMISSÕES VEICULARES	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 ENSAIOS DE EMISSÃO	57
3.1.1 Motor e dinamômetro	57
3.1.2 Ciclo Transiente Europeu (ETC).....	58
3.1.3 Combustíveis utilizados para os ensaios de emissão.....	60
3.1.4 Variações da pressão e temperatura do ar de admissão	62

3.1.5	Validação dos ensaios e plano de amostragem	64
3.2	AMOSTRAGEM E ANÁLISE DOS GASES DE EXAUSTÃO.....	65
3.3	AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE HPAS E NITRO-HPAS ASSOCIADOS AO MP TOTAL.....	68
3.3.1	Amostragem do MP total.....	68
3.3.2	Extração	69
3.3.3	Análise de HPAs e Nitro-HPAs	71
3.3.4	Curvas analíticas e limites quantificação.....	74
3.3.5	Acurácia e teste de recuperação	76
3.3.6	Conversão de unidade.....	77
3.3.7	Análise da Toxicidade Equivalente Total (TET)	78
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1	EMISSÕES GASOSAS	82
4.1.1	Hidrocarbonetos	82
4.1.2	Compostos nitrogenados.....	91
4.1.3	Monóxido de carbono e dióxido de enxofre	97
4.2	Emissões de hpas e nitro-hpas associados ao material particulado	100
4.2.1	Influência do uso de diferentes frações de biodiesel na emissão de HPAs	101
4.2.2	Influência do biodiesel na emissão de Nitro-HPAs.....	111
4.2.3	Influência da variação de pressão e temperatura do ar de admissão na emissão de HPAs.....	114
4.2.4	Influência da variação de pressão e temperatura do ar de admissão na emissão de Nitro-HPAs.....	125
5	CONCLUSÃO	129
	REFERÊNCIAS.....	131
	APÊNDICE A.....	151
	APÊNDICE B.....	153

1 INTRODUÇÃO

Uma das áreas de estudo que apresenta grande distanciamento entre conhecimento e ação é a saúde ambiental. Mesmo após décadas de estudos comprobatórios da relação direta entre poluição atmosférica e efeitos adversos à saúde da população, políticas públicas de ações efetivas ainda são escassas, principalmente nos países em desenvolvimento onde o cenário político não prioriza ações preventivas relacionadas ao meio ambiente.

Dessa forma, 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 uma estratégia de autossuficiência energética. Para tal movimento é necessária a realização de análises consistentes sobre as consequências do uso dos biocombustíveis para a saúde, expressas em termos de produção e emissões. Em segundo lugar, o crescimento econômico ocasionou um aumento das 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, muitas vezes negligenciadas 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. Esse transporte é totalmente dependente dos combustíveis fósseis, em particular da gasolina, do diesel e do GNV (gás natural veicular). Como a quantidade de petróleo disponível é limitada, e o seu custo altamente dependente de decisões geopolíticas e econômicas, a necessidade de novas tecnologias de motores e de combustíveis alternativos é a perspectiva concreta para amenizar os efeitos deletérios à saúde humana causados pela utilização desses combustíveis.

As emissões provenientes do diesel, especificamente, contêm centenas de compostos químicos, englobando as fases gasosa e particulada. Ambas apresentam componentes cancerígenos como formaldeído, hidrocarbonetos aromáticos leves, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e Nitro-HPAs. Esses poluentes ainda não são legislados no Brasil, ou seja, não possuem limites estabelecidos na legislação. O monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), hidrocarbonetos (HC), dióxido de enxofre (SO₂) e o material particulado (MP) possuem limites e metas de redução de emissão regulamentados pelo Proconve (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores) (MMA, 2019).

Os motores, ciclo Diesel, apresentam a vantagem da redução da emissão de CO e hidrocarbonetos totais em comparação aos motores de ignição por faísca, porém geram grandes quantidades de material particulado fino (TURRIO-BALDASSARRI et al., 2004).

Assim os benefícios dos biocombustíveis sobre o diesel tradicional, incluem maior segurança energética, impacto ambiental reduzido e melhoria nas relações socioeconômicas vinculadas ao setor rural. Com tais justificativas, espera-se um aumento significativo na utilização de biodiesel pelo mercado automotriz, nacional e internacional, durante os próximos 4 anos, chegando a uma porcentagem de 15% na mistura com diesel. Entre os biocombustíveis mais comuns pode-se citar o biodiesel das sementes oleaginosas, gorduras, algodão, coco, milho e gordura animal (DEMIRBAS, 2008; YAAKOB et al., 2013). Apesar do longo histórico de utilização e pesquisas, ainda não existe consenso sobre as emissões geradas por esse biocombustível e o principal motivo é a grande diversidade de matrizes para sua produção, que impacta diretamente em sua composição.

Além da utilização do biodiesel, nos últimos anos a indústria automotiva desenvolveu novas tecnologias para os motores a fim de reduzir as concentrações de poluentes emitidos para a atmosfera. Os denominados sistemas de pós-tratamento, foram desenvolvidos para motores ciclo Diesel com o objetivo de impulsionar a redução de emissões poluentes. Atualmente, no Brasil, os limites de emissões para esses sistemas são legislados pelo Proconve e, na Europa, pelas Normas Euro de emissões. Tais programas também normatizam a utilização de combustíveis com reduzido teor de enxofre, como o D-S10 (diesel com 10 ppm de enxofre). Um dos sistemas de pós-tratamento comerciais é o SCR (*Selective Catalytic Reduction*). A Redução Catalítica Seletiva visa o controle de emissões de NO_x (óxidos de nitrogênio) através da adição de uma solução de ureia e água no sistema de escapamento do motor, sendo amplamente usado devido à sua eficiência e seletividade (FU et al., 2013; GUAN et al., 2014).

A adição de biodiesel ao diesel regular, em sinergia com novas tecnologias, suscita a necessidade de estudos sistemáticos dos impactos da composição do combustível no desempenho do motor, principalmente em relação às emissões de poluentes não legislados. Além disso, variações nas condições climáticas (pressão e temperatura de emissão) podem interferir diretamente na geração dos poluentes uma vez que o motor é configurado para determinadas faixas de condições definidas pelo fabricante. Devido a suas dimensões, o Brasil possui grandes variações de parâmetros meteorológicos interferindo diretamente na emissão de compostos legislados e não legislados.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a emissão de poluentes gasosos e particulados, legislados e não legislados, provenientes de um motor Diesel Euro V utilizando diferentes proporções de diesel e biodiesel de soja (B8, B15, B50, B75 e B100), sob diferentes condições de temperatura (15 °C e 30 °C) e pressão (900 hPa e 1000 hPa) do ar de admissão.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a emissão de poluentes gasosos através da quantificação por FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) de NO, NO₂, NO_x, CO, SO₂ (dióxido de enxofre), NH₃ (amônia), N₂O (óxido nitroso), AHC (hidrocarbonetos aromáticos), HC, NMHC (hidrocarbonetos não metano) e hidrocarbonetos específicos provenientes da queima de misturas de diesel/biodiesel (B8, B15, B50, B75 e B100), em um motor Diesel operando em ciclo transiente;

- Avaliar as emissões particulada através da quantificação do material particulado por gravimetria, e dos HPAs e Nitro-HPAs a ele associados por GC-MS/MS, utilizando diferentes proporções de diesel/biodiesel (B8, B15, B50, B75 e B100), em um motor Diesel operando em ciclo transiente;

- Avaliar as emissões particulada através da quantificação do material particulado por gravimetria, e dos HPAs e Nitro-HPAs a ele associados por GC-MS/MS, utilizando diferentes condições de temperatura (15 °C ou 30 °C) e pressão (900 hPa ou 1000 hPa) do ar de admissão para o B8 e B100, em um motor Diesel operando em ciclo transiente;

- Estimar o impacto da variação das misturas de diesel/biodiesel e da pressão e temperatura do ar de admissão na toxicidade das emissões gasosas e particuladas provenientes de um motor de ciclo Diesel operando em ciclo transiente através do cálculo de toxicidade equivalente total;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO DO AR E SAÚDE HUMANA

A exposição à poluição atmosférica é reconhecidamente um dos maiores riscos ambientais para a saúde humana (TONG et al., 2012; UNICEF, 2016; LANDRIGAN, 2017a). Seus efeitos abrangem desde um aumento nas admissões hospitalares e visitas ao pronto-atendimento até ao aumento do risco de mortes prematuras (OMS, 2018a). Segundo a estimativa da Organização Mundial da Saúde (OMS) realizada em 2011, a poluição atmosférica era a responsável por aproximadamente 2 milhões de mortes prematuras por ano no mundo (TONG et al, 2012). Em 2016 uma nova estimativa da OMS apontou aproximadamente 4,2 milhões de mortes prematuras por ano (OMS, 2018b) e, na ausência de um controle mais rígido, essa estimativa pode chegar a valores entre 6 e 9 milhões em 2060 (LANDRIGAN, 2017b). Essas estimativas estão relacionadas diretamente com inúmeras enfermidades: doenças cardíacas, derrames, doença pulmonar obstrutiva crônica, câncer de pulmão e infecções respiratórias agudas em crianças e idosos. Em uma análise percentual, a poluição atmosférica é responsável por (OMS, 2018a):

- 25% de todas as mortes e doenças relacionadas a câncer de pulmão;
- 17% de todas as mortes e doenças relacionadas a infecções respiratórias agudas;
- 16% de todas as mortes e doenças relacionadas a derrames;
- 15% de todas as mortes e doenças relacionadas a doença cardíaca isquêmica;
- 8% de todas as mortes e doenças relacionadas a doença pulmonar obstrutiva crônica.

Inúmeros são os efeitos deletérios da poluição atmosférica na saúde da população. Esses efeitos possuem diferentes intensidades e se manifestam de forma diferente devido ao tempo de exposição, concentração do poluente e parcela da população afetada (POPE & DOCKERY, 2012; UNICEF, 2016; SALDIVA, 2018; OMS, 2018). Os principais efeitos adversos a saúde são: efeitos comportamentais e cognitivos, inflamação pulmonar e sistêmica, asma, bronquite, alterações do calibre das vias aéreas, do tônus vascular e do controle do ritmo cardíaco, alterações reprodutivas, morbidade e mortalidade por doenças cardiorrespiratórias e

aumento da incidência de neoplasias (SALDIVA, 2018; OMS, 2018; USEPA, 2018). Tanto a exposição crônica como a aguda podem apresentar vários níveis de gravidade, os quais estão relacionados com a quantidade de pessoas afetadas. Por exemplo, quando os níveis de poluição aumentam, uma grande parcela da população apresentará alterações cognitivas, irritabilidade ou algum tipo de desconforto. Uma quantidade menor de pessoas pode apresentar inflamação pulmonar e uma parcela menor ainda algum tipo de alteração funcional, como aumento da pressão arterial. Em alguns casos, devido a problemas de saúde pré-existentes, a exposição a níveis mais altos de poluição do ar pode ocasionar a morte do indivíduo no dia da exposição ou nos dias subsequentes (SALDIVA, 2018).

Alguns desses efeitos adversos não são considerados nas estimativas, pois geralmente não são associados a poluição do ar nas notificações compulsórias. Além disso, grande parte dos estudos epidemiológicos e banco de dados consideram os efeitos mais graves causados pelos poluentes atmosféricos como internações e mortes. Os efeitos não notificados podem impactar diretamente na qualidade de vida (SALDIVA, 2018).

As crianças, idosos e pessoas com doenças pré-existentes formam um grupo extremamente vulnerável a poluição do ar. As crianças, além de não possuírem o sistema imunológico e respiratório totalmente formados, respiram 50% mais ar por quilograma de massa corporal que os adultos, sob condições normais de respiração. Esse grupo da população também possui uma maior área superficial nos pulmões que um adulto e permanecem por mais tempo em ambientes externos aumentando o tempo de exposição a maiores concentrações de poluentes provenientes das emissões veiculares e industriais (SCHWARTZ, 2004). Os efeitos da poluição do ar também podem ocorrer antes do nascimento, já que a exposição materna está associada ao baixo peso de nascimento, nascimentos prematuros e menor tempo gestacional (OMS, 2018a). No caso de pessoas idosas e/ou com doenças pré-existentes os riscos estão associados a deterioração do sistema respiratório ao longo da vida, doenças crônicas, sistema imunológico mais enfraquecido e a diminuição da capacidade de filtrar e expelir substâncias indesejadas levando a problemas nos pulmonares e cardíacos (LAUMBACH, MENG & KIPEN, 2015; SIMONI et al., 2015).

As principais substâncias que possuem forte correlação com os efeitos deletérios para a saúde humana e de grande preocupação para a saúde pública são: material particulado (PM), ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂) (OMS, 2018a). Essas substâncias estão presentes na composição da atmosfera, mesmo em ambientes não poluídos, podendo até serem benéficas, como o ozônio estratosférico, que filtra os raios ultravioletas

provenientes do sol. Os gases e partículas que compõem a atmosfera podem ser classificados como primários (emitidas diretamente da fonte, exemplo NO_x) ou secundários (formados através de reações entre os componentes primários, exemplo O_3) (BAIRD, 2011). Dessa forma, a poluição atmosférica ocorre quando existe uma alteração na composição da atmosfera, como o aumento das concentrações das substâncias citadas, alterando as propriedades do ar, tornando-o impróprio, nocivo ou inconveniente à saúde, ao bem-estar público, à vida animal e vegetal e, até mesmo, a alguns materiais (CONAMA, 1990). Nesta definição, a emissão dos poluentes abrange desde as emissões naturais, como vulcões, quanto as antropogênicas, como as indústrias e os veículos automotores (BRANCO & MURGEL, 2004). Entretanto, grande parte das alterações observadas na composição do ar atmosférico, mais precisamente na troposfera, possuem origem antropogênica. Assim, é possível definir poluição como materiais indesejados e perigosos que são introduzidos no ambiente pela atividade humana que ameaçam a saúde humana e o ecossistema (LANDRIGAN et al., 2017b).

A natureza da poluição atmosférica vem se alterando ao longo do tempo. Dois tipos de poluição podem ser considerados: poluição do ar doméstico e poluição do ar ambiente. A poluição do ar doméstico é caracterizada principalmente pela queima de biomassa (madeira, palha e folhas secas) e carvão para aquecimento doméstico e preparo de alimentos. Esse tipo de poluição tem diminuído devido a maior utilização do gás liquefeito de petróleo (GLP) e fontes “renováveis” de energia. Dessa forma, as mortes associadas a poluição doméstica têm reduzido nos países em desenvolvimento, os principais afetados por esse tipo de poluição. Em oposição a esse declínio, a poluição do ar ambiente e as mortes a ela associadas estão aumentando impulsionadas pela rápida expansão dos centros urbanos e megacidades, globalização da produção industrial, intensificação do uso de pesticidas e substâncias químicas tóxicas e pelo aumento do uso de veículos automotores (LANDRIGAN et al., 2017a).

A poluição do ar ambiente é responsável por inúmeras perdas econômicas, sociais e ambientais: despesas médicas, perdas na produtividade, doenças, mortes e degradação ambiental. Os custos dessas perdas não são de fácil percepção, pois possuem consequências a longo prazo sobre uma quantidade grande de pessoas e destrói aos poucos as reservas naturais, chegando a patamares que podem promover uma distorção nos gastos com saúde pública e na economia, prejudicando as previsões de crescimento de um país inteiro (WORLD BANK, 2016; LANDRIGAN et al., 2017a).

Grande parte dos poluentes que degradam a qualidade do ar ambiente provem da queima de combustíveis fósseis em veículos automotores (LOYOLA et al., 2009; CETESB,

2015). 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 (MMA, 2011). Esse contexto 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)

Entretanto os efeitos negativos causados pela poluição do ar podem ser prevenidos e controlados. O primeiro passo a ser dado é entender que a poluição do ar ambiente não é uma consequência inevitável do crescimento econômico moderno. As estratégias que tem se mostrados efetivas incluem o estabelecimento e cumprimento de padrões de qualidade do ar; redução da emissão de termelétricas e outras fontes estacionária; migração para fontes energéticas mais limpas e renováveis; proibição do uso de combustíveis fósseis nos centros das cidades; aprimoramento contínuo do transporte público; padrões de emissões veiculares mais restritivos e definição de padrões mandatórios de eficiente para carros, ônibus e caminhões (LANDRIGAN et al., 2017a).

2.2 EMISSÕES VEICULARES

2.2.1 Frota de veículos

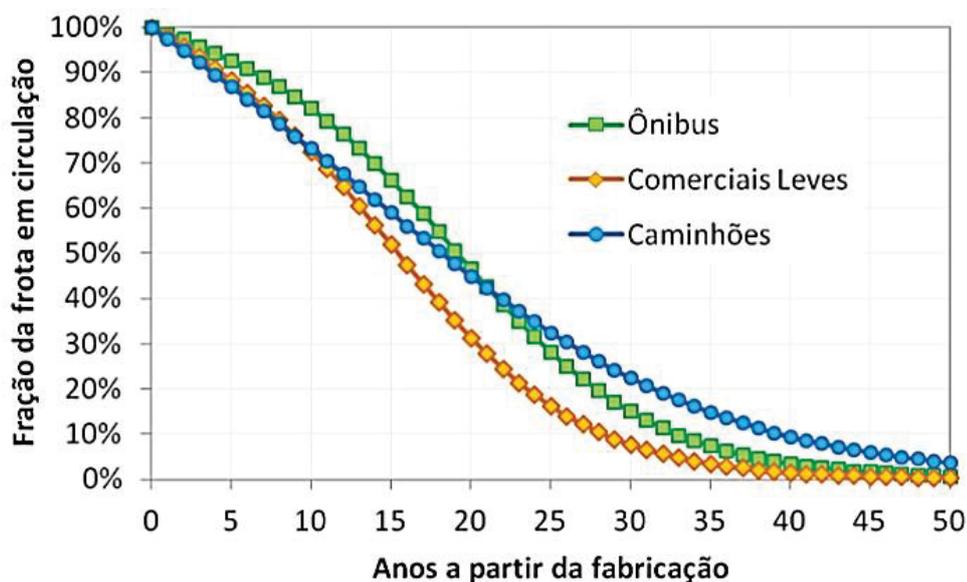
Os veículos automotores são responsáveis pela emissão de inúmeras substâncias tóxicas na atmosfera. Essas substâncias se concentram nos grandes centros urbanos, onde a quantidade de veículos é maior, entretanto geram consequências locais, regionais e globais. Tanto em países em desenvolvimento como o Brasil, China, Índia, Rússia e México quanto em países desenvolvidos como Estados Unidos e Austrália, é possível observar uma tendência de aumento na frota veicular (CETESB, 2018; OICA, 2018).

De acordo com o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários do Ministério do Meio Ambiente (MMA), em 2012 o Brasil atingiu a marca de aproximadamente 49 milhões de veículos em uso, com 57% correspondendo a automóveis, 28% a motocicletas, 11% a veículos comerciais leves, 3% de caminhões e 1% de ônibus. O crescimento em relação aos valores de 2009, quando foi realizado o primeiro

inventário, foi de 27% (BRASIL, 2013). Em 2017, a frota nacional chegou a aproximadamente 56 milhões de veículos. Neste levantamento, cerca de 6 milhões de veículos (9,9%) utilizam o diesel como combustível (SINDPEÇAS, 2018). O Estado de São Paulo possui cerca de 40% da frota automotiva do país. Em dezembro de 2013 a Companhia de Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) relatou uma frota de aproximadamente 14,8 milhões de veículos, sendo 9,8 milhões de automóveis, 1,9 milhões de comerciais leves, 540 mil ônibus e caminhões e 2,6 milhões de motocicletas (CETESB, 2018).

De 2015 até 2017 a relação entre a população residente e a frota veicular, 4,8 habitantes por veículo, se manteve estável. Na comparação entre 2007 (7,2 hab./veículos) e 2017, essa relação diminuiu 34,2%. Em 1980, essa relação era de 12,79 hab./veículo, mostrando que a frota de veículos cresce a uma taxa mais elevada que a população brasileira (BRASIL, 2014; SOUZA, 2017). Outro dado importante é a idade da frota, a qual atingiu uma média de 9 anos e 7 meses em 2017, subindo cerca de 1 ano desde 2012. A frota de veículos que utilizam diesel como combustível possui uma média maior que a global chegando a 10 anos e 8 meses (SINDPEÇAS, 2018). A Figura 1 mostra a porcentagem da frota em relação a sua idade.

Figura 1- Curva de sucateamento para veículos do ciclo Diesel.



Fonte: BRASIL, 2014.

2.2.2 Poluentes presentes nas emissões veiculares

A composição química e física das emissões veiculares dependem de inúmeros fatores como: 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. Essas características são mais relevantes nos veículos pesados de ciclo Diesel, pois trafegam por maiores distâncias com uma frequência alta (TADANO et al., 2014). Além disso, as emissões desse tipo de veículo, desde 2013, são classificadas pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) como carcinogênicas para os humanos, aumentando a preocupação e os desafios de conter a poluição em vários países (BORILLO et al., 2018)

Os poluentes relacionados ao uso desses veículos possuem origem primária ou secundária. 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), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e material particulado (MP) (CETESB, 2014; SILVA, 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*), poluentes secundários perigosos para a saúde humana e meio ambiente (ATKINSON, 1998; DERWENT et al., 1998). A seguir estão detalhadas as características dos principais poluentes da emissão de um motor Diesel: NO_x, SO₂, HC, MP e HPAs.

2.2.2.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

São considerados óxidos de nitrogênio os gases que possuem oxigênio e nitrogênio em sua composição como o dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido de nitrogênio (NO) e o óxido nitroso (N₂O) (BAIRD, 2011). São classificados como poluentes primários, possuindo fontes naturais (vulcões) e antropogênicas (queima de combustíveis fósseis). Esses gases estão presentes em grande quantidade na atmosfera dos grandes centros urbanos. Os óxidos de nitrogênio são formados a partir da reação do nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) quando submetidos a elevadas temperaturas, condição encontrada nas câmaras de motores a combustão e em plantas térmicas de geração de energia elétrica. Altas pressões podem potencializar a

emissão desses compostos. Em menores concentrações, também podem ser encontrados na fumaça de cigarro (BRASIL, 2010; BAIRD, 2011; VERGNHANINI FILHO, 2016).

O óxido de nitrogênio é um gás tóxico, com cheiro forte e adocicado e quando a temperatura ambiente possui uma coloração marrom. Na atmosfera, é incolor devido a temperatura e rapidamente reage com oxigênio e outras substâncias possuindo um baixo tempo de residência. Como produto da reação com o oxigênio forma-se o NO_2 , que também possui odor marcante e reatividade a outros compostos presentes na atmosfera. Em condições específicas nos grandes centros urbanos, onde sua concentração é elevada, é percebido como um nevoa amarelada, já que absorve a luz solar (CARMO & PRADO, 1999; BRAGA et al. 2001; SILVA 2006).

Alternando-se em diversos estágios de oxidação, o NO_x participa de inúmeras e complexas reação químicas e fotoquímicas na atmosfera. Com interação desses óxidos com a água, oxigênio e outras substâncias químicas é possível a formação de chuva ácida. Em ambientes costeiros contribuem para a poluição de nutrientes nas águas marinhas. As reações na presença de luz e dos COVs originam oxidantes fotoquímicos como ozônio troposférico, peróxidos, acetaldeído e formaldeído, poluentes secundários que são extremamente nocivos à saúde humana e ao patrimônio material (BRAGA et al. 2001; VERGNHANINI FILHO, 2016; USEPA, 2018).

A principal via de formação dos óxidos de nitrogênio no processo de combustão é a térmica, na qual ocorre a oxidação do nitrogênio do ar em altas temperaturas. Como esse processo depende de temperaturas muito elevadas, as reações ocorrem principalmente dentro do cilindro e no início da exaustão do motor. Embora a taxa de formação seja lenta em relação ao processo de combustão, ela aumenta exponencialmente com a temperatura dos gases de exaustão (HAYHURST & VINCE, 1980; MARTINS, 1998).

Outros mecanismos contribuem para a formação dos NO_x . No processo chamado de imediato o NO é formado rapidamente e possui forte correlação com a quantidade de combustível injetado no processo de queima. Esta reação é iniciada quando os radicais presentes nos hidrocarbonetos interagem com N_2 , formando espécies de cianetos intermediários, principalmente HCN , que potencializam a formação de NO_x . O processo de formação via N_2O ocorre quando existe a recombinação de átomos de oxigênio com o nitrogênio molecular em ambientes de alta pressão com excesso de ar. Após a sua formação o N_2O pode ser oxidado originando NO , sob condições pobres de combustível, ou reduzido a N_2 , para condições ricas (MARTINS, 1998). O processo de formação através do combustível se caracteriza pela

formação de produtos intermediários contendo nitrogênio como o cianeto de hidrogênio (HCN) e amônia (NH_3), que reagem com o excesso de oxigênio na câmara de combustão formando NO_x (FERNANDO, HALL & JHA, 2006).

Um número crescente de evidências indica que os NO_x intensificam os sintomas de bronquite e asma, assim como podem iniciar infecções respiratórias, reduzir a função pulmonar e limitar o crescimento. Ainda há evidências de que a exposição crônica ao NO_2 e de seus poluentes secundários podem estar relacionados a mortes prematuras e a doenças cardiorrespiratórias (OMS, 2018a).

2.2.2.2 Óxidos de enxofre (SO_x)

O enxofre é um elemento que está presente como impureza nos combustíveis de origem fóssil (gasolina e diesel) e sua concentração depende do processo de formação do petróleo. Através de um processo de oxidação dentro da câmara de combustão que proporciona altas temperaturas e pressões, são formados os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3). Tais compostos, assim como os nitrogenados, são expressos como SO_x . A concentração desses compostos está correlacionada com a quantidade de enxofre no combustível (BRANCO & MURGEL, 2004).

Quando emitido na atmosfera os óxidos de enxofre podem reagir com aerossóis formando particulado ácido, e por ser solúvel em água tem a capacidade de se incorporar nas gotículas que forma as nuvens, oxidar e produzir a chuva ácida (FORNARO, 2006). A permanência do SO_x e seus derivados no ar por um longo período faz com que sejam transportados por longas distâncias tendo efeito regionais e ultrapassando fronteiras (BRAGA et al., 2001). O tempo de permanência depende dos fatores que interferem na adsorção do gás nas partículas, com o nível de luz solar, temperatura e umidade do ar (FORNARO, 2006).

Especificamente, o SO_2 é utilizado com indicador dos óxidos de enxofre na atmosfera, pois se apresenta em maiores concentrações e está fortemente relacionado a mesma fonte de emissão. A exposição ao dióxido de enxofre pode afetar negativamente o sistema respiratório e a função dos pulmões. Além disso, pode causar inflamação dos olhos e do trato respiratório podendo agravar os casos de asma, bronquite crônica, aumentar risco de infecções (OMS, 2018a).

2.2.2.3 Hidrocarbonetos (HC)

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos que possuem átomos de carbono e hidrogênio apresentados em cadeias alifáticas e cíclicas. Podem conter outros átomos como nitrogênio, enxofre e outros grupos funcionados ligados a cadeia principal. Podem ser formados pela combustão incompleta de combustíveis industriais (óleo combustível), automotivos (óleo diesel e gasolina), ou ainda vapores de combustíveis não queimados. A principal fonte antropogênica desses compostos, nos centros urbanos, são as emissões veiculares. A emissão devido a processos industriais também é relevante no contexto urbano, apresentando maiores risco saúde humana, quando tratado de maneira incorreta (BORBON et al., 2002).

Os hidrocarbonetos com cadeias menores são mais voláteis e são originados pela queima incompleta ou pela vaporização do combustível não queimado. Esse grupo é chamado de compostos orgânicos voláteis e participam de reações fotoquímicas de formação de poluentes secundários como o ozônio troposférico. Outro ponto importante, é que alguns desses hidrocarbonetos apresentam alta toxicidade, como no caso do benzeno, que não possui concentrações seguras de exposição, pois está relacionado ao aparecimento de inúmeros tipos de câncer. Irritação nos olhos, nariz e garganta, dores de cabeças, tonturas, distúrbios visuais e diminuição da memória estão entre os sintomas imediatos da exposição aos COVs. Em casos de contaminação crônica podem causar danos ao fígado, rins e ao sistema nervoso central (SCHIRMER & QUADROS, 2010; USEPA, 2018).

Os hidrocarbonetos aromáticos, que são aqueles que possuem cadeia benzênica na sua estrutura, e que apresentam biodegradação lenta, persistindo por longos períodos no ambiente, além de serem altamente tóxicos. Os hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos são denominados Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Esse tipo de poluente é o principal resultado da combustão incompleta da matéria orgânica, situação provocada pela escassez de oxigênio na queima de material fóssil. As fontes mais significativas desses compostos são as emissões de motores movidos à diesel e indústrias (KOLESNIKOVAS, 2017). Esses compostos serão mais detalhados nas próximas seções, pois também estão associados a emissão de material particulado.

2.2.2.4 Material Particulado (MP)

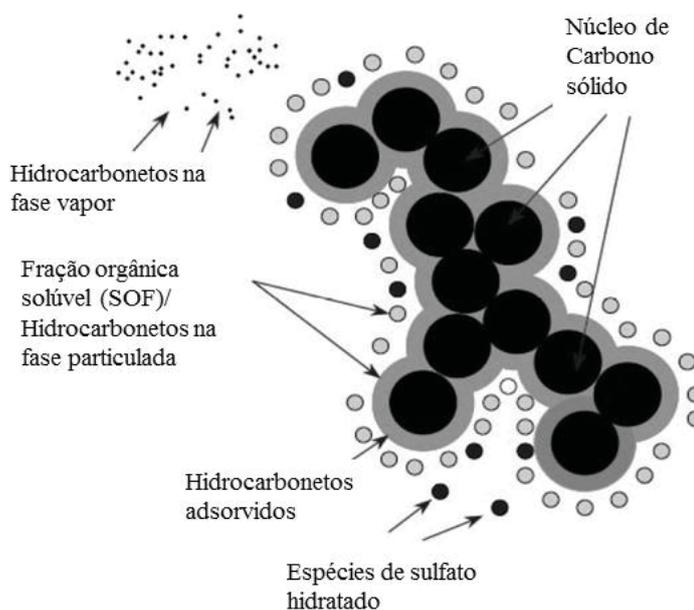
O termo material particulado indica uma mistura complexa de aerossóis (partículas sólidas muito pequenas e gotículas líquidas) que se encontram suspensas no ar, que em altas concentrações podem ser nocivas ao ser humano (FLAGAN & SEINFELD, 1988).

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, 2018). A emissão de diesel contendo nanopartículas (diâmetro aerodinâmico menor que 300 nm) são reconhecidamente cancerígenas desde 2013 pela IARC (KUMAR et al., 2012; IARC, 2015).

Nos grandes centros urbanos, as emissões automotivas são consideradas como a principal fonte deste poluente, sendo que as emissões de motores movidos a diesel geram maiores quantidades de particulado que os motores a faísca (TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004; PANT & HARRISON, 2013). Além disso, mais de 80% do MP emitido por um motor diesel moderno são classificadas como partículas finas (SILVA, 2014).

O conteúdo das partículas emitidas por motores a compressão de ciclo Diesel consiste 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 associados esse material, adsorvidos em sua superfície ou núcleo ou fazendo parte da partícula (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 2 apresenta uma representação do material particulado proveniente da combustão de diesel.

Figura 2- 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.

2.2.2.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Nitro-HPAs

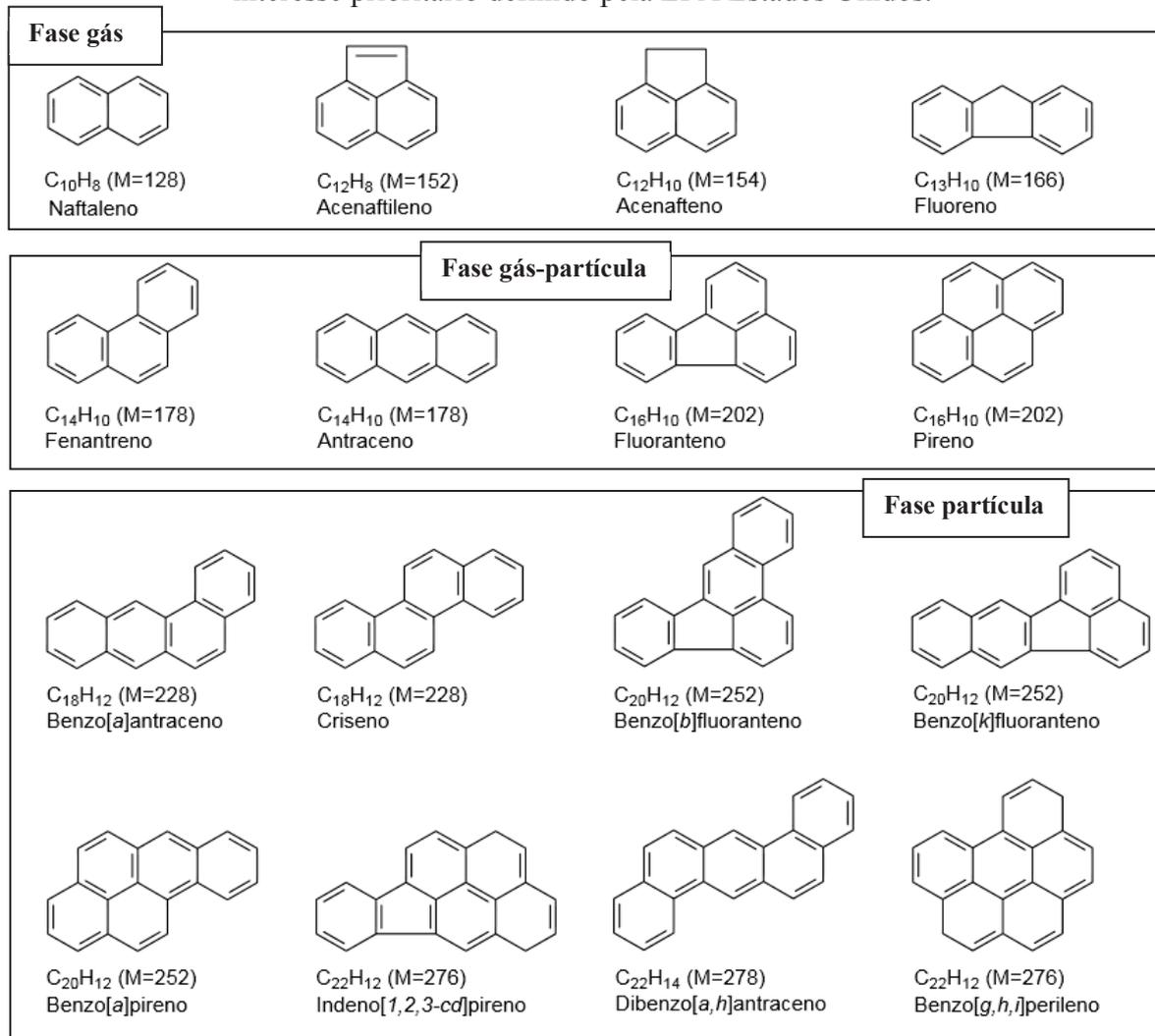
Os HPAs têm ganhado importância em diversas áreas do conhecimento devido a sua toxicidade, principalmente quando associado ao material particulado da queima de combustíveis fósseis. HARVEY (1997) e KIM et al. (2013) definem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ou hidrocarbonetos aromáticos poli nucleares, como uma família de hidrocarbonetos que contêm duas ou mais estruturas de anéis aromáticos fechados, cada um com base na estrutura do benzeno. O mais simples destes produtos químicos é o naftaleno, consistindo de dois anéis de benzeno fundidos.

A Organização Mundial da Saúde (OMS), a ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, em português, Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças) e a EPA Estados Unidos mantêm uma lista de HPAs prioritários, elaborada a partir de critérios de frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. A lista inclui 16 HPAs, sendo que, adicionalmente, a OMS e a ATSDR inserem o coroneno e o benzo[*j*]fluoranteno como poluentes de interesse prioritário.

Os HPAs possuem fontes estacionárias e móveis, sendo liberados durante atividades industriais, tais como produção de alumínio, ferro e aço em usinas e fundições, incineração ou refino de petróleo. Também podem ser emitidos por queimadas em florestas, plantas de incineração de lixo e aquecimento doméstico (YADIN et al., 2014). A principal fonte móvel são as emissões veiculares, principalmente os motores movidos a diesel (RAVINDRA et al., 2008). 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).

A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural, molecular, massa molar (LEITE, 2008) e a fase em que são distribuídos (RAVINDRA et al., 2008) os 16 HPAs de maior interesse.

Figura 3- 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 et al., 2008.

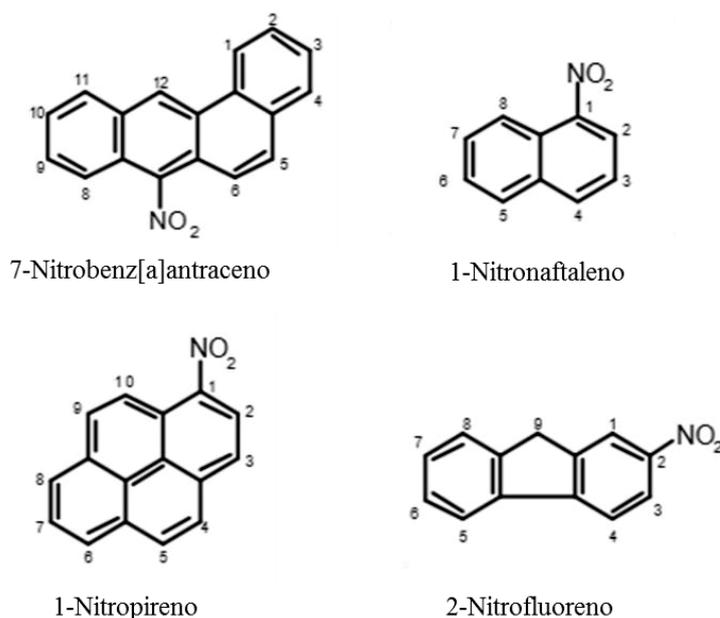
Os HPAs são uma preocupação por não queimarem com muita facilidade e por serem considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou seja, de difícil degradação no meio ambiente, sendo facilmente encontrados no material particulado atmosférico e no sedimento. O criseno e o benzo[a]antraceno falham ao apresentar atividade carcinogênica completa, mas exibem moderada capacidade de iniciar um tumor (USEPA, 2008). 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. Os HPAs também têm sido detectados em níveis baixos 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 (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).

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 seus grandes potenciais mutagênicos e carcinogênicos (KEYTE et al., 2013).

As formas nitradas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os Nitro-HPAs, também 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). A Figura 4 apresenta alguns Nitro-HPAs que podem ser formados ou emitidos diretamente.

Figura 4 – Fórmula estrutural de quatro Nitro-HPAs mais comuns.

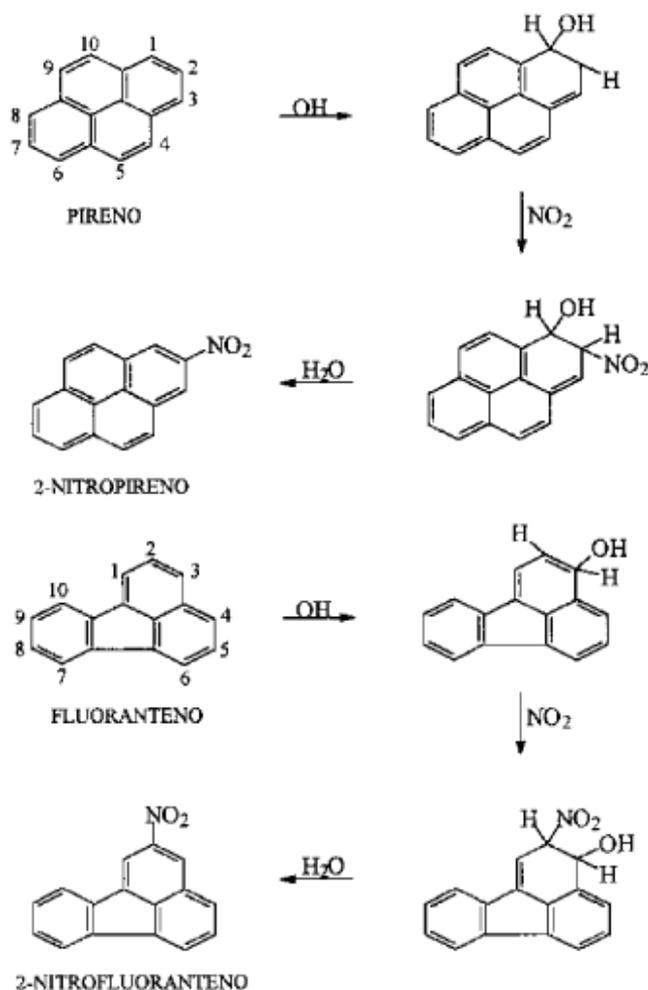


Fonte: OMS, 2003.

Esses compostos podem ser formados por meio da reação dos HPAs com radicais 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 adsorvidos nas partículas enquanto o N_2O_5 e o NO_3 reagem exclusivamente na fase gasosa (PITTS, 1987; KEYTE et al.,

2013). Na Figura 5 estão apresentados os mecanismos de reação de formação do 2-Nitropireno e 2-Nitrofluoranteno.

Figura 5 - 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 adsorvidos no 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).

A União Europeia, em 2004, estabeleceu o valor limite de $1,0 \text{ ng m}^{-3}$ para o benzo[a]pireno no ar ambiente e recomenda o monitoramento contínuo de outros 5 HPAs: benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1, 2, 3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno (ECOJ, 2004). Esses HPAs são conhecidos por serem potencialmente carcinogênicos para humanos, segundo a IARC (2015). Apesar da imposição de limites, 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 *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), em português, Segurança Ocupacional e Administração de Saúde dos Estados Unidos, estabeleceu um limite de $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ de HPAs, enquanto o *The National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), em português, Instituto Nacional de Segurança Ocupacional e Saúde, considerou um limite de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$, durante um dia com 10 horas de trabalho e com uma semana de 40 horas. Estes limites são apenas recomendações de exposição abaixo dos quais não haverá efeitos na saúde humana. Para os Nitro-HPAs não foram estabelecidos limites para a exposição diária.

No Brasil, os hidrocarbonetos são contemplados pelo PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores) (MMA, 2019), que prevê a redução progressiva das emissões de HC por veículos pesados. Não há 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.

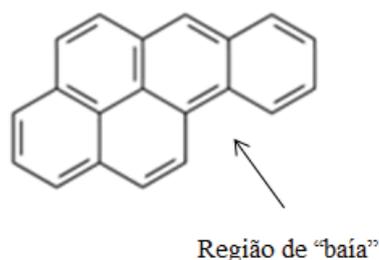
Vários compostos, incluindo o Benzo[a]pireno, foram classificados pela IARC como carcinogênicos em seres humanos (Grupo 1). O Dibenzo[a,h]antraceno e 1-Nitropireno são classificados como prováveis carcinogênicos para humanos (Grupo 2A) e os compostos Naftaleno, Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Criseno e 2-Nitropireno fazem parte do Grupo 2B, possivelmente carcinogênicos para humanos (IARC, 2015). As partículas ultrafinas contendo HPAs, além de já apresentarem efeitos nocivos a saúde humana, podem penetrar profundamente nos pulmões, aumentando a disponibilidade de HPAs

para a atividade biológica e aumentando, assim, o risco para a saúde. Uma das maneiras de ocorrência de contaminação por HPAs é através da respiração do ar contaminado. Uma vez no corpo, os HPAs podem se espalhar e atingir tecidos gordurosos, sendo os rins e o fígado são órgãos-alvo (USEPA, 2008b).

Segundo KOIKE et al. (2014) os HPAs e seus derivados podem impactar negativamente o sistema respiratório e imunológico humano, sendo que seu efeito toxicológico está relacionado com as diferentes atividades resultantes de suas estruturas, como por exemplo a quantidade de anéis de benzeno e grupos funcionais. Além disso, foi observado que existe um aumento da proteína pró inflamatória nas células brônquio epiteliais afetando os núcleos receptores responsáveis pela homeostase e pelo metabolismo das células.

A capacidade mutagênica e carcinogênica é mais expressiva nos HPAs que possuem mais de 4 anéis aromáticos, sendo mais nocivos para 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 e outras moléculas. 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 6.

Figura 6 - 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-HPAs com a enzima citocromo (P450) formando um metabólito oxidado desses compostos. Através de um processo de 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 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 e carcinogênese. 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 adultos com DNA mutados ou induzir modificações como o dano oxidativo, quebras de fitas e arranjos cromossômicos (POIRIER, 2004; DUTRA, 2007).

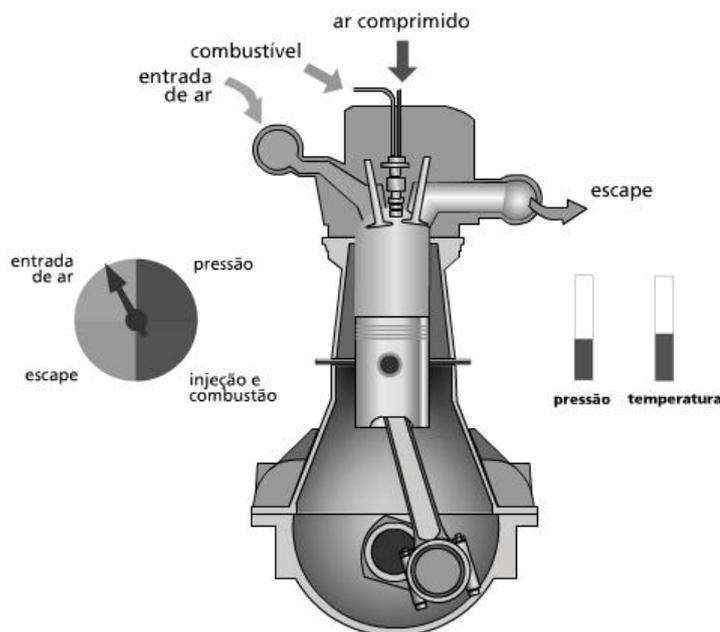
2.3 MOTOR DIESEL

O primeiro motor de compressão interna, ciclo Diesel, foi concebido em 1890 por Rudolf Diesel. Resultado da contribuição de inúmeros pesquisadores, entre eles Beau de Rochas e Nicolas Otto, o motor Diesel, que recebe esse nome devido a seu idealizador, está intrinsecamente inserido em nosso cotidiano e no desenvolvimento econômico de muitas nações. Patentado 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).

Os motores diesel mais comuns são os que utilizam o ciclo de quatro tempos, ou seja, quatro cursos do pistão. Esse ciclo é composto pelas seguintes fases: admissão, compressão, expansão e descarga. A Figura 7 apresenta um pistão de um motor diesel de quatro tempos.

Figura 7 - Exemplo de um pistão de um motor de 4 tempos Diesel.



Fonte: BRAIN, 2015.

A admissão é o período em que o pistão se desloca no sentido descendente ocorrendo a admissão do ar no interior do cilindro (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. Logo em seguida ocorre processo de compressão do ar admitido com o pistão se deslocando de modo ascendente. Ao final da compressão a temperatura no pistão chega a 800 °C com uma relação volumétrica próxima de 18:1. Os motores mais recentes possuem taxa de compressão entorno de 22:1. Assim que a compressão chega ao ponto máximo o combustível é injetado como uma névoa. Como o ar no pistão está muito quente ocorre a queima desse combustível e por consequência uma expansão, empurrando o cilindro para baixo. A força de expansão é transmitida para o virabrequim através da biela, promovendo o movimento de rotação do motor. O torque do motor é o momento criado pela biela atuando sobre o virabrequim sendo expressa pela razão da potência e velocidade de giro do motor (VARELLA & SANTOS, 2010).

Os motores Diesel são mais robustos que os motores de ciclo Otto. São utilizados tanto em veículos leves quanto 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. 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 cancerígenos (FAIZ et al., 1996).

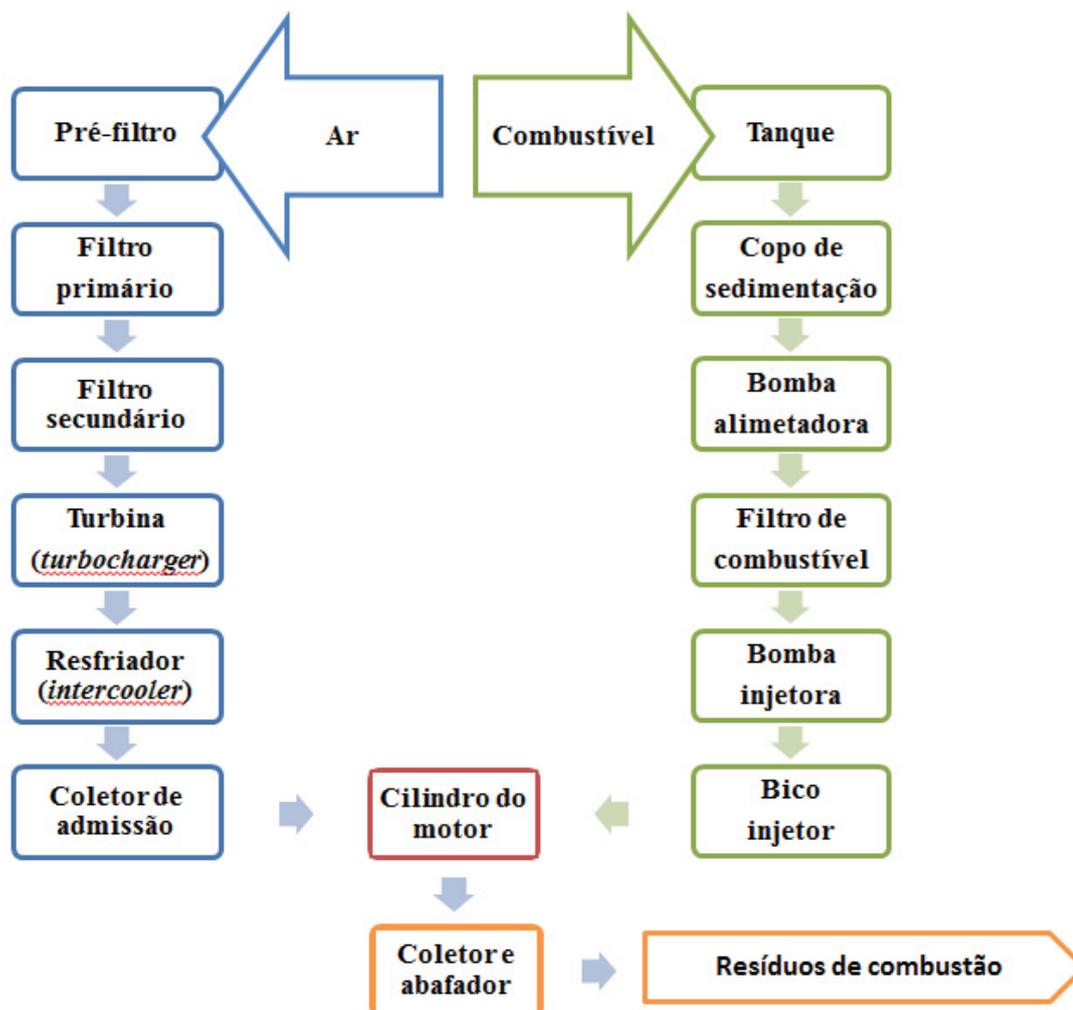
As novas gerações de motores Diesel utilizam como estratégia para melhor funcionamento e redução das emissões um motor altamente eficiente, combustível com baixo teor de enxofre e avanços no sistema de controle de emissões. O sistema de gerenciamento eletrônico do motor moderno, além de controlar os parâmetros de desempenho do motor, também consegue de maneira eficiente controlar os níveis de emissão, coletar dados e coordenar o funcionamento dos sistemas de pós-tratamento. Adicionalmente, o sistema de injeção de alta pressão “*common rail*” melhora a atomização do combustível, aprimorando a ignição e o processo de combustão (AECC, 2019).

2.3.1 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 8). O fluxograma abaixo exemplifica o fluxo de ar e de combustível em um sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com *intercooler*.

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).

Figura 8 - Sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com *intercooler*.



Fonte: VARELLA & SANTOS, 2010 (modificado).

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).

2.4 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. Recentemente, 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).

2.4.1 Diesel

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o óleo diesel, por meio da Resolução N° 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 150 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 parafínicos (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 melhora 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.

Quadro 1 - Propriedades do óleo diesel.

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
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

Propriedade	Descrição	Está relacionada a...
Resíduo de carbono	Tendência à formação de depósitos de carbono	Depósito de coque em partes do motor
Estabilidade oxidação	a 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 cobre	ao 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	de 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

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. Consequentemente, 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 processo de permite a redução no teor de enxofre total do diesel é chamado de hidrotreatamento (HDT). A 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 (dessulfuriza cão), nitrogênio (denitrificação), oxigênio (desoxigenação), aromáticos (mono e polinucleares), halogênios (desalogenação) e metais (hidrodesmetalização) (SILVA, 1995; PETROBRAS, 2010).

No processo 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).

2.4.2 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 (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 açúcares, grãos ou sementes usando porções específicas (muitas vezes comestíveis) da produção de biomassa acima do solo. 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 inerentemente 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). No Brasil, o biodiesel mais comum é o produzido a partir do óleo de soja e gordura animal. No Brasil, a mistura utilizada comercialmente é de 10% de biodiesel e 90% de diesel. A partir de 1 de setembro de 2019, segundo resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 16 de 2018, o percentual de biodiesel para a ser 11%. O CNPE ainda estabelece que a porcentagem de biodiesel irá aumentar 1% ao ano chegando à porcentagem final de 15% em 2023, sendo válido em todo território nacional. Além disso, a resolução ANP nº 789 de 2019 prevê um aumento do limite mínimo para o valor de estabilidade oxidativa do biodiesel, tornando obrigatório a utilização de aditivos antioxidante na produção deste biocombustível.

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 mineral, 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).

2.5 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.

2.5.1 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 (MMA, 2019), 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 desenvolverem 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 NBR 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 suas massas. 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 em motores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites de emissão Proconve para veículos pesados (g kWh^{-1}), para o ciclo ESC, 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, não propiciando o bom funcionamento do mesmo na redução das emissões de NO_x e HC (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).

Vale salientar que os valores de emissão apresentados na Tabela 1 correspondem aos limites de NO_x, HC, CO e MP considerando o ciclo ESC (Ciclo Estacionário Europeu) para realização dos testes de homologação de motores. Esse ciclo consiste em 13 modos de operação em regime constante, nos quais o motor é mantido em uma condição de torque e carga e, só então, ocorre a amostragem dos poluentes. Para a fase P7 foram introduzidos novos limites e poluentes, assim como dois novos ciclos: Ciclo Europeu de Resposta em Carga (ELR) e Ciclo Europeu de Regime Transiente (ETC). O primeiro ciclo consiste numa sequência de 4 patamares a rotações constantes e cargas crescentes de 10 a 100%, para a determinação da opacidade da emissão de escapamento (limite de 0,5 m⁻¹). O segundo ciclo, utilizado neste trabalho, foi o ETC, que consiste em 1800 modos transientes de operação do motor simulando condições reais de uso. Para este ciclo foi retirado o HC e inserido o NMHC (hidrocarbonetos não metano). Os novos limites foram de 2,00 g kWh⁻¹ para o NO_x, 4,00 g kWh⁻¹ para o CO, 0,03 g kWh⁻¹ para o MP e 0,55 g kWh⁻¹ para o NMHC (BRASIL, 2018).

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 naturalmente chegará ao Brasil. 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).

2.5.2 Sistemas de pós-tratamento

2.5.2.1 DPF (Filtro de Particulado de Diesel)

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 a 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). 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).

2.5.2.2 EGR (Recirculação dos Gases de Exaustão)

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 necessário 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).

2.5.2.3 SCR (Redução Catalítica Seletiva)

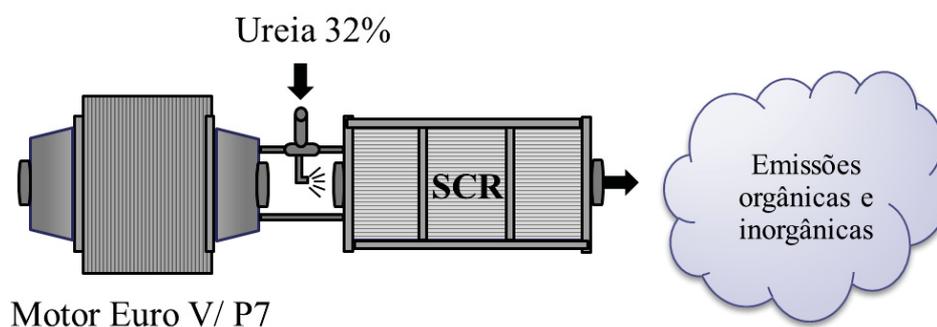
Entre os tratamentos para controle de emissões de NO_x a partir de centrais térmicas, a Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction* – SCR) é o mais amplamente usado devido a sua eficiência e seletividade. A tecnologia SCR é baseada na redução de NO_x (mistura de 95% de NO e 5% de NO_2) com NH_3 formando nitrogênio e água. Neste sistema a ureia é injetada na linha de exaustão e é decomposta em um catalisador em NH_3 (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 NH_3 com SO_3 e NO_2 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 ureia e oxigênio. Para este processo é utilizada a mistura Arla 32 (Agente de Redutor Líquido Automotivo). 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 seu manuseio 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 9 está apresentado um esquema simples do sistema SCR.

Figura 9 - Esquema simplificado do sistema de pós-tratamento SCR.



2.6 ESTUDOS RELACIONADOS A EMISSÕES VEICULARES

Nesta secção serão apresentados alguns estudos recentes que relacionam as emissões veiculares como uso do biodiesel. Uma grande variedade de configurações experimentais e combustíveis podem ser encontrado na literatura. A variação de biodiesel de diferentes matrizes ao diesel regular é muito explorada, já que possui uma posição estratégica nos planos de segurança energética, econômica e de sustentabilidade em diversos países. MAHMUDUL et al. (2017) produziram uma revisão sobre a produção caracterização e desempenho do biodiesel como uma alternativa ao diesel e dentre as vantagens citadas estão a redução da emissão de MP, HC, CO e HPAs. Também indicam que em alguns casos pode ocorrer ao aumento da emissão de NO_x e CO₂, sendo que o primeiro pode ser suprimido usando o EGR e o segundo podendo ser negligenciado já que será absorvido pela vegetação.

LAPUERTA et al. (2008) recolheram dados principalmente de artigos científicos e construíram uma revisão sobre o impacto das emissões de motores Diesel utilizando biodiesel. O primeiro consenso encontrado pelos autores é que o consumo de biodiesel é maior que o diesel e proporcional a perda do valor calorífico desse tipo de biocombustível. Para as emissões de NO_x, concluíram que grande parte dos estudos reportam um aumento de emissão para este poluente devido ao avanço do processo de injeção gerado pelas propriedades físicas do biodiesel. Tendências de redução de emissão foram observadas para o CO, HC e MP, resultado da maior quantidade de oxigênio presente no biodiesel. A emissão de HPAs, assim como a sua toxicidade e mutagenicidade, geralmente reduz com o uso de biodiesel. Entretanto os autores apontaram que ainda não há consenso sobre esse tipo de emissão. BAGLEY et al. (1998) e LIN et al. (2006) concluíram que as emissões de HPAs e Nitro-HPAs foram menores com o uso de biodiesel à base de soja e palma, respectivamente, em comparação com o diesel comum utilizando um motor de trator e um gerador movido a diesel. CORREA & ARBILLA (2006) testaram um motor Diesel de 6 cilindros, sem pós-tratamento, comumente utilizados em ônibus de várias cidades brasileiras na época de publicação, operando em um ciclo estacionário de 1500 rpm. Os autores reportaram que, de modo geral, as emissões dos hidrocarbonetos aromáticos (mono e policíclicos) reduzem com a utilização de biodiesel até proporções de 20%.

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 (KARAVALAKIS et al., 2008; BORRÁS et al., 2009; KARAVALAKIS et al., 2009). CASAL et al. (2014) indicaram que a utilização de biodiesel misturado ao diesel, até 20%, aumentou significativamente para a formação de HPAs utilizando um motor EURO III em bancada.

O estudo recente conduzido por CHEN et al. (2019) avaliou a emissão de HPAs presentes na fração gasosa e particulada de um motor de 4 tempos com potência máxima de 5,5 kW em um regime estacionário de operação abastecido com diferentes emulsões de diesel, biodiesel e água. Os autores indicam em sua revisão da literatura que esse tipo de emulsão interfere na eficiência térmica da combustão elevando o torque e potência, sendo capaz de reduzir as emissões de CO₂, NO_x, SO₂ e MP. Para a fração particulada os autores encontraram concentrações dos HPAs individuais variando entre 9,41 a 6682 ng m⁻³ de gás de exaustão. Nenhuma tendência de aumento ou redução foi determinada, sendo que a utilização de algumas emulsões aumenta e outras diminuem as concentrações de HPAs. ZHANG et al. (2019) utilizando um motor Euro V com 193 cv, abastecido com misturas B5, B10 e B20 preparadas a partir de biodiesel de resíduo de óleo de cozinha e diesel S10, avaliou vários poluentes não legislados. Os autores concluíram que o uso de biodiesel reduziu a emissão de MP linearmente, mas aumentou as partículas de nucleação. Os HPAs e os valores de toxicidade equivalente também reduziram com a utilização de biodiesel, sendo que os compostos com 3 e 4 anéis aromáticos foram os que tiveram as maiores emissões.

Considerando as emissões de MP, a influência do biodiesel utilizado em motores diesel na distribuição de tamanho do material particulado foi investigada por BAGLEY et al. (1998). Os autores concluíram que 65 % do material particulado sub-micrométrico (0,01-0,1 µm) foi reduzido ao usar o biodiesel de óleo de soja em um motor de diesel de injeção indireta. TURRIO-BALDASSRRI et al. (2004) utilizou uma mistura de 20 % óleo de colza com diesel em motor diesel de ônibus. Os resultados indicaram que a maioria do material particulado emitido esteve no intervalo de 0,06 - 0,3 µm. JUNG et al. (2006) utilizando biodiesel de óleo de colza puro como combustível, reportou uma redução de 38 % de material particulado.

Poucos estudos relacionam mudanças de temperatura e do ar de admissão. SARVI & ZEVENHOVEN (2010) estudaram as emissões legisladas alterando alguns parâmetros de controle do motor como: razão de compressão, início da ignição, tipo de combustível e efeito

do turbo compressor. Os autores concluíram que o desempenho da saída de combustão e as emissões de escape de um motor a diesel com turbo compressor são amplamente relacionados às variáveis de admissão de ar do motor, como a pressão e temperatura do ar do coletor de admissão. Quando o motor está submetido a carga total a temperatura do ar de admissão se altera afetando a densidade do ar que entra na câmara de combustão reduzindo a eficiência do motor e aumento as emissões de CO, fuligem e NO_x. MAMAT et al. (2010) concluíram que o aumento da temperatura do ar de admissão para a câmara de combustão reduz a quantidade de oxigênio e a capacidade calorífica do ar comprimido resultando em uma redução na emissão de CO e um aumento para a emissão de hidrocarbonetos totais.

O número de estudos que testam a utilização de álcoois e aditivos em associação com biodiesel em motores de compressão interna têm aumentado consideravelmente. MOFIJUR et al. (2016) em sua revisão sobre a redução dos gases de efeito estufa utilizando misturas de diesel/biodiesel e etanol/biodiesel/diesel, explicam que as emissões são altamente dependentes das condições de operação do motor, tipo do biocombustível (origem) e níveis de misturas. Ambas as misturas estudadas apresentaram reduções significativas na emissão de CO, HC e MP, apesar do aumento das emissões de CO₂. Os autores concluem o estudo indicando que a mistura de 5 a 10% de etanol com 20 a 25% de biodiesel, quando misturados ao diesel regular, são eficazes na redução dos gases de efeito estufa. Como explicam ZHANG & BALASUBRAMANIAN (2016), a utilização de álcoois em conjunto com o biodiesel reduz o consumo médio de diesel e as emissões tóxicas, e evitam a necessidade de aditivos que impedem o processo de emulsão, já que são miscíveis entre si. Esses autores testaram misturas de n-pentanol e n-butanol, álcoois pesados, misturados com biodiesel nas proporções de 10 e 20% utilizando um moto de um cilindro e injeção direta. Os principais resultados apontam que o n-pentanol e o n-butanol reduzem as emissões de material particulado e carbono elementar. Além disso foi observada uma redução na concentração do HPAs associados ao MP e na toxicidade da emissão. Quando testaram esses combustíveis a baixas cargas de carregamento houve um aumento significativo de partículas com diâmetros menores que 15 nm. Os estudos realizados por ROKOPOULOS (2013) e YILMAZ et al. (2014) indicaram que o desempenho do motor aumenta com o uso de butanol misturado com o biodiesel e concluíram que a emissão de CO, fumaça e MP total são reduzidos independentemente do carregamento utilizado durante os testes.

O uso do biodiesel em substituição ao diesel regular levanta a necessidade de um estudo sistemático dos impactos da composição do combustível no desempenho do motor em

relação às emissões de gases e de material particulado, já que as substâncias geradas durante o processo de combustão em um motor pesado possuem efeitos locais e globais no ambiente, nos materiais e na saúde humana.

Devido à crescente utilização do biodiesel, a composição das emissões e suas características foram estudadas por diversos pesquisadores, como apresentado anteriormente. Entretanto, pouco se sabe sobre os efeitos sinérgicos das misturas de diesel e biodiesel com as novas tecnologias e condições climáticas na geração de poluentes legislados e não legislados, como os HPAs e Nitro-HPAs associado ao material particulado. Esses compostos, mesmo em baixas concentrações, são altamente tóxicos, além de persistentes no meio ambiente. Quando adsorvidos no material particulado, principalmente na fração mais fina, podem chegar diretamente ao pulmão podendo gerar efeitos mutagênicos e cancerígenos.

A avaliação das concentrações emitidas pelas diversas proporções de mistura entre diesel e biodiesel em diferentes condições de pressão e temperatura servirá como uma importante estimativa dos índices de poluição gerados por veículos pesados no Brasil. Além disso, com a avaliação realizada neste trabalho é possível conhecer mais sobre o comportamento dos materiais (combustível, catalisador, material particulado) nas diferentes condições de uso. Baseado na espacialização das emissões em função dos combustíveis, motores e regionalismo brasileiro, é possível planejar de maneira concreta e responsável planos de pesquisa nacionais, visando ampliar a capacidade de análise, interpretação de dados de poluição ambiental e proposição de medidas mitigadoras baseadas nos resultados obtidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa foram realizados ensaios de emissão automotivas em uma bancada de motores utilizando o Ciclo Transiente Europeu (ETC) como condição de operação do motor durante o ensaio. O motor de ciclo Diesel atende os parâmetros de emissão do PROCONVE P7/ Euro V, possuindo uma potência de 330 cv e sistema de pós-tratamento SCR. Foram coletadas as emissões gasosas e particulada utilizando biodiesel misturado com o diesel nas seguintes proporções: 8%, 15%, 50%, 75% e 100%. Para as proporções de 8% e 100% também foram testadas variações de temperatura (15 e 30 °C) e pressão (900 e 1000 hPa) do ar de admissão. As emissões gasosas foram coletadas e analisadas com um detector de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). O material particulado foi coletado em filtros de quartzo revestidos de teflon utilizando um diluidor específico para emissões automotivas. Para a fração particulada foram determinadas a concentração do MP e dos HPAs e Nitro-HPAs a ele associados. Os filtros foram pesados em uma balança analítica para a determinação da concentração do MP total e em seguida passou por um processo de extração para posterior análise dos HPAs e Nitro-HPAs em um cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (GC-MS/MS).

Compõe as emissões legisladas os poluentes previstos na fase P7 (equivalente aos padrões de emissão Euro V) do PROCONVE para veículos pesados, convencionais e com pós-tratamento, utilizando o ciclo ETC, são eles: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não metano (NMHC), óxido de nitrogênio (NO) e material particulado total (MP). Os outros compostos, tanto da fração gasosa quanto particulada da emissão do motor, são considerados não legislados. A seguir estão descritos detalhadamente os equipamentos e as etapas de cada parte experimental.

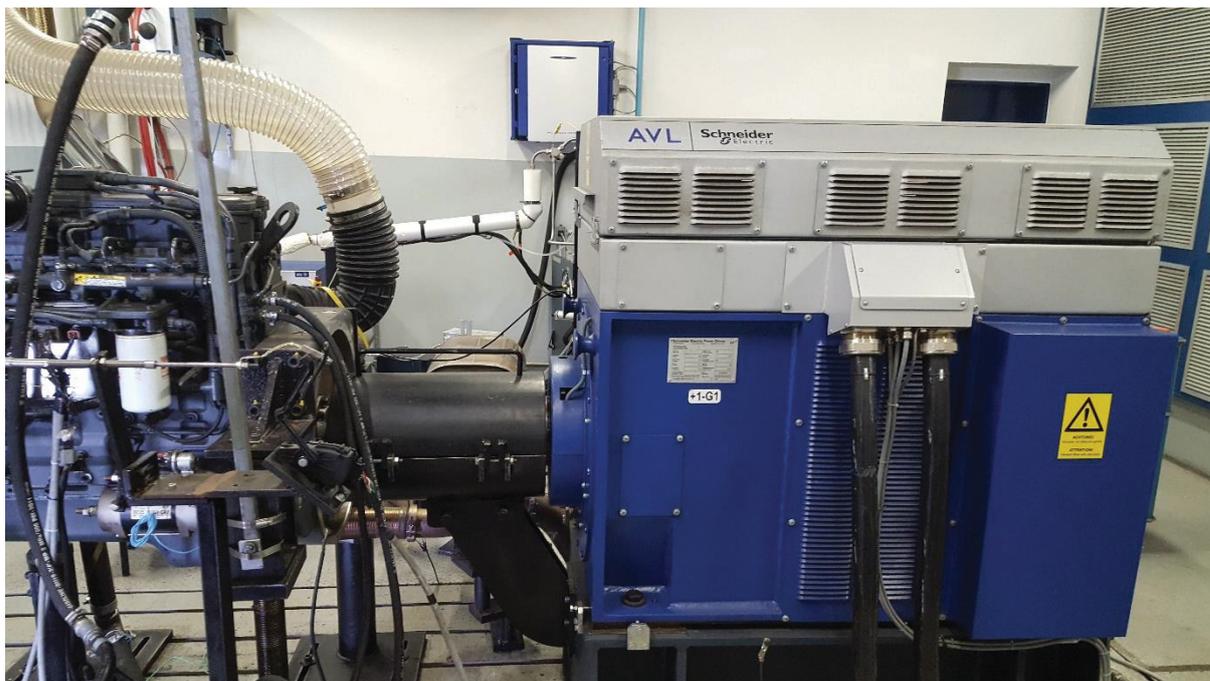
3.1 ENSAIOS DE EMISSÃO

3.1.1 Motor e dinamômetro

O motor utilizado para a realização dos ensaios possui cabeçotes individuais, 6 cilindros “*cross flow*” (em linha), sistema de injeção “*Common Rail*”, turbo compressor e *intercooler*. É utilizado em caminhões e ônibus de médio e grande porte. O motor possui

potência de 330 cv e 1300 rpm com torque de 1450 Nm. O motor está instalado no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) dos Institutos Lactec, Curitiba - PR, onde foram realizados os testes de emissões e as amostragens de material particulado e dos gases de exaustão. A Figura 10 ilustra o motor instalado em no dinamômetro para a realização dos ensaios.

Figura 10 - Motor utilizado na pesquisa no 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, modelo Horiba 7500. Junto com o motor, foi instalado o sistema de pós-tratamento SCR, o qual possui dois elementos: injetor de Arla 32 e catalisador.

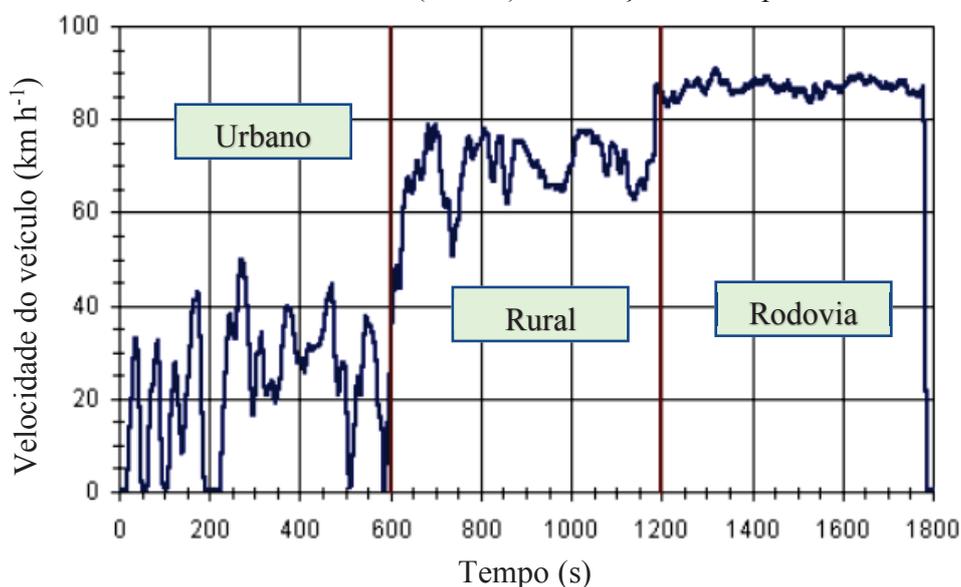
3.1.2 Ciclo Transiente Europeu (ETC)

A amostragem foi realizada com o dinamômetro operando juntamente com o Ciclo ETC (Ciclo Transiente Europeu), que consiste em diferentes condições de direção divididos em

3 modos: urbano, rural e rodovia. O ciclo total tem duração de 1800 s, com cada ciclo possuindo 600 s. O primeiro modo, chamado de urbano, representa o modo de direção na cidade com velocidade máxima de 50 km h^{-1} , com frequentes paradas, arrancadas e marcha lenta (neutro). O segundo modo representa o modo de direção em áreas rurais atingindo maiores velocidades passando por momentos de aceleração. A velocidade média nesse ciclo é de aproximadamente 72 km h^{-1} . O terceiro modo é representativo da direção em rodovias, nas quais a velocidade é mais constante, chegando a uma média de 88 km h^{-1} . As especificações deste ciclo são previstas na Diretiva 1999/96/EC do Parlamento Europeu e na ABNT NBR 15634, tradução da diretiva europeia.

Para o ciclo ETC foram definidas curvas de velocidade e torque para testes de emissões em bancada de motores e em bancadas de chassi. A Figura 11 mostra a curva de velocidade em relação ao tempo de ensaio para o teste em chassi utilizando veículos. Nesta pesquisa não foi utilizada a bancada de chassi, entretanto a representação de velocidade do veículo é mais próxima do real.

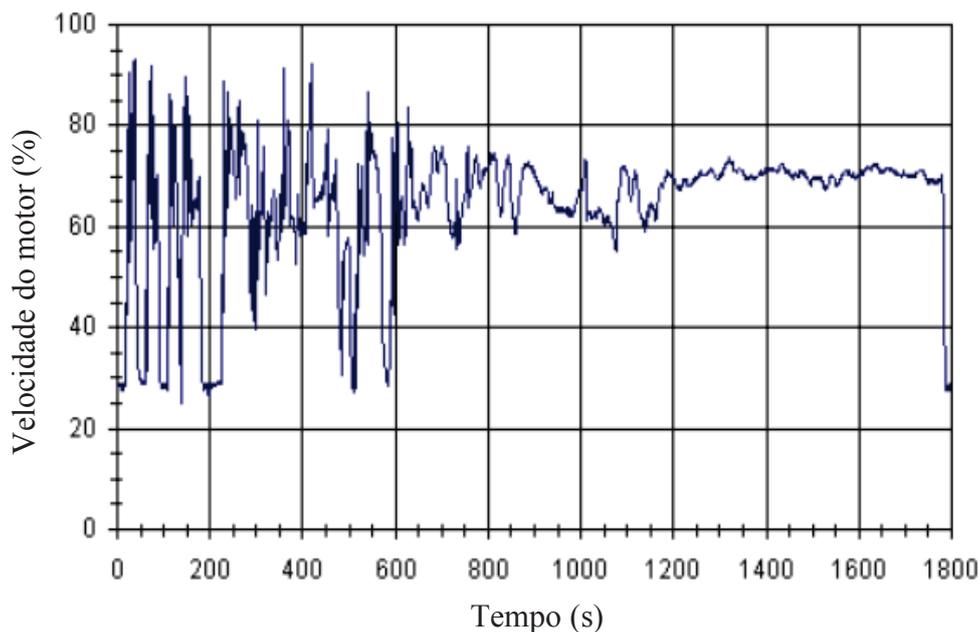
Figura 11 - Ciclo Transiente Europeu (ETC) utilizando uma bancada de chassi com velocidade do veículo (km h^{-1}) em relação ao tempo de ensaio.



Fonte: DIESELNET (2018).

A Figura 12 apresenta a curva da velocidade do motor em relação tempo de ensaio para os testes em bancada de motores.

Figura 12 - Ciclo Transiente Europeu (ETC) utilizando uma bancada de motores com velocidade do motor (%) em relação ao tempo de ensaio.



Fonte: DIESELNET (2018).

3.1.3 Combustíveis utilizados para os ensaios de emissão

Para a realização dos ensaios foram utilizados diesel (B8), biodiesel (B100) e as proporções: B15, B50 e B75, sendo que os valores numéricos indicam a porcentagem de biodiesel na mistura. As misturas foram preparadas adicionando determinadas quantidades de biodiesel ao diesel comercial B8, uma mistura de 8% de biodiesel e 92% de diesel S10 (diesel com teor de enxofre máximo de 10 ppm). A preparação das misturas de combustíveis forma realizadas volumetricamente em tambores de metal. Testes de emissão para o diesel padrão, B0, foram impossibilitados por fatores de logística e disponibilidade. Antes dos ensaios os combustíveis foram armazenados em um tanque com controle de temperatura e uma balança para determinação da quantidade de combustível consumido. As misturas utilizadas foram escolhidas a fim de ser representativo das possíveis misturas entre diesel e biodiesel, especificamente o B15 foi escolhido devido ao planejamento do governo brasileiro de utilizar 15% de biodiesel na mistura do diesel comercial até 2023 (CNPE, 2019). Vale ressaltar que a base da mistura, combustível B8, é vendido comercialmente e o biodiesel utilizado em sua mistura apresenta propriedades diferentes do biodiesel adiciona para o preparo das frações estudadas. Dessa forma, os resultados para o B8 devem ser considerados de forma separada, pois durante a queima pode apresentar uma dinâmica de queima diferenciada. Outro ponto

importante é que as comparações entre os combustíveis serão analisadas de forma relativa, devido a variação apresentada na produção de biodiesel.

O biodiesel utilizado é vendido comercialmente para as distribuidoras de combustíveis e foi produzido a partir de óleo de soja e gordura animal nas seguintes proporções: 78,0 % óleo de soja, 10,8 % de gordura de frango, 2,4 % de gordura bovina e 8,8 % de gordura de porco. Além disso, possui metanol, antioxidante e ácido cítrico em sua composição. Tanto o biodiesel (B100) quanto o diesel comercial (B8) foram caracterizados através dos ensaios de qualidade de combustíveis ASTM e NBR.

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – Lacaut, localizado na Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR. 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 encaminhadas 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 B8 e B100 utilizados nos ensaios.

Parâmetros	B8	Biodiesel (B100)	Especificação (B8/B100)	Método de Ensaio
Ponto de Fulgor (°C)	68,5	137,0	mín. 38 / 100	ASTM D03
Teor de biodiesel	7,2	-	8 ± 0,5	EN 14078
Enxofre Total (mg kg ⁻¹)	3,4	4,2	máx. 10	ASTM D5453
Massa específica (kg m ⁻³)	840,3	888,0	815-850 / 850-900	ASTM D4052
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ABNT-NBR 14954
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	2,700	4,172	2,0-4,5 / 3,0-6,0	ASTM D445
Número de Cetano	46,4	46,4	-	ASTM D6890
Teor de água (mg kg ⁻¹)	129	248	máx. 200	ASTM D6890
Ponto de entupimento a frio (°C)	-	-1	5	ASTM D6371
Teor de éster (% massa)	-	98,4	mín. 96,5	EN 14103
Glicerina Livre (% massa)	-	0,01	máx. 0,02	ASTM D6584
Glicerina Total (% massa)	-	0,22	máx. 0,25	ASTM D6585
Monoglicerídeos (% massa)	-	0,69	máx. 0,70	ASTM D6586
Diglicerídeos (% massa)	-	0,16	máx. 0,20	ASTM D6587
Tríglicerídeos (% massa)	-	0,03	máx. 0,20	ASTM D6588
Estabilidade a oxidação a 110 °C (h)	-	7,7	mín. 8	EN 14111

Nota: As especificações citadas referem-se às Resoluções nº 50/2013 e nº 42/2014 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) para o diesel (B8) e biodiesel (B100), respectivamente.

3.1.4 Variações da pressão e temperatura do ar de admissão

Para todas as proporções de diesel/biodiesel (B8, B15, B50, B75 e B100) foram realizados ensaios seguindo os requisitos de temperatura e pressão do ar de admissão da norma ABNT NBR 15634, 20 °C e 912 hPa. Adicionalmente, para as misturas B8 e B100 esses parâmetros foram modificados a fim de representar diferentes condições de pressão e temperatura do ar ambiente encontradas no Brasil. Foram previstas a variação de duas pressões, 900 e 1000 hPa, e duas temperaturas, 15 °C e 30 °C, para a realização dos ensaios. A combinação destes dois parâmetros físicos possibilitou a relação entre 4 condições atmosféricas encontradas em 4 capitais brasileiras. Essas condições foram definidas, pois representam o limite inferior e superior que o equipamento de amostragem consegue atingir. O Quadro 2

apresenta os exemplos de capitais brasileiras que possuem médias anuais de temperatura e pressão semelhantes as estudadas. Neste quadro, também é expressa a nomenclatura escolhida para abreviar cada condição facilitando a discussão e a apresentação dos resultados.

Quadro 2 – Capitais representativas das condições estudadas com suas respectivas Temperaturas e pressões atmosféricas médias e nomenclatura que será utilizada.

Capitais	Pressão média (hPa)	Varição da Temperatura média (°C)	Nomenclatura
Porto alegre	1012,0 hPa	18 a 20 °C	Pa T15
Curitiba	912,3 hPa	18 a 20 °C	Pb T15
Natal	1009,6 hPa	28 a 30 °C	Pa T30
Goiânia	929,5 hPa	26 a 28 °C	Pb T30

Pa – pressão alta; Pb pressão baixa. Fonte: INMET, 2019.

Para o controle e medição da pressão e temperatura do ar de admissão, a bancada de testes AVL possui um sistema de filtragem e condicionamento do ar ambiente e sensores antes da entrada de ar no motor. Apesar de ser um sistema robusto, as condições finais do ar de admissão para a realização do ensaio podem variar entorno do valor selecionado, já que as condições do ar externo captado podem variar durante os ensaios. A Tabela 3 apresenta a média e o desvio da pressão e temperatura do ar de admissão para cada condição experimental, considerando a variação desses parâmetros para o B8 e B100. A média e o desvio padrão amostral foram calculados considerando os ensaios da repetição de cada condição de amostragem.

Tabela 3 - Pressão e temperatura média para cada condição experimental considerando o B8 e B100.

Condições experimentais	Pressão média (hPa)		Temperatura média (°C)	
	média	σ	média	σ
B8 Pa T15	1001,5	0,03	18,3	0,99
B8 Pb T15	910,1	3,15	17,8	1,15
B8 Pa T30	1001,5	0,03	30,1	0,16
B8 Pb T30	905,1	0,83	28,1	4,28
B100 Pa T15	1001,6	1,71	19,0	2,48
B100 Pb T15	909,6	2,12	21,2	0,66
B100 Pa T30	1001,6	1,84	29,3	0,15
B100 Pb T30	909,8	1,90	29,9	0,67

σ : desvio padrão amostral.

3.1.5 Validação dos ensaios e plano de amostragem

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 e pressão do ar de admissão do motor, lubrificantes, temperatura do combustível, sistema de diluição, potência, temperatura e pressão na entrada do *intercooler* e temperatura e pressão dos gases de exaustão. Esses parâmetros também foram utilizados para análise das emissões. Como sistema de validação interno, foram monitoradas as concentrações de NO_x e NH₃, utilizando um analisador de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) multicomponentes. Assim foi possível garantir que a solução de ureia (33% de ureia em água desmineralizada) foi injetada (aumento da concentração de NH₃) 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. Quando reprovado para esses parâmetros e nos critérios das normas, o resultado do ensaio foi descartado. Foram realizados no mínimo 4 ensaios para

cada condição de amostragem. Cada condição apresentou uma mistura diferente de diesel/biodiesel e determinadas temperaturas e pressões do ar de admissão do sistema.

3.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DOS GASES DE EXAUSTÃO

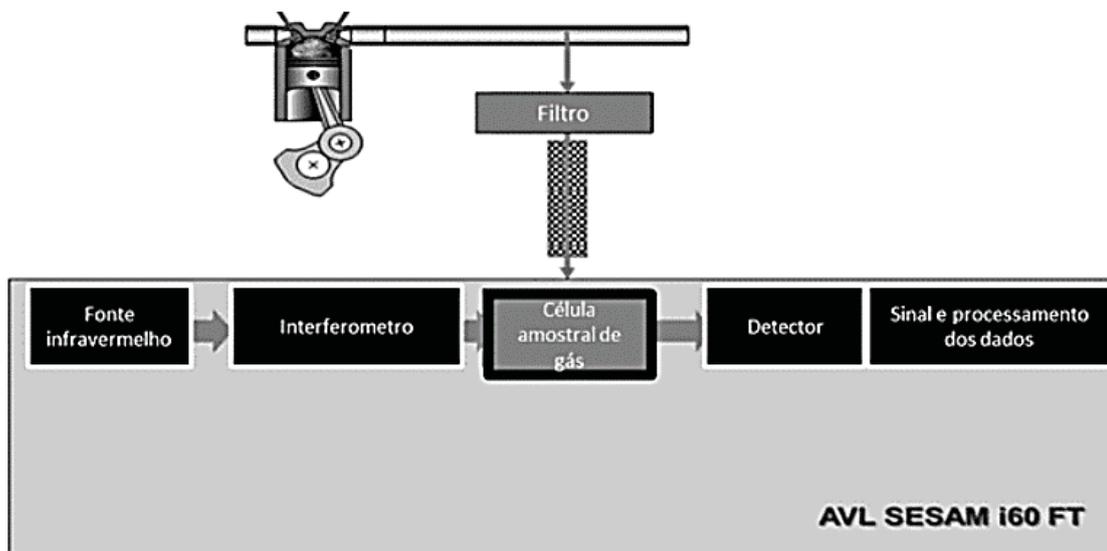
A coleta dos gases foi realizada diretamente da exaustão do motor, através de uma tubulação aquecida, que leva as emissões gasosa até o equipamento de análise, sem realizar diluição. Os gases coletados foram analisados utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizado para a determinação da concentração de vários componentes da emissão gasosa, e sincronizado com o tempo de amostragem do ciclo ETC. O modelo do FTIR utilizado é AVL SESAM i60 FT (do inglês *System for Emission Sampling And Measurement*) e foi calibrado pelo fabricante. As informações técnicas do FTIR estão descritas no Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros do analisador FTIR AVL SESAM i60 FT.

FTIR – Informações do espectrômetro	
Taxa de amostragem	1 scan por segundo (1 Hz)
Taxa de aquisição	1 Hz para todos os gases
Resolução espectral	0,5 cm ⁻¹
Célula de medida	Célula aquecida a 191 °C (375,8 °F)
Tempo de resposta	t ₁₀ até t ₉₀ em 1 s
Fluxo de amostragem	10 l min ⁻¹
Refrigeração do detector	Nitrogênio Líquido, 50 ml h ⁻¹
Zero/purga	Nitrogênio / Ar sintético, 0.6 – 1.5 l min ⁻¹
Compressão do ar	5 – 6 bar e máx. 100 l min ⁻¹ por coleta do FTIR

O SESAM FT i60 é capaz de detectar diversos componentes da emissão incluindo gases do efeito estufa, hidrocarbonetos e os gases relacionados ao sistema SCR de pós-tratamento. A Figura 13 apresenta um esquema do funcionamento do FTIR.

Figura 13 - Esquema do funcionamento do FTIR SESAM i60 FT da marca AVL.



Fonte: AVL, 2009.

O espectro resultante da análise do FTIR permite uma interpretação de quais ligações estão presentes e, conseqüentemente, quais compostos estão presentes na amostra, após ser calibrado. O espectro de absorção (intensidade / comprimento de onda) é calculado a partir dos interferogramas medidos (intensidade / tempo) por meio da transformação de Fourier (AVL, 2009). Os dados provenientes do FTIR são obtidos em ppm e, após verificação dos limites de detecção e quantificação, foram convertidos para mg kWh^{-1} . Na Tabela 4 estão apresentados os poluentes monitorados, os limites de detecção e o intervalo de calibração para cada gás.

Tabela 4 - Lista das substâncias monitorada pelo FTIR AVL SESAM i60 FT com os respectivos valores de precisão e limite de detecção.

Substâncias	Limite de detecção (ppm)	Intervalo de calibração (ppm)
NMHC (Hidrocarbonetos não metano)	25	0 – 10000
NO _x (Óxidos de nitrogênio)	2,5	0 – 10000
SO ₂ (Dióxido de enxofre)	2,5	0 – 1000
CO ₂ (Dióxido de carbono)	200	0 – 200000
CO (Monóxido de carbono)	1,0	0 – 100000
HCD (Hidrocarbonetos de diesel)	25	0 – 10000
NO (Monóxido de nitrogênio)	2,5	0 – 10000
NO ₂ (Dióxido de nitrogênio)	1,0	0 – 1000
N ₂ O (Óxido nitroso)	1,0	0 – 1000
NH ₃ (Amônia)	0,5	0 – 1000
C ₂ H ₄ (Eteno)	2,5	0 – 1000
C ₃ H ₆ (Propileno)	10	0 – 1000
C ₄ H ₆ (1,3-Butadieno)	5,0	0 – 1000
C ₂ H ₂ (Acetileno)	2,5	0 – 1000
C ₂ H ₆ (Etano)	1,0	0 – 1000
AHC (Hidrocarbonetos Aromáticos)	2,5	0 – 1000
CH ₄ (Metano)	0,5	0 – 1000
C ₃ H ₈ (Propano)	1,0	0 – 1000
HCHO (Formaldeído)	1,0	0 – 1000
NC ₈ (N-octano)	0,5	0 – 1000
HCN (Cianeto de hidrogênio)	1,0	0 – 500

O valor para os Hidrocarbonetos de diesel ou hidrocarbonetos totais (HCD) é calculado através do somatório do Metano, Eteno, Propileno, 1,3-Butadieno, Acetileno, Etano, Propano, N-octano e Hidrocarbonetos Aromáticos. O NMHC é a subtração dos valores de Metano dos Hidrocarbonetos totais. Os Hidrocarbonetos Aromáticos (AHC) são mensurados a partir do intervalo do espectro que considera a absorção do benzeno, tolueno e xileno, sendo um indicativo da presença de aromáticos na emissão. O valor de NO_x também é calculado a partir da soma dos resultados de NO e NO₂. Não foi possível realizar a análise das emissões gasosas variando pressão e temperatura do ar de admissão, pois o FTIR apresentou grande variação ou

não realizou as leituras quando as duas condições foram alteradas simultaneamente, invalidando os resultados.

3.3 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE HPAS E NITRO-HPAS ASSOCIADOS AO MP TOTAL

3.3.1 Amostragem do MP total

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), para reduzir a temperatura e não saturar ou danificar o filtro de coleta. Após passar pelo filtro, o ar captado pelo sistema de diluição retorna a tubulação de exaustão do motor para realização do balanço do fluxo total.

O diluidor é aquecido e projetado para não interferir na dinâmica de passagem do MP através das tubulações, reduzindo assim possíveis perdas de material ou artefatos de amostragem. Esse tipo de amostragem é chamado de isocinético, na qual é garantido que a concentração no duto de exaustão do motor seja a que no duto de diluição. Essa condição é atingida se a velocidade dos gases e partículas da exaustão no tubo de diluição for a mesma que no duto principal não diluído (ESMANHOTO, 2010).

A diluição com o ar foi definida de forma que a temperatura do gás de exaustão diluído não exceda 325 K (52 °C). A razão de diluição foi ajustada para manter no mínimo $\frac{1}{4}$ de diluição, sem alterar a composição original. O ar utilizado para a diluição foi captado, filtrado e resfriado antes de entrar no sistema de coleta.

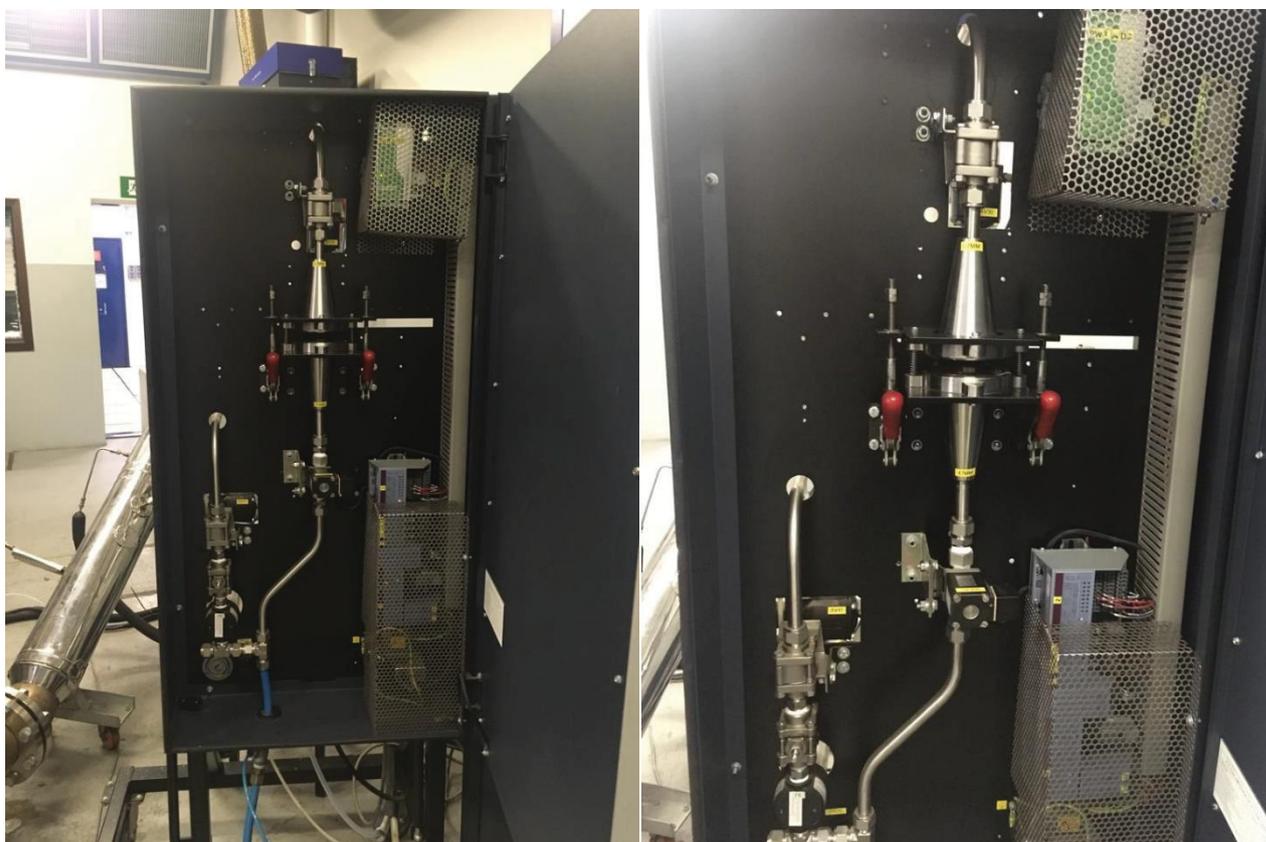
Para a coleta do material particulado total foi utilizado um amostrador da marca AVL acoplado ao sistema de diluição da bancada, composto por um suporte de 47 mm de diâmetro. Esse amostrador possui um controle de fluxo parcial de alta precisão para a medição gravimétrica de partículas para fins de certificação de motores, pesquisa, desenvolvimento e aplicações de combustíveis e lubrificantes.

Em cada ensaio, foram utilizados dois filtros Pallflex® T60A20 fiberfilm™ de 47 mm de diâmetro cada. Esses filtros de fibra de vidro revestidos com Teflon resistem a uma temperatura de até 315 °C e altas pressões. A retenção típica de partículas é de 94%, seguindo a norma ASTM D2986-95A. Tal 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.

Para obter a concentração do MP total da emissão do motor com diferentes proporções de diesel e biodiesel, os filtros de fibra de vidro foram pesados antes e depois da amostragem em uma balança analítica com precisão de 0,00001 g instalada em um ambiente com temperatura e umidade controladas. A Figura 14 mostra o suporte do filtro utilizado para a coleta do MP.

Figura 14 - Suporte para filtro de MP total da bancada de emissões.

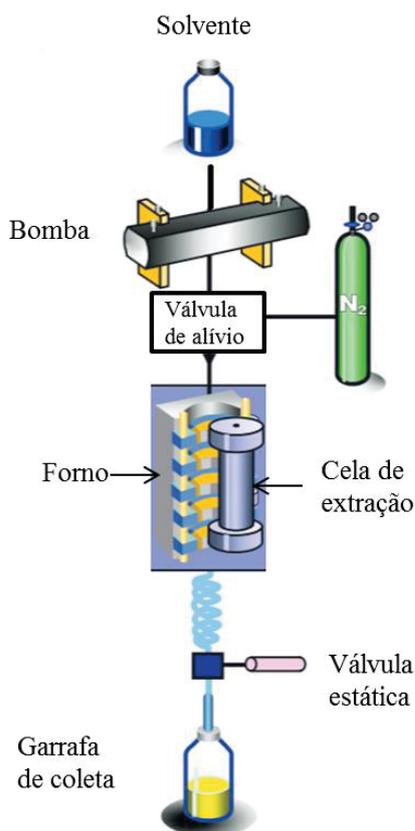


3.3.2 Extração

Neste trabalho a extração dos filtros foi realizada com um extrator acelerado por solvente (ASE, modelo 150 Thermo Scientific - Dionex). 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. A utilização de altas temperaturas e pressões aumenta a eficiência de extração em

relação a outros métodos encontrados na literatura, como a extração utilizando banho ultrassônico. Outra vantagem é a utilização de menores quantidades de solvente que em métodos tradicionais, como o de fluxo de solvente utilizando vidraria soxhlet. O esquema do funcionamento do ASE 150 está ilustrado na Figura 15

Figura 15- Esquema de funcionamento do extrator ASE 150 (Dionex).



Fonte: THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2018 (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, 2 ciclos estáticos de extração com duração de 5 minutos cada, volume de limpeza de 60% e purga de nitrogênio de 60 s.

O extrato obtido foi concentrado até próximo a secura utilizando o procedimento de evaporação do solvente com baixo fluxo de nitrogênio, no interior de uma capela com temperatura controlada. Em seguida, a amostra foi recuperada com 1,0 ml de diclorometano. Devido a seletividade na detecção dos analitos, não foi necessária a realização do clenaup das amostras. O procedimento descrito 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 Califórnia

no *Standard Operative Procedure* (SOP) n° 144 de 2006 (sobre a determinação de HPAs em material particulado usando cromatografia a gás com espectrometria de massa). A Figura 16 apresenta um filtro branco e outro amostrado assim como a cela de 10 ml extração utilizado no ASE 150.

Figura 16 -Filtro amostrado e filtro branco armazenados em placa de Petri de vidro (esquerda) e Cela de extração de 10 ml com filtro (direita).



Fonte: BORILLO (2015).

3.3.3 Análise de HPAs e Nitro-HPAs

As análises dos padrões e amostras, preparados em diclorometano, foram realizadas em triplicata, utilizando um cromatógrafo de fase gasosa modelo 7090B acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo com fonte de alta eficiência modelo 7010B, ambos da marca Agilent. O sistema de injeção automático utilizado é da marca CTC (Zwingen, Suíça) modelo Combi PAL RSI 85 que permite desde a injeção líquida, utilizada neste estudo, quanto a utilização do Headspace com agitação e SPME (Micro extração em Fase Sólida). O conjunto de equipamentos foi controlado através do software MassHunter, também da Agilent. A coluna capilar utilizada é de sílica fundida da marca Agilent com a referência HP-5MS (30 m x 250 μm x 0,25 μm) fase 5% fenil e 95% metilpolisiloxano. O gás de arraste é Hélio 5.0 (grau de pureza de 99,999%) a uma vazão constante de 1,5 ml min^{-1} e um pulso de pressão de 25 psi com duração de 0,75 min. O volume de amostra injetado foi de 1,5 μl no modo *splitless*. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 2 minutos a 40 °C, aquecido na taxa de 10 °C min^{-1} até 250 °C, aquecido na sequência a uma taxa de 5 °C min^{-1} até 300 °C e mantido por 5 minutos. As temperaturas do injetor, da interface da CG-MS/MS e da fonte (detector) foram mantidas em 300, 290 e 350 °C, respectivamente.

No espectrômetro de massas a corrente de emissão foi definida em 100 μA e a energia de impactação eletrônica em 70 eV (nominal). O primeiro e terceiro quadrupolo foram mantidos a 150 °C e o fluxo de nitrogênio na cela de colisão foi mantido em 1,25 ml min⁻¹. A análise ocorreu no modo MRM (Monitoramento de Múltiplas Reações, ou em inglês *multiple reaction monitoring*). Neste modo de monitoramento os 3 quadrupolos do equipamento são utilizados. A primeira quebra ou ionização das substâncias que foram separadas pelo GC ocorre no primeiro quadrupolo, que funciona como um filtro para selecionar uma m/z específica chamada de íon precursor. A fragmentação nesta etapa ocorre através da impactação da amostra com um feixe de elétrons gerado por um filamento de tungstênio. As massas selecionadas no primeiro quadrupolo são direcionadas ao segundo quadrupolo que é usado como cela de colisão para fragmentar o íon precursor e gerar os chamados íons produtos. A fragmentação nesta etapa ocorre com a colisão dos íons precursores e as moléculas de nitrogênio que preenchem a cela. Para aumentar o número de colisões, o segundo quadrupolo faz com que os íons precursores percorram um caminho helicoidal ao invés de seguir uma trajetória retilínea até o último quadrupolo. Depois de otimizado, o terceiro quadrupolo funciona como o primeiro, servindo de filtro para os íons produtos. As duas fragmentações seguidas pela seleção dos íons de interesse aumentam a sensibilidade da análise, reduzindo a quantidade de interferentes e aumentando a relação sinal ruído.

A identificação dos compostos foi realizada utilizando padrões e comparações com a biblioteca da NIST versão 2.3 construída em 4 de maio de 2017. Vale ressaltar que a biblioteca NIST foi utilizada apenas na fase de desenvolvimento do método MRM para o modo de monitoramento de íon selecionado (SIM). Também foram analisados filtros não amostrados (branco) a fim de detectar possíveis contaminantes e interferentes.

O Quadro 4 apresenta os HPA e Nitro-HPAs analisados neste estudo, os padrões internos deuterados utilizados na quantificação, o tempo de retenção de cada composto, os íons precursores (íons selecionados no primeiro quadrupolo), íons produto quantificadores e qualificadores (íons gerados na cela de colisão e selecionados no terceiro quadrupolo) e a energia de colisão utilizada no segundo quadrupolo.

Quadro 4 – Lista dos HPAs e Nitro-HPAs analisados e informações sobre os padrões internos, tempo de retenção e seleção dos íons de quantificação e qualificação.

Substâncias	Tempo de retenção	Íon precursor	Íon produto		Energia de colisão (eV) Quanti./Quali.
			Quantificador	Qualificador	
Naftaleno D8 (PI)	10,53	136	108	84	30/30
Naftaleno	10,57	128	102	77	25/25
Acenaftileno	14,25	152	151	150	30/30
Acenafteno D10 (PI)	14,63	164	162	160	30/30
Acenafteno	14,70	153	152	151	30/30
Fluoreno	15,89	166	165	115	30/30
1-Nitronaftaleno	16,16	173	115	129	15/20
Fenantreno D10 (PI)	18,07	188	160	178	30/30
Fenantreno	18,12	178	177	152	25/25
Antraceno	18,22	178	177	152	25/25
Fluoranteno	20,94	202	201	200	20/20
2-Nitrofluoreno	21,38	165	164	115	20/20
Pireno	21,44	202	201	200	20/20
Benzo[a]antraceno	24,41	228	226	202	30/30
Benzo[a]antraceno D12 (PI)	24,45	240	236	212	30/30
Criseno	24,52	228	226	202	30/30
3-Nitrofluoranteno	25,34	247	217	201	20/20
1-Nitropireno	25,90	247	217	201	20/20
Benzo[b]fluoranteno	27,49	252	250	226	30/30
Benzo[k]fluoranteno	27,57	252	250	226	30/30
7-Nitrobenz[a]antraceno	27,92	273	217	215	20/20
Benzo[e]pireno	28,28	252	250	226	30/30
Benzo[a]pireno	28,42	252	250	226	30/30
Perileno D12 (PI)	28,60	264	260	236	25/25
Perileno	28,67	252	250	226	30/30
Indeno[1,2,3-cd]pireno	31,76	276	274	250	40/40
Dibenz[a,h]antraceno	31,89	278	252	209	40/40
6-Nitrobenz[a]pireno	32,41	297	239	267	40/40
Benzo[g,h,i]perileno	32,46	276	274	250	40/40

(PI): padrão interno.

Os parâmetros do espectrômetro de massa foram otimizados e o íons precursores e produtos selecionados para que possuíssem os maiores valores de sinal, sem interferente. Além disso, para cada transição de massa foram testadas 3 energias de colisão diferentes para que o sinal também fosse o maior possível. No Apêndice A é possível encontrar, como exemplo, a curva analítica do Benzo[a]pireno, assim como os cromatogramas MRM deste composto em uma amostra de B100 Pa T15 e de um padrão de 1 ng ml⁻¹.

A preparação das amostras e dos padrões foram realizadas em balanças analíticas calibradas e verificadas, com temperatura ambiente de 20 °C. Toda a vidraria utilizada na preparação dos padrões e amostras e as celas do equipamento ASE, seguiram um rigoroso processo de limpeza. Na primeira etapa, as vidrarias foram lavadas com detergente Extran® alcalino e água corrente. Após enxaguar pelo menos 6 vezes para retirada do detergente, a vidraria e as celas secaram naturalmente em um recipiente em temperatura ambiente, com apenas uma pequena abertura para evitar que a sujeira do ar se depositasse. Em seguida, os materiais foram limpos com três solventes na seguinte ordem: metanol, acetona e diclorometano. Na sequência, as celas foram colocadas em uma mufla 400 °C por 4 horas. Ao final do processo a vidraria foi fechada com papel alumínio e as celas fechadas, até o momento da utilização.

3.3.4 Curvas analíticas e limites quantificação

O Quadro 5 apresenta as equações das curvas analíticas, os coeficientes de determinação (R^2) e os limites de quantificação utilizados neste estudo. A quantificação dos HPAs e Nitro HPAs foram realizadas por padronização interna utilizados os seguintes padrões deuterados da marca Dr. Ehrenstorfer: Naftaleno D8, Acenateno D10, Fenantreno D10, Benzo[a]antraceno e Perileno D12. Esses compostos deuterados foram escolhidos devido a sua estabilidade, ausência na amostra e similaridade com os HPAs e Nitro-HPAs alvo. Os padrões internos foram utilizados com o objetivo de minimizar os efeitos das variações inerentes ao equipamento e metodologia de análise, e foram colocados junto com os padrões e amostras, sempre na mesma concentração (25 ng ml⁻¹), antes da análise. A adição do padrão interno foi realizada com uma seringa de vidro e uma balança analítica calibrada. A curva analítica foi construída a partir de padrões analíticos de alta pureza PAH-Mix 45 (pureza dos compostos variou entre 99,5% e 99,8%) da marca Dr. Ehrenstorfer e a linearidade testada através do cálculo do coeficiente de determinação (R^2). A fim de reduzir os erros no processo de quantificação, foram construídas duas curvas analíticas. A primeira curva foi construída com 8 níveis de concentração (0,01 – 0,05 – 0,1 – 0,3 – 0,7 – 1,0 – 3,0 – 5,0 ng ml⁻¹) e a segunda com 7 níveis (5 – 7 – 10 – 20 – 30 – 40 – 50 ng ml⁻¹).

Quadro 5 – Limite de quantificação e parâmetros das curvas analíticas usadas para os HPAs e Nitro-HPAs.

Substâncias	LQ (ng ml ⁻¹)	Curva I (0,01 - 5,00 ng ml ⁻¹)		Curva II (5,0 - 50,0 ng ml ⁻¹)	
		Equações	R ²	Equações	R ²
Naftaleno	0,013	y = 1,246425 * x + 0,006175	0,999	y = 1,231138 * x - 0,004383	0,999
Acenaftileno	0,013	y = 1,643258 * x + 2,952444E-004	0,999	y = 1,576313 * x + 0,009070	0,999
Acenafteno	0,013	y = 2,264111 * x + 0,001706	0,999	y = 2,200173 * x - 0,003310	0,999
Fluoreno	0,013	y = 1,949100 * x + 0,003551	0,999	y = 1,891660 * x - 0,017879	0,999
1-Nitronaftaleno	0,071	y = 0,095825 * x + 1,246117E-004	0,999	y = 0,095254 * x - 6,036519E-005	0,999
Fenantreno	0,058	y = 1,837613 * x + 0,009765	0,999	y = 1,751183 * x - 0,003540	0,999
Antraceno	0,058	y = 1,366927 * x + 0,002031	0,998	y = 1,311263 * x - 0,007246	0,999
Fluoranteno	0,058	y = 2,109038 * x + 0,001524	0,999	y = 2,127824 * x - 0,030177	0,999
2-Nitrofluoreno	0,414	y = 0,116315 * x - 5,868109E-004	0,999	y = 0,114409 * x - 0,003510	0,999
Pireno	0,013	y = 3,867894 * x + 0,002506	0,997	y = 3,395942 * x + 0,114910	0,999
Benzo[a]antraceno	0,115	y = 1,305202 * x + 0,004126	0,999	y = 1,204002 * x + 0,007499	0,999
Criseno	0,058	y = 1,591706 * x + 0,001439	0,999	y = 1,477854 * x - 0,004366	0,999
3-Nitrofluoranteno	0,398	y = 0,108791 * x - 9,040480E-005	0,999	y = 0,113457 * x - 0,002660	0,999
1-Nitropireno	0,014	y = 0,128811 * x - 5,640846E-005	0,999	y = 0,135699 * x - 0,004310	0,999
Benzo[b]fluoranteno	0,115	y = 2,282708 * x - 0,001237	0,999	y = 1,905445 * x - 0,029350	0,999
Benzo[k]fluoranteno	0,115	y = 1,807344 * x + 1,944415E-004	0,999	y = 1,905445 * x - 0,029350	0,999
7-Nitrobenzo[a]antraceno	0,014	y = 0,151233 * x + 1,477794E-005	0,999	y = 0,155391 * x - 0,003241	0,999
Benzo[e]pireno	0,058	y = 2,792632 * x + 7,721647E-004	0,999	y = 2,649263 * x - 0,001019	0,999
Benzo[a]pireno	0,058	y = 1,612125 * x - 6,424592E-004	0,998	y = 1,674942 * x - 0,052897	0,999
Perileno	0,013	y = 2,160904 * x + 0,002827	0,999	y = 2,136443 * x - 0,043166	0,999
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,058	y = 1,673102 * x - 0,001538	0,999	y = 2,018320 * x - 0,136238	0,999
Dibenzo[a,h]antraceno	0,388	y = 0,139971 * x + 8,797398E-004	0,994	y = 0,191349 * x - 0,051577	0,999
6-Nitrobenzo[a]pireno	0,375	y = 0,182425 * x - 6,799750E-004	0,995	y = 0,250596 * x - 0,020774	0,999
Benzo[g,h,i]perileno	0,058	y = 2,490172 * x - 2,358580E-004	0,999	y = 2,783205 * x - 0,112852	0,999

Existem vários métodos para se avaliar o limite de quantificação de um procedimento analítico. O método utilizado nesta pesquisa utiliza valores experimentais da razão do sinal/ruído e o coeficiente angular da curva analítica, conforme indica o documento da Coordenação geral de acreditação do Inmetro “Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008”, revisão 5 - agosto de 2016. Assim, para a definição do limite de quantificação foram testados diversos padrões com concentrações cada vez menores até que o valor da relação sinal ruído fosse de no mínimo 10. Também foram analisados parâmetros do cromatograma como seletividade, interferentes e simetria do pico. Esse método de cálculo foi escolhido por utilizar dados experimentais considerando a menor concentração utilizada na 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 a uma interpretação equivocada, dependendo da quantidade de brancos analisados e de sua variância.

3.3.5 Acurácia e teste de recuperação

Para testar a acurácia do método foi utilizado 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 (apresenta a incerteza e rastreabilidade metrológica) e de referência (melhor estimativa do valor real) de HPAs e Nitro-HPAs.

Três alíquotas (de aproximadamente 10 mg cada) do SRM 1650b foram inseridas em 3 células de extração de 10 ml, juntamente com os padrões 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. A verificação da massa do SRM de cada alíquota foi realizada utilizando uma balança de alta precisão da marca Sartorius (Goettingen, Alemanha). Todo o procedimento de extração do material de referência foi realizado 3 vezes em sequência sendo analisadas separadamente. A USEPA (1999) utiliza como critério para validação do método recuperações entre 60% e 120% do valor descrito no certificado do material de referência. Apenas o Naftaleno, Acenafteno, Acenftileno, Dibenzo[a,h]antraceno, Perileno, 6-Nitrobenz[a]pireno e 3-Nitrofluoranteno apresentaram valores inferiores ao critério definido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

A verificação da eficiência de extração realizada no ASE 150 (Dionex) foi avaliada através da adição de uma quantidade conhecida de padrão em um filtro não amostrado. Foram

utilizados os padrões deuterados Naftaleno D8 e Benzo[a]antraceno D12 na concentração de 50 ng ml⁻¹. O filtro contaminado foi então submetido a todos os processos analíticos. Para verificar a existência de interferentes foi realizada análise de um filtro branco, sem a adição dos padrões, que também foi submetido a todos os procedimentos analíticos. 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:

C_a: concentração determinada no filtro contaminado (ng ml⁻¹);

C_b: concentração determinada no filtro branco (ng ml⁻¹);

C_t: concentração teórica adicionada (ng ml⁻¹).

O Naftaleno D8 apresentou recuperações variando entre 21% e 48% e o Benzo[a]antraceno entre 82 e 104%. As baixas porcentagens de recuperação para o Naftaleno D8 evidenciam que a distribuição prioritária dos HPAs e Nitro-HPAs com maior volatilidade, ou seja, com menor quantidade de anéis aromáticos, na fase gasosa, (RAVINDRA et al., 2008). 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.

3.3.6 Conversão de unidade

Para facilitar a comparação com outros estudos e em convergência com a norma ABNT NBR 15634 para o ciclo ETC as emissões resultantes de ensaios de motores em dinamômetros foram expressas em massa de poluente por trabalho realizado durante o ciclo. A conversão das concentrações de HPAs e Nitro-HPAs seguem os mesmos princípios dos cálculos para a emissão do material particulado total. Primeiramente é calculada a massa de HPAs e Nitro-HPAs por ensaio da seguinte forma (ex. naftaleno):

$$\text{Naft}(g/\text{ensaio}) = \frac{M_{\text{naft}} \times G_{\text{edfw}}}{M_{\text{sam}} \times 1000} \quad (4)$$

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;

No caso do material particulado, é utilizada no lugar da massa de naftaleno a diferença de massa do filtro antes e depois da amostragem. 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, cerca de 1 ml. Os outros elementos do cálculo são obtidos pela bancada de motores. 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 para o MP total estão expressos em mg kWh^{-1} . Para os HPAs e Nitro-HPAs os resultados estão expressos em $\mu\text{g kWh}^{-1}$.

3.3.7 Análise da Toxicidade Equivalente Total (TET)

O Fator de Toxicidade Equivalente (*Toxicity Equivalency Factor* – TEF) é uma metodologia utilizada para avaliar a toxicidade de uma mistura de substâncias químicas que possuem estruturas e mecanismos de ação tóxica semelhantes. Dessa forma, o TEF é uma estimativa da toxicidade relativa de um determinado composto em relação uma substância de referência, a qual possui o maior risco de toxicidade (USEPA, 2008). NISBET & LAGOY (1992) propuseram valores de TEF para os HPAs mais encontrados no ambiente e, nos anos seguintes, a USEPA adicionou gradativamente valores de TEF para outros HPAs considerados prioritários para o monitoramento ambiental. A Tabela 5 apresenta os fatores de toxicidade equivalente propostos por NISBET E LAGOY (1992) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2008).

Tabela 5 -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; USEPA, 2008.

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 tóxico entre esses compostos. Como resultado, essa metodologia fornece a toxicidade equivalente total da concentração, na qual as concentrações dos HPAs estudados são ponderadas pelo TEF e somados, apresentando a emissão de todos os HPAs como uma concentração equivalente de Benzo[a]pireno. O cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\text{Toxicidade Equivalente Total (TET)} = \sum_i C_i \times TEF_i \quad (5)$$

onde:

TET: Toxicidade Equivalente Total;

C_n: Concentração individual do HPA na mistura;

TEF_n: Fator de toxicidade equivalente do HPA associado à sua respectiva mistura.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a análise dos resultados foi aplicado o método da análise de variância (ANOVA). Para isso foi necessário categorizar as populações de poluentes quantificados utilizando um critério. Esta característica é chamada de tratamento ou fator. 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. O F calculado é então comparado com o F crítico tabelado (distribuição de Fisher-Snedecor) para um determinado nível de confiança. Se o $F < F_{\text{crítico}}$ aceita-se a hipótese nula (H_0) como verdadeira, ou seja, não há diferença significativa entre as médias. Se $F > F_{\text{crítico}}$ rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que pelo menos das médias difere significativamente das demais. 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 determinar entre quais grupos a diferença é significativa se faz necessário o uso de testes estatísticos de comparações múltiplas. O teste de Tukey permite testar qualquer contraste entre duas médias de tratamentos e se baseia na Diferença Mínima significativa. Esse teste é muito utilizado devido a sua fácil aplicação, pois, como resultado, indica quais médias diferem significativamente quando uma quantidade grande de grupos são comparados. Além disso, apesar de não ser exato, permite que grupos de tamanhos amostrais diferentes possam ser comparados. A avaliação do resultado é realizada com o p-valor (probabilidade de

significância). Se o p-valor resultante do teste de Tukey for menor que o nível de confiança definido conclui-se que existe diferença significativa entre as duas médias testadas. Por outro lado, se o p-valor for superior ao nível de confiança as duas médias testadas não diferem significativamente (COSTA NETO, 2002; FARIA & OPER, 2017).

A verificação estatística de variação entre as médias para cada variação de proporção do combustível foi estabelecida com base no nível de confiança de 95%. A expressão “diferença significativa” será utilizada para designar o teste ANOVA e Tukey com 95% de nível de confiança. A incerteza associada a cada proporção de combustível em cada método analítico foi calculado de acordo com EURACHEM / CITAC Guide CG 4 “*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*” 3ª edição (EURACHEM/CITAC, 2012) e está apresentado nos resultados como média \pm incerteza. Também foi realizada a Correlação de Pearson (r) entre os HPAs/MP total e Nitro-HPAs/HPAs precursores para indicar qual o nível de correlação linear entre esses poluentes. É um índice adimensional com valores situados entre -1 e 1, sendo $r=1$ o valor representante de uma correlação perfeita e positiva entre duas variáveis e $r=-1$ uma correlação perfeita negativa entre duas variáveis, ou seja, enquanto um aumenta a outra diminui. Quando o resultado da correlação for $r=0$ conclui-se que não há relação ou que essa relação é não-linear. Para esse estudo foi considerado que os valores de r entre 0 e 0,39 indicam uma correlação fraca, de 0,40 até 0,69 moderada e de 0,70 até 1 forte (FIGUEIREDO FILHO & SILVA JÚNIOR, 2009). Para os cálculos estatísticos foi utilizado o software livre PAST versão 3.25 (HAMMER et al. 2001).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EMISSÕES GASOSAS

Os resultados apresentados a seguir contemplam as emissões gasosas proveniente da queima de 5 diferentes proporções de diesel e biodiesel (B8, B15, B50, B75 e B100) em um motor de ciclo Diesel equipado com sistema de pós-tratamento SCR. Os resultados serão apresentados na forma de tabelas e gráficos com as médias das emissões e as incertezas associadas a cada poluente. Os dados são apresentados em mg kWh^{-1} , ou seja, ponderados pelo trabalho realizado durante o ciclo ETC de acordo com a ABNT NBR 15634, facilitando a comparação dos resultados com outros trabalhos. As comparações entre os combustíveis têm como base os resultados determinados para o B8, combustível utilizado como base para a realização das misturas. Esta mistura atende os padrões de qualidade previstos pela ANP. Porém possui origem do biodiesel adicionado para atingir 8% não foi fornecida. Desta forma, os resultados para o B8 foram considerados e tratados juntamente com os resultados de emissão das demais misturas, entretanto, como o biodiesel presente em sua constituição não é conhecido, os resultados podem apresentar divergências de tendência e representa um processo de queima diferenciado dos demais combustíveis. O cianeto de hidrogênio (HCN) e o sulfeto de carbonila (COS) não foram contemplados neste trabalho devido a limitações técnicas.

4.1.1 Hidrocarbonetos

Nesta seção serão apresentados os resultados para os seguintes compostos: metano (CH_4), hidrocarbonetos não-metano (NMHC), eteno (C_2H_4), propileno (C_3H_6), 1,3-butadieno (C_4H_6), acetileno (C_2H_2), etano (C_2H_6), hidrocarbonetos aromáticos (AHC), propano (C_3H_8), n-octano (NC_8), hidrocarbonetos do Diesel (HCD) e formaldeído (HCHO). O HCD é a soma de todos os hidrocarbonetos que o FTIR consegue analisar usando o método para emissão de diesel, com exceção ao formaldeído. O NMHC compreende a concentração do HCD excluindo a fração de metano. Na Tabela 6 estão apresentadas as concentrações médias e a incerteza para a emissão dos hidrocarbonetos analisados.

Tabela 6 - Emissão média de hidrocarbonetos variando a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel.

Poluentes (mg kW/h ⁻¹)	B8 (n=5)	B15 (n=5)	B50 (n=5)	B75 (n=3)	B100 (n=3)
	$\mu \pm U_{95}$				
AHC	18,2 ± 5,4	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
HCD*	137 ± 11	118 ± 7	121 ± 6	111 ± 8	137 ± 6
C ₂ H ₂	11,6 ± 2,4	8,35 ± 2,87	7,80 ± 1,76	5,92 ± 1,34	10,9 ± 2,1
C ₂ H ₄	1,39 ± 0,20	1,16 ± 0,05	1,35 ± 0,16	2,03 ± 0,09	1,39 ± 0,05
C ₂ H ₆	42,5 ± 4,6	48,6 ± 3,4	46,7 ± 2,6	44,5 ± 0,9	59,1 ± 5,1
C ₃ H ₆	12,9 ± 1,1	17,3 ± 1,2	17,5 ± 2,7	14,5 ± 0,4	16,1 ± 0,6
C ₃ H ₈	32,5 ± 6,6	17,6 ± 4,8	20,3 ± 3,3	12,7 ± 5,6	14,5 ± 1,5
C ₄ H ₆	0,95 ± 0,18	0,79 ± 0,48	0,83 ± 0,24	0,51 ± 0,04	0,37 ± 0,11
CH ₄	5,84 ± 0,67	5,76 ± 0,40	5,64 ± 0,33	5,74 ± 0,22	5,30 ± 0,48
HCHO	5,45 ± 1,31	4,01 ± 0,25	5,14 ± 0,53	5,83 ± 0,35	6,80 ± 0,07
NC8	11,6 ± 4,9	19,2 ± 3,1	20,9 ± 3,6	25,1 ± 4,9	29,5 ± 1,8
NMHC*	131 ± 11	113 ± 7	115 ± 6	105 ± 8	131 ± 6

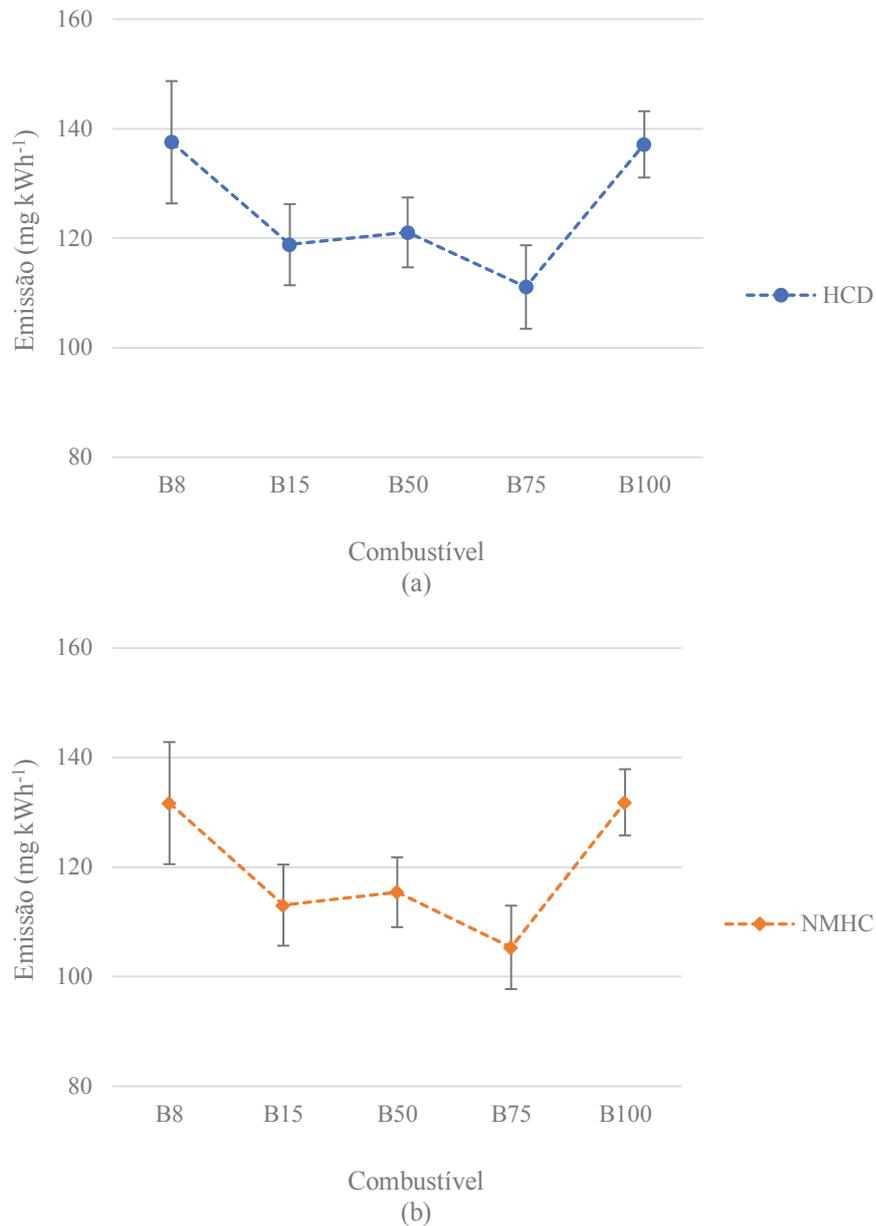
Metano(CH₄), hidrocarbonetos não-metano (NMHC), hidrocarbonetos aromáticos (AHC), eteno (C₂H₄), propileno (C₃H₆), 1,3-butadieno (C₄H₆), acetileno (C₂H₂), etano (C₂H₆), hidrocarbonetos aromáticos (AHC), propano (C₃H₈), n-octano (NC₈), hidrocarbonetos do Diesel (HCD), hidrocarbonetos do Diesel (HCD) e formaldeído (HCHO). n: quantidade de ensaios validados. μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; U₉₅: incerteza expandida com nível de confiança de 95%. < L.D.: inferior ao limite de detecção. *As incertezas para o HCD e NMHC são a combinação das incertezas dos hidrocarbonetos que participam da soma.

Os hidrocarbonetos aromáticos (AHC) ficaram abaixo do limite de detecção do FTIR, com exceção do combustível B8. Tais compostos possuem toxicidade elevada em relação aos hidrocarbonetos lineares, demonstrando que a adição de biodiesel consegue reduzir as emissões de compostos aromáticos. O limite de detecção para os AHC é de 2,5 ppm e a quantificação é realizada com a faixa do espectro do infravermelho que considera a absorção do benzeno, tolueno e para-xileno, servindo como um indicativo da emissão de aromáticos. Os compostos com 1, 2 e 3 anéis aromáticos são encontrados em maior abundância na fração gasosa da queima de diesel e biodiesel (AMARAL et al., 2017; SULONG, et al., 2019). Como descrevem AMARAL et al. (2017) em seu estudo sobre a emissão de poluentes provenientes de um gerador de energia de ciclo Diesel, a emissão dos compostos monoaromáticos, de modo geral, tende a diminuir com a utilização de maiores proporções de biodiesel na mistura com diesel. Entretanto os autores indicam que a emissão de benzeno é proporcional a adição de biodiesel na mistura. Os mesmos resultados foram demonstrados por TURRIO-BALDASSARRI et al. (2004). Os hidrocarbonetos com dois e três anéis aromáticos são formados pela combustão incompleta do combustível utilizado e tanto a concentração quanto o risco a saúde são reduzidos quando o biodiesel puro de resíduo de óleo de cozinha é utilizado na mistura (SU et al., 2019). Segundo SU et al. (2019) a redução de aromáticos na fração gasosa, como os HPAs com baixo peso molecular (Naftaleno, Acenafteno e Fenantreno), pode chegar a 50% quando o biodiesel é utilizado.

Os hidrocarbonetos de diesel (HCD) e os hidrocarbonetos não-metano (NMHC) são, de modo geral, relacionados à emissão de compostos orgânicos que em sua maioria compõe o diesel, sendo uma ótima estimativa da emissão total de hidrocarbonetos e das alterações causadas pela mudança nas proporções de diesel/biodiesel. O maior valor de emissão registrado, para ambos grupos de hidrocarbonetos (HCD e NMHC), foi determinado na utilização de biodiesel puro (B100) e B8, e o menor valor para o B75. Cabe destacar, que os valores apresentados para os dois grupos de compostos não são diretamente determinados pelo FTIR, mas são o somatório dos hidrocarbonetos que o equipamento mensura na emissão de diesel. Dessa forma, os resultados apresentados na Tabela 6 e na Figura 17 são calculados após a conversão de ppm para mg kWh^{-1} , já que na conversão entre as unidades são utilizados parâmetros do motor, como potência e vazão de escape, parâmetros que podem variar entre os testes de emissão. Tais variações podem impactar nos valores finais subestimando ou superestimando as emissões totais de hidrocarbonetos. A Figura 17 apresenta as emissões para

esses grupos de compostos em relação ao combustível utilizado, sendo as concentrações e a barra de incerteza estão expressas em mg kWh^{-1} .

Figura 17 - Emissão de (a)HCD e (b)NMHC em mg kWh^{-1} .



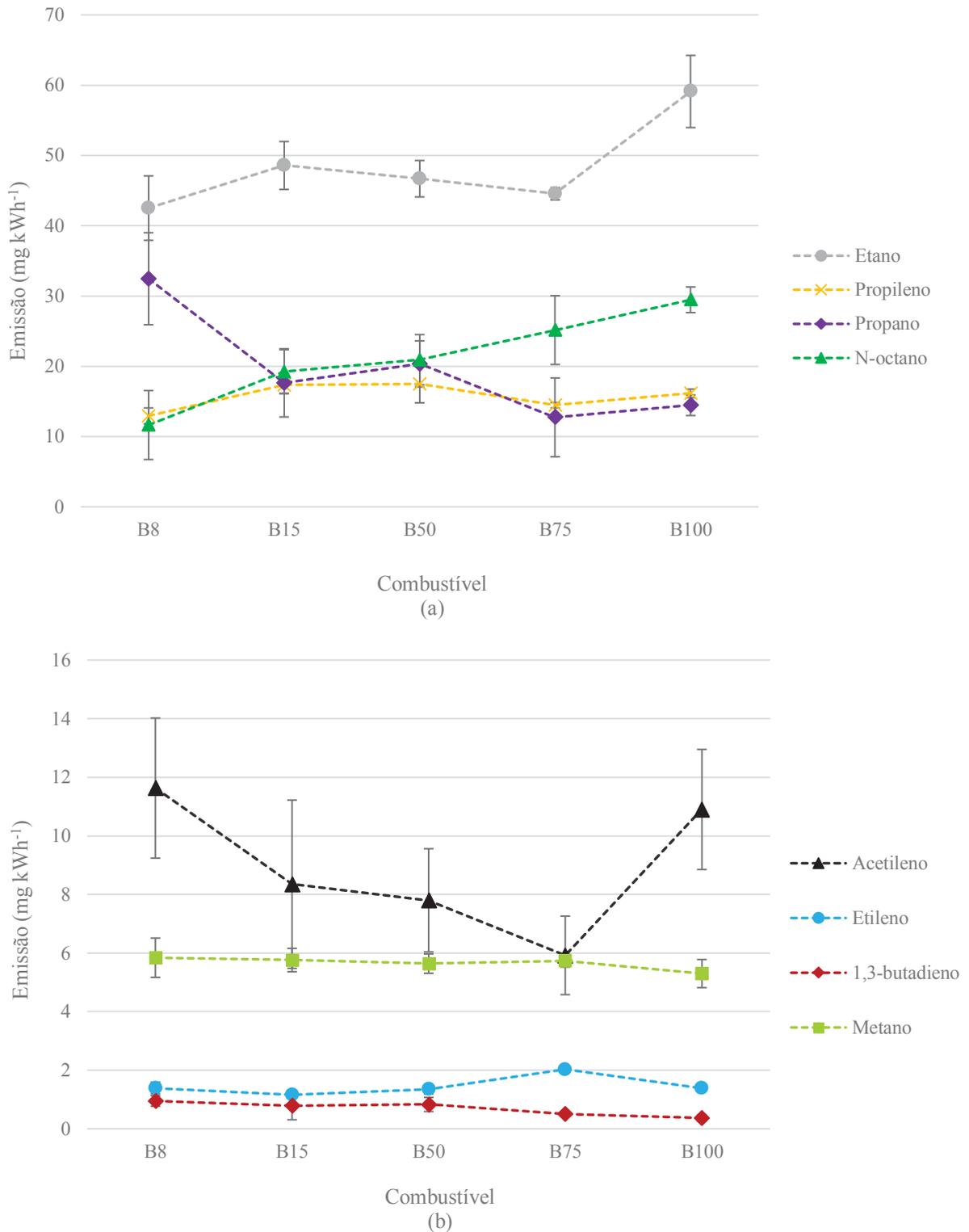
A análise de variância não foi realizada para esses grupos, pois os valores provêm de um somatório, sendo assim, para avaliar se a diferença é significativa foi utilizada a incerteza combinada. Os valores de emissão de HCD e NMHC são numericamente iguais para o B8 e B100, 137 mg kWh^{-1} , e ambos diferem significativamente quando comparados com B15, B50 e B75. É possível verificar uma tendência de redução na concentração média desses poluentes

quando a proporção de biodiesel aumenta de B8 até B75, apesar do valor de incerteza calculada para o B15, B50 e B75 indicarem que as emissões podem assumir valores similares. A maior redução na emissão foi determinada para o combustível B75, atingindo uma redução de 18,9%, quando comparado ao B8. A redução em relação ao B15 e B50 foram de 13,9% e 11,7%, respectivamente, quando a comparação é realizada com o B8.

A formação dos HC, associada a oxidação parcial do combustível não queimado, pode ocorrer em duas condições específicas: pela evaporação do combustível, devido à sua volatilidade (propriedade que depende, entre outros fatores, das condições ambientais as quais esse combustível está sujeito), ou pela combustão incompleta do combustível. Esta última ocorre devido a proporções de ar-combustível não ideais dentro do pistão. Assim, a combustão com escassez de oxigênio implica na queima parcial do combustível, condição apropriada para a formação de produtos indesejáveis, como a emissão de hidrocarbonetos (BRANCO & MURGEL, 2004).

O biodiesel derivado da soja é composto principalmente por ésteres de cadeia longa, possuindo baixas quantidades de hidrocarbonetos e teores de oxigênio mais altos em comparação com o diesel. Essas características são os principais motivos encontrados na literatura para a redução na emissão de hidrocarbonetos quando esse biocombustível é utilizado. TURRIO-BALDASSARI et al. (2004) corroboram esta relação: quanto maior o percentual de biodiesel utilizado (B10, B20 e B30), menores emissões para HC totais. TEIXEIRA et al. (2012) e GUARIEIRO & GUARIEIRO (2013) em suas pesquisas sobre os impactos gerados pela utilização de biocombustíveis também constataram que o biodiesel é capaz de reduzir as emissões de MP, CO e HC e aumentar a emissão de NO_x em veículos pesados. Entretanto, vale ressaltar que quando o biodiesel é utilizado alguns hidrocarbonetos podem ser formados pela polimerização térmica dos ésteres metílicos de ácido graxo (FAMES) insaturados presentes no biodiesel (RATCLIFF et al., 2010). A Figura 18 apresenta os resultados das emissões individuais de cada hidrocarboneto detectado pelo FTIR. Para melhor visualização dos resultados, optou-se por dividir a apresentação dos resultados em dois gráficos subsequentes.

Figura 18 - Emissão dos hidrocarbonetos individuais, que participam do somatório HCD, em mg kWh^{-1} : (a) etano, n-octano, propano e o propileno; (b) acetileno, etileno, metano e 1,3-butadieno.



Os hidrocarbonetos mais abundantes em termos de concentração para os combustíveis testados foram: o etano (C_2H_6), n-octano (NC_8), propano (C_3H_8) e o propileno (C_3H_6),

respectivamente (Figura 18a). Embora esses compostos sejam intrinsicamente constituintes do petróleo, tanto o etano quanto o n-octano apresentaram uma maior emissão com o uso do B100 em relação a todos os outros combustíveis testados, e a menor para o B8. O etano apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) apenas para o B100 quando comparado a todos os outros combustíveis. O n-octano exibiu um crescimento quantitativo na emissão, conforme a adição do biocombustível no diesel, entretanto apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em dois casos: entre o B100-B15 e B8 e os outros combustíveis. Já o propano apresentou as maiores emissões para o B8 sendo o único que possui diferença estatisticamente relevante em relação aos outros combustíveis. Para o propileno houve um aumento significativo quando a comparação é realizada entre o B8 e outras duas condições: B15 e B50. A Tabela 7 apresenta um resumo da comparação entre os combustíveis utilizando os testes ANOVA e Tukey para a Emissão dos hidrocarbonetos individuais.

Tabela 7- Resultados da combinação sequenciada dos testes ANOVA e Tukey para as emissões de hidrocarbonetos individuais.

Comparações	AHC	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	CH ₄	HCHO	NC8
B8-B15	-	x	x	x	B15	B8	x	x	B8	B15
B8-B50	-	x	x	x	B50	B8	x	x	x	B50
B8-B75	-	B8	B75	x	x	B8	x	x	x	B75
B8-100	-	x	x	B100	x	B8	x	x	x	B100
B15-B50	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B15-B75	-	x	B75	x	x	x	x	x	B75	x
B15-B100	-	x	x	B100	x	x	x	x	B100	B100
B50-B75	-	x	B75	x	x	x	x	x	x	x
B50-B100	-	x	x	B100	x	x	x	x	B100	x
B75-B100	-	x	B75	B100	x	x	x	x	x	x

x: representa resultados não significativos ($p < 0,05$). Quando o combustível é expresso significa que apresentou a maior emissão entre os dois combustíveis comparados. Nota: para os AHC não houve comparação, pois apenas o B8 apresentou concentração quantificável.

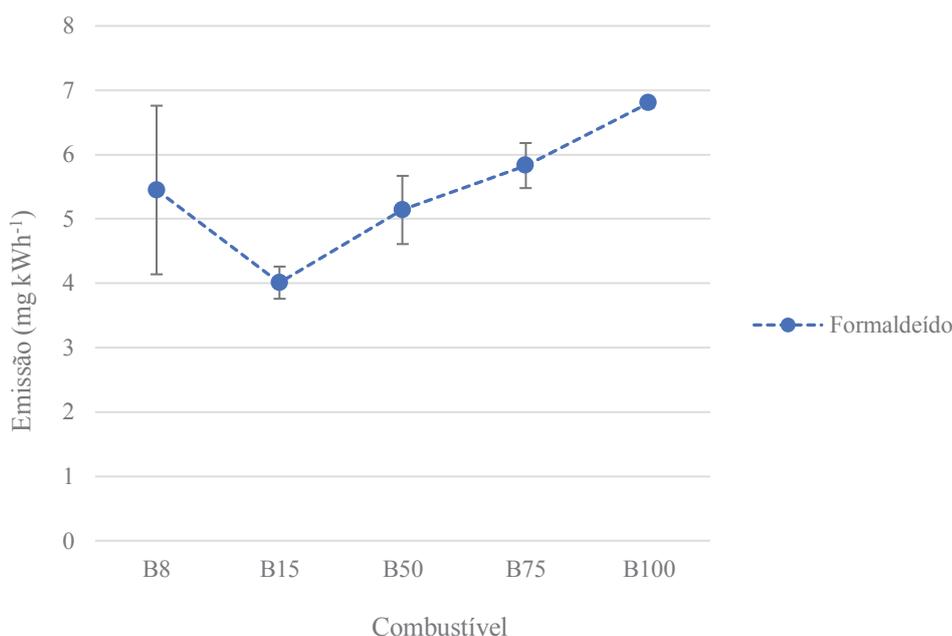
O 1,3-butadieno (C₄H₆) foi o composto que apresentou as menores concentrações entre as condições estudadas, não havendo diferença significativa ($p < 0,05$) na emissão devido à alteração do combustível. Porém, Di et al. (2009), relataram que a utilização do biodiesel reduz as emissões de 1-3-butadieno, fato que o autor atribuiu à maior quantidade de oxigênio no biodiesel. Assim como para o 1,3-butadieno, o metano (CH₄) não exibiu emissões significativamente diferentes. O maior valor de emissão para eteno (C₂H₄) foi encontrado quando 75% de biodiesel foi adicionado ao diesel, apresentando diferença significativa em

relação aos outros combustíveis ($p < 0,05$). Para os outros combustíveis, as emissões são consideradas semelhantes.

O acetileno (C_2H_2) apresentou uma tendência de decréscimo na concentração emitida conforme a adição do biodiesel, voltando a aumentar para o B100, sendo que o biodiesel puro foi o combustível responsável por induzir a maior emissão desse poluente. O mesmo comportamento foi observado para a emissão dos hidrocarbonetos totais. Entretanto as emissões são consideradas semelhantes estatisticamente, exceto quando a comparação é realizada entre o B8 e B75.

O formaldeído não participa da soma que resulta no valor do HCD e a representação gráfica da sua emissão está apresentada na Figura 19. Para o formaldeído (HCHO) foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias da emissão do B8 e B15, apresentando uma tendência de aumento na emissão com o aumento de biodiesel a partir de B15. Além disso, as emissões provenientes da queima do biodiesel puro (B100) foram estatisticamente maiores que as emissões de B15 e B50. Segundo a IARC (2018), o formaldeído é um composto classificado como classe 1, isto é, comprovadamente carcinogênico para humanos. O acetileno e formaldeído, embora apresentem baixa toxicidade para humanos, são compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio troposférico e outros oxidantes fotoquímicos, responsáveis por danos à saúde humana e meio ambiente (LEE et al., 2002).

Figura 19- Emissão de formaldeído em $mg kWh^{-1}$.



Majoritariamente, os estudos disponíveis na literatura aberta avaliaram as emissões provenientes da utilização de biodiesel e diversas misturas com diesel e indicam que o biodiesel é capaz de reduzir significativamente as emissões de HC, até 70%, sendo que as menores emissões são determinadas quando 100% de biodiesel é utilizado (XUE et al., 2011; PUŠKÁR et al., 2019). Todavia a literatura não é unânime quanto à essa tendência de redução, pois alguns estudos também indicaram que não existe diferença significativa entre a emissão de diesel e biodiesel (TURRIO-BALDASSARI et al., 2004; LABECKAS & SLAVINSKAS, 2006; XUE et al., 2011). Em concordância com os resultados obtidos no presente estudo, FONTARAS et al. (2009), KUMAR et al. (2010) e PUŠKÁR et al. (2019) indicaram, por diferentes técnicas analíticas, que existe um aumento na emissão total e individual de hidrocarbonetos gasosos utilizando-se diferentes ciclos de rodagem e diferentes variedades de biodiesel, sendo o aumento atribuído a baixa taxa de atomização do combustível e a baixa volatilidade do biodiesel quando comparado ao diesel.

Claramente, o etano e N-octano são os compostos com maior participação no somatório do HCD, apresentando os maiores valores, com diferença significativa ($p < 0,05$), para o B100. Como observado por PUŠKÁR et al. (2019), o etano, propano, 1,3-butadieno, formaldeído e acetaldeído, assim como alguns outros hidrocarbonetos, podem ter suas emissões aumentadas com o uso de maiores proporções de biodiesel em motores pesados. Os autores atribuíram esse aumento a origem e produção do biodiesel e ao nível de carregamento (ou carga) do motor. Por exemplo, para o formaldeído e acetaldeído, a emissão é menor quando uma carga reduzida é utilizada, sendo previsto maiores emissões destes compostos para utilização de motores com maiores cargas. PUŠKÁR et al. (2019) também indica que maiores velocidades do motor reduzem esse tipo de emissão devido ao aumento na temperatura de combustão. A emissão dos alcenos insaturados, como o etano e 1,3-butadieno, também são afetados negativamente pelo consumo de combustível. XUE et al. (2011) em seu levantamento sobre as emissões de motores utilizando biodiesel concluíram que as emissões totais de hidrocarbonetos diminuem com o uso do biodiesel em maiores proporções, entretanto algumas características desse biocombustível podem impactar na emissão dos hidrocarbonetos mais leves, como o etano e eteno.

De modo geral, neste estudo, as emissões de hidrocarbonetos individuais aumentam com o uso de biodiesel apresentando as maiores emissões com diferença significativa. GRABOSKI et al. (2003) indicou que o aumento de cadeias longas ou nos níveis de saturação do biodiesel proporcionam uma redução mais expressiva nos hidrocarbonetos, entretanto um

menor teor de oxigênio e de número de cetano, assim como o atraso na injeção podem favorecer a emissão de hidrocarbonetos mais leves.

Vale ressaltar que os resultados obtidos utilizando a mistura B8, tanto para os compostos gasosos quanto para os compostos particulados, são considerados e discutidos juntamente com os resultados das demais misturas, entretanto representa uma condição de queima diferente. O B8 é um combustível comercial e a origem do biodiesel utilizado em sua composição é diferente do biodiesel utilizado para B15, B50, B75 e B100. Esse fato justifica as divergências encontradas entre as tendências definidas a partir do B15.

4.1.2 Compostos nitrogenados

Durante o processo de combustão em um motor Diesel são formados vários gases contendo nitrogênio em sua composição, em particular o NO e NO₂, que potencialmente podem afetar a saúde e o meio ambiente. O processo de formação de NO e NO₂ dependem de inúmeros fatores, principalmente da disponibilidade de oxigênio na câmara de combustão, carga do motor e temperatura da combustão (LOPES et al., 2014). Os resultados obtidos devido à variação da porcentagem de biodiesel na mistura com diesel estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Emissão média dos compostos nitrogenados variando a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel.

Poluente (mg kWh ⁻¹)	B8 (n=5)	B15 (n=5)	B50 (n=5)	B75 (n=3)	B100 (n=3)
	$\mu \pm U_{95}$				
NO _x *	645,3 ± 82	668 ± 11	656 ± 9	700 ± 17	651 ± 16
NO	574 ± 82	560 ± 10	569 ± 8	626 ± 5	568 ± 11
NO ₂	71,3 ± 3,4	108 ± 5,0	87,1 ± 4,6	74,3 ± 1,6	82,9 ± 5,2
N ₂ O	51,9 ± 3,3	74,2 ± 2,4	75,9 ± 1,8	73,5 ± 2,6	102,8 ± 16,0
NH ₃	3,8 ± 1,4	1,8 ± 0,6	5,7 ± 2,1	3,3 ± 0,7	10,1 ± 1,9

Óxidos de nitrogênio (NO_x), Monóxido de nitrogênio (NO), Dióxido de nitrogênio (NO₂), Óxido nitroso (N₂O), amônia (NH₃). n: quantidade de ensaios validados. μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem. U₉₅: incerteza expandida com nível de confiança de 95%. *As incertezas para NO_x são a combinação das incertezas do NO e NO₂.

A emissão de NO_x é o somatório da emissão de NO e NO₂ e foi calculado após a conversão para mg kWh⁻¹. O valor da incerteza final é a combinação das incertezas dos dois

poluentes que participam do somatório. Vale ressaltar que as incertezas associadas aos valores de B8 para NO e NO_x apresentaram valores elevados devido a uma variação em um dos ensaios realizados. Como não foi detectada nenhuma alteração nas condições do ensaio, análise ou no cálculo de conversão, o valor foi considerado válido.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados das análises estatísticas para os compostos nitrogenados. De acordo com a análise de variância, o NO não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) com a variação do combustível em nenhuma condição amostrada. Já o dióxido de nitrogênio (NO₂) apresentou maiores emissões para a mistura com 15% de biodiesel do que os demais combustíveis. As menores emissões foram detectadas com o uso do B8 e B75, pois a comparação entre esses dois combustíveis apontou que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) de emissão. Também não apresentaram diferença significativa a comparação entre B8, B50 e B75 com B100. Dessa forma, a emissão de NO₂ aumenta cerca de 34% de B8 para B15 e se mantém mais baixa e com valores semelhantes quando o biodiesel é adicionado.

Tabela 9 - Resultado da combinação sequenciada dos testes ANOVA e Tukey para as emissões de compostos nitrogenados.

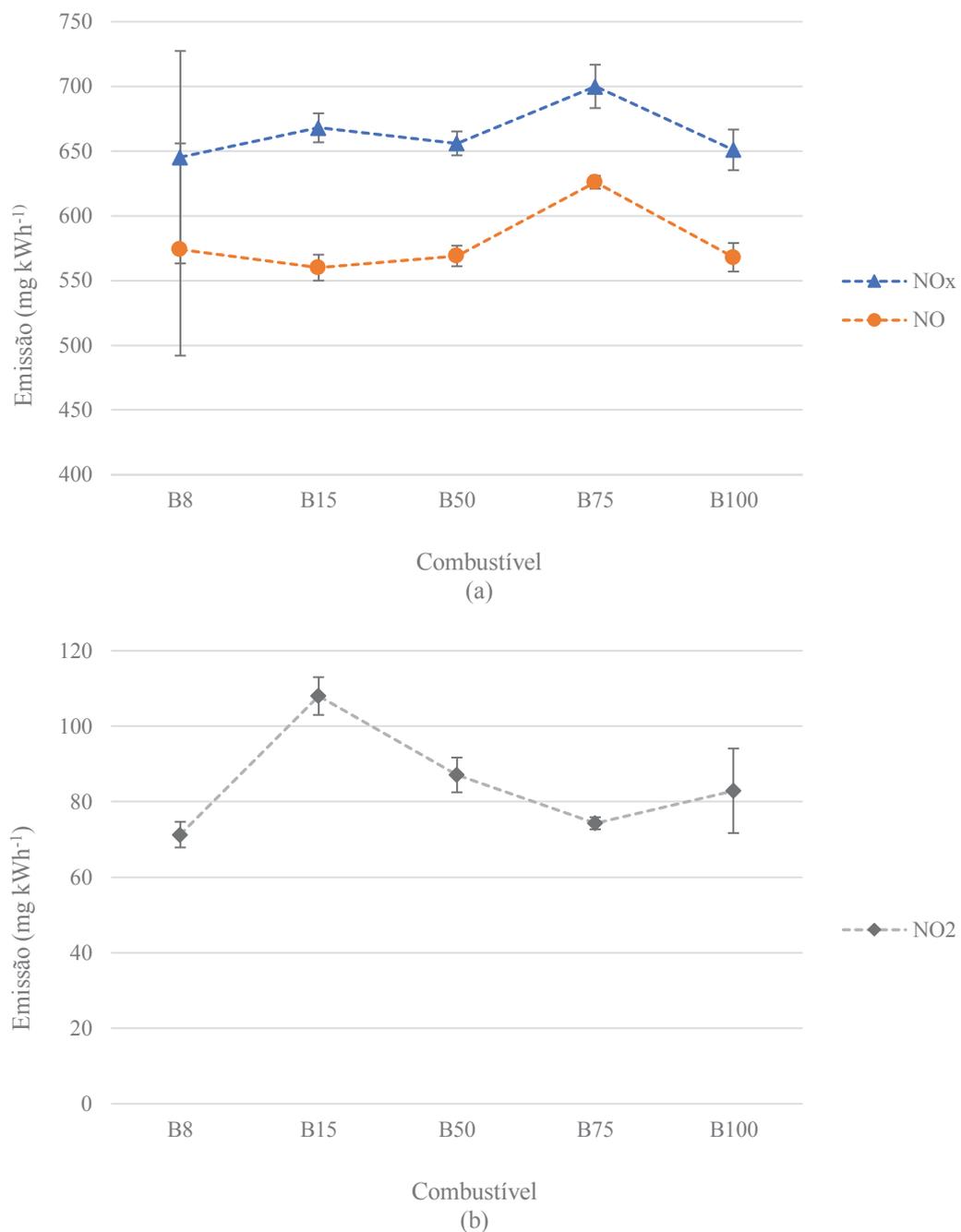
Comparações	NO _x	NO	NO ₂	N ₂ O	NH ₃
B8-B15	-	x	B8	B15	x
B8-B50	-	x	B8	B50	x
B8-B75	-	x	x	B75	B15
B8-100	-	x	x	B100	B100
B15-B50	-	x	B15	x	x
B15-B75	-	x	B15	x	x
B15-B100	-	x	B15	B100	B100
B50-B75	-	x	B50	x	x
B50-B100	-	x	x	B100	B100
B75-B100	-	x	x	B100	B100

x: representa resultados não significativos ($p < 0,05$). Nota: como o NO_x é resultado de uma soma não é possível aplicar o ANOVA por esse motivo não consta a sua comparação na tabela.

A Figura 20 apresenta os resultados para as emissões de NO_x, NO e NO₂. A emissão de NO_x não apresentou diferença, considerando os valores de incerteza, entre o B8, B15, B50 e B100. O valor de emissão mais alto e que apresentou diferença em relação aos outros combustíveis foi observado com 75% de biodiesel na mistura com diesel. Vários fatores podem interferir na emissão de NO_x como o modo de operação (regime de rotação e carga) e características físicas do motor, as quais podem alterar a temperatura de combustão, relação ar-combustível e a composição do combustível (MILLER & BOWMAN, 1989). Os mecanismos

mais significativos de formação dos NO_x são o mecanismo térmico, cujo processo envolve a oxidação do N_2 sob altas temperaturas e o mecanismo imediato, onde a reação é iniciada com o ataque de radicais hidrocarbonetos ao N_2 , formando espécies de cianetos, principalmente HCN, as quais potencializam a formação de NO_x . Portanto, esses mecanismos são dependentes da temperatura de combustão e da quantidade de oxigênio disponível no processo (MILLER e BOWMAN, 1989).

Figura 20 – Emissão de (a) NO e NO_x e (b) NO_2 , em mg kWh^{-1} , utilizando diversas proporções de biodiesel.



De acordo com CHIN et al. (2012) e AGARWAL & DAS (2001), a emissão dos óxidos de nitrogênio aumentam devido à algumas propriedades da mistura de biodiesel, como a viscosidade, o avanço no tempo de injeção, aumento de temperatura e abundância de oxigênio disponível na câmara de combustão. A viscosidade interfere diretamente na nebulização do combustível gerando tamanho de gotas diferentes. Quando o combustível é menos viscoso, o processo de nebulização gera gotículas menores melhorando a eficiência da combustão, aumentando a temperatura e, por consequência, a emissão de NO_x . Ambos autores, indicaram que a adição de maiores porcentagens de biodiesel na mistura leva a um aumento na concentração dos óxidos de nitrogênio. Nestes estudos, tanto o diesel quanto o biodiesel não apresentaram diferenças significativas para muitos parâmetros de qualidade com o número de cetano, teor de enxofre e ponto de fulgor. Entretanto, o biodiesel apresentou uma massa específica superior ao diesel, indicando, segundo AGARWAL & DAS (2001) e CHIN et al. (2012), que as emissões de NO_x deveriam ser maiores para o B8, resultados que não foram verificados pelos experimentos realizados neste estudo.

Apesar de ainda não existir um consenso sobre os efeitos nas emissões da substituição parcial ou total de biodiesel em motores automotivos, grande parte dos estudos reportam um aumento das emissões de NO_x com o aumento de biodiesel na mistura (XUE et al., 2011; RIBAS et al., 2016). Esses estudos citam a maior quantidade de oxigênio do biodiesel como o principal fator para o aumento desse tipo de emissão (ROKOPOULOS et al., 2015; CASANOVA et al., 2015; RIBAS et al. 2016). O biodiesel apresenta cerca de 10-12% mais oxigênio do que o diesel (LOPES et al., 2014). Segundo MCCORMICK et al. (2001) a alta temperatura de combustão ocasiona na dissociação dos átomos de oxigênio, os quais atacam as moléculas de nitrogênio presentes no ar ambiente que entram na câmara de combustão, formando os compostos NO_x . A taxa de conversão é proporcional à concentração de átomos de oxigênio.

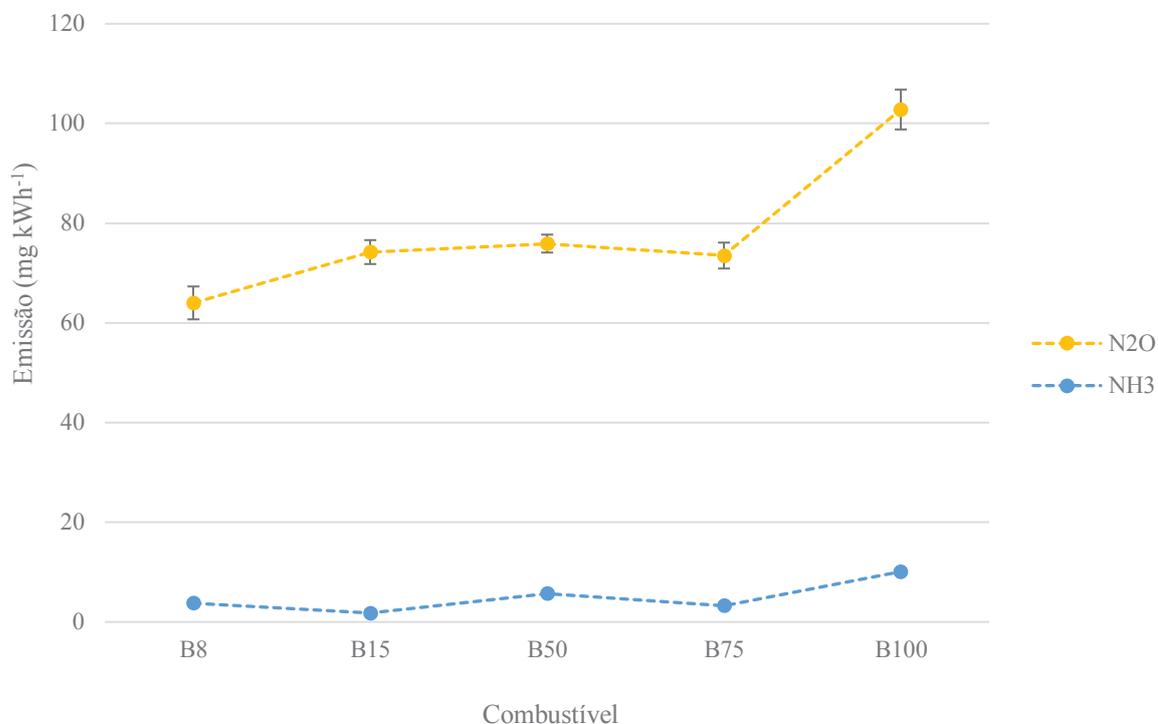
No estudo realizado por SCHUMACHER et al. (2001), com o objetivo de avaliar a emissão de poluentes gerados em motores de combustão interna abastecidos com diesel, biodiesel e misturas nas proporções de B20, B35, B65 e B100, foi observado que a emissão de NO_x aumentou conforme o aumento da concentração de biodiesel, fato que os autores atribuem à oxigenação e ao elevado número de cetano do biodiesel que facilitam a liberação de calor, aumentando a temperatura da câmara de combustão e potencializando a formação de óxidos de nitrogênio. Este resultado também foi observado por MUÑOZ et al. (2004), que utilizou

misturas de biodiesel de girassol e diesel, nas proporções de B25, B50, B75 e B100, em motor Diesel automotivo, onde a concentração de NO_x com o uso biodiesel puro foi maior do que com o diesel. Já um estudo realizado com a frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, que variou o combustível entre biodiesel e diesel S10, constatou que as emissões de NO para veículos com o mesmo tempo de uso (0 a 3 anos) que utilizaram B100 foram, em média, 1,4 vezes maiores do que os veículos que utilizaram B0. Já as emissões de NO_2 medidas por veículos que utilizaram B100 apresentaram valores de 7,8 ppm, em média, contra 32,8 ppm com o uso do B0 (RIBAS et al, 2016).

No processo de combustão, o NO é emitido em maior quantidade comparado com o dióxido de nitrogênio e o óxido nitroso, porém, na atmosfera esse gás é rapidamente convertido em NO_2 , que é irritante às vias respiratórias (LOPES et al, 2014). Os óxidos de nitrogênio também são problemáticos no meio ambiente, uma vez que ao serem transportados pelo ar, reagem com a água e formam ácido nítrico, contribuindo de forma significativa para a formação de chuva ácida. Além disso, os NO_x são capazes de reagir com compostos orgânicos voláteis (COV) e na presença de luz solar produzem ozônio troposférico, um poderoso agente oxidante que causa efeitos adversos à saúde humana (BOWMAN, 1992).

A redução ou mitigação desses compostos é realizada melhorando os combustíveis, tecnologias de motores e utilizando sistemas de pós-tratamento, como o SCR e o EGR. O SCR em específico, consegue reduzir em até 90% a emissão de NO_x . Como mostra BORILLO et al. (2015) testando um motor operando no Ciclo Estacionário Europeu (ESC), esse sistema é capaz de reduzir as emissões desses óxidos, operando em condições ideais de temperatura. Entretanto sua utilização traz consigo o aumento das emissões de N_2O e NH_3 . A Figura 21 apresenta os resultados para a emissão de N_2O e NH_3 encontrados no presente estudo.

Figura 21- Emissão de N_2O e NH_3 , em mg kWh^{-1} , variando as proporções de biodiesel na mistura com diesel.



A utilização do biodiesel puro (B100) apresentou a maior emissão de amônia, sendo significativamente maior ($p < 0,05$) que as emissões médias para os demais combustíveis. Considerando o sistema de pós-tratamento utilizado, este resultado pode representar um excesso de amônia na etapa de catálise, uma vez que o sistema SCR, diante do funcionamento do motor em regime transiente, caracterizado por rápidas mudanças nas cargas e nas temperaturas de exaustão, pode apresentar dificuldades de operação e consequente supressão da amônia (FENG & LU, 2015). PERRINO et al. (2002), indicaram um aumento da emissão de NH_3 na emissão devido à introdução de veículos equipados com conversores catalíticos. Motores Euro V utilizando SCR, operam utilizando a injeção de uma solução de ureia no escapamento de forma constante e não regulada com relação a razão torque/potência. Este aerossol líquido de ureia quando ingressa no cano de escape a temperaturas superiores a 200°C , transforma-se em amônia, cuja função, ao passar por um catalisador, é reagir com o NO_x convertendo-o em nitrogênio e água. Porém, dependendo da quantidade de ureia injetada e da sua eficiência dessa catálise, poderá haver emissão de excesso de amônia para a atmosfera. Não há evidências suficientes para concluir que a adição de biodiesel aumenta a emissão de amônia, já que não apresentou uma tendência de aumento com maiores proporções do biocombustível na mistura. Apesar disso, vale registrar que a maior emissão foi

determinada com a utilização de B100 e como indicam GUARIEIRO & GUARIEIRO (2013) esse combustível pode ser uma fonte significativa desses compostos.

Seguindo a mesma tendência da NH_3 , o maior valor para a emissão de N_2O ocorreu quando o B100 foi utilizado, se apresentando com emissões uma ordem de grandeza maiores que a amônia. A análise de variância junto com o teste de Tukey indicaram que o B8, assim como o B100, possui diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação aos outros combustíveis. O aumento deste poluente se deve ao aumento do NO_2 e NH_3 nas emissões quando B100 é utilizado, já que esses compostos são precursores da formação de N_2O (MAJEWSKI, 2005).

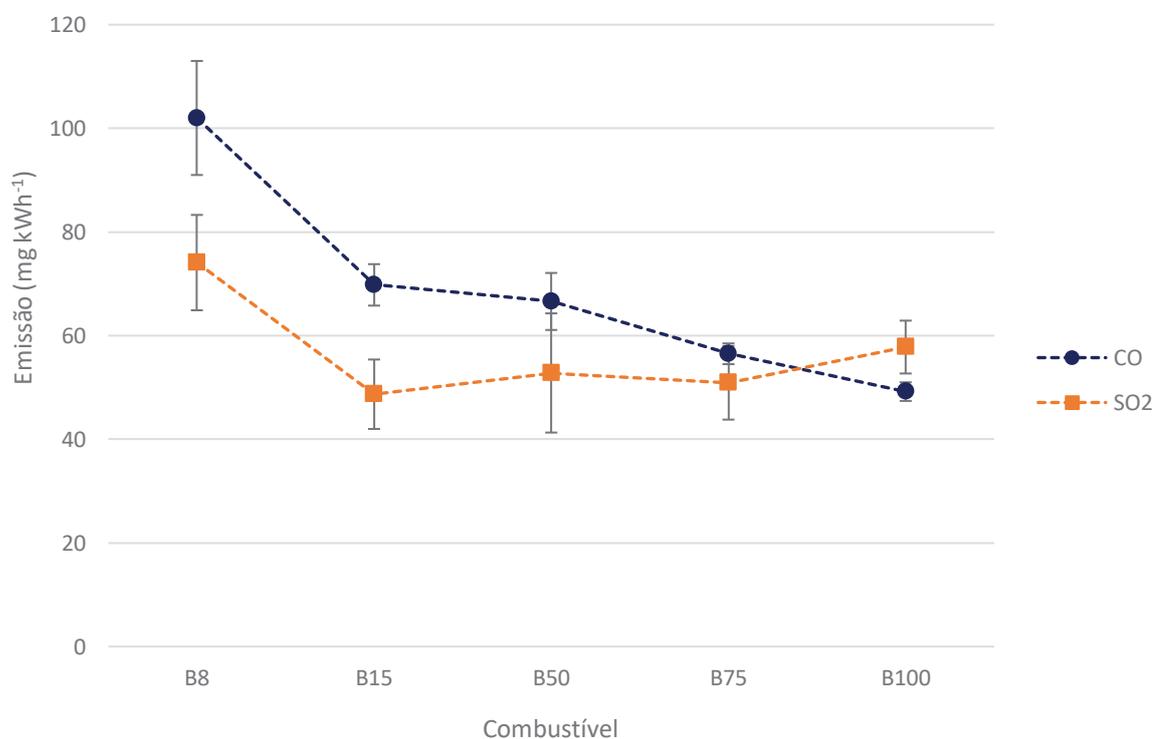
As emissões de óxido nitroso não são regulamentadas pelas legislações brasileira. Segundo CAPANA (2008), as emissões de N_2O em motores Diesel são geralmente menores que em motores do ciclo Otto abastecidos com gasolina e equipados com catalisadores de 3 vias. E de acordo com a CETESB, em 2012 as emissões totais de N_2O no Estado de São Paulo aumentaram em 6% de 2009 a 2012 para os veículos do ciclo Diesel. Esse gás, assim como a amônia, pode ser emitido devido à problemas no funcionamento do sistema de pós-tratamento de gases de escape - SCR (WANG et al., 2013). Visto que, processos indesejáveis podem ocorrer neste sistema, de modo a criar reações competitivas com oxigênio, que podem produzir emissões secundárias, reduzindo a capacidade de neutralização das emissões de óxido nitroso (MAJEWSKI, 2005).

A emissão proveniente de fontes móveis é apontada como a principal fonte de amônia nos centros urbanos. Na atmosfera, a amônia pode reagir com gases ácidos, contribuindo com a formação de nitrato de amônia (NH_4NO_3) ou sulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), responsáveis por alterações no meio ambiente como a diminuição da visibilidade nas cidades (PHAN et al, 2013). Além do potencial impacto a natureza, a amônia, é classificada como poluente tóxico, oferecendo efeitos adversos à saúde humana, mesmo em baixas concentrações (KEAN et al, 2009). Já o N_2O possui uma importância ambiental significativa, pois contribui expressivamente para o efeito estufa possuindo um potencial de aquecimento 310 vezes superior ao CO_2 (IPCC, 1997).

4.1.3 Monóxido de carbono e dióxido de enxofre

Na Figura 22 e na Tabela 10 encontram-se os resultados obtidos para o CO e SO_2 com a variação da quantidade de biodiesel na mistura de combustível.

Figura 22 - Emissão de CO e SO₂ variando as proporções de biodiesel na mistura com diesel em mg kWh⁻¹.



A análise direta dos resultados de CO permitem inferir que a adição progressiva de biodiesel ao diesel proporcionou uma redução na emissão de CO. Mesmo a concentração mais alta registrada para o CO (B8) não ultrapassou o limite preconizado pela fase P7 do Proconve.

Tabela 10 - Emissão média de óxido de carbono e dióxido de enxofre variando a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel (mg kWh⁻¹).

Poluente (mg kWh ⁻¹)	B8 (n=5)	B15 (n=5)	B50 (n=5)	B75 (n=3)	B100 (n=3)
	$\mu \pm U_{95}$				
CO	102 ± 11,0	69,8 ± 4,0	66,6 ± 5,5	56,5 ± 2,0	49,2 ± 1,8
SO ₂	74,1 ± 9,2	48,7 ± 6,7	52,8 ± 11,5	50,9 ± 7,1	57,8 ± 5,1

Monóxido de carbono (CO), Dióxido de enxofre (SO₂); n: quantidade de ensaios validados. μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem. U_{95} : incerteza expandida com nível de confiança de 95%.

Os resultados para a análise de variância em conjunto com o Teste de Tukey, apresentados na Tabela 11 apontaram que as emissões geradas utilizando o B8 foram significativamente diferentes das demais condições utilizadas. A ANOVA também indicou que

o B100 apresentou emissões significativamente diferente do B8, B15 e B50. Dessa maneira, a adição de biodiesel proporcionou uma redução na emissão de CO.

Tabela 11 - Resultado da combinação sequenciada dos testes ANOVA e Tukey para as emissões de compostos nitrogenados.

Comparações	CO	SO ₂
B8-B15	B8	B8
B8-B50	B8	B8
B8-B75	B8	B8
B8-100	B8	x
B15-B50	x	x
B15-B75	x	x
B15-B100	B15	x
B50-B75	x	x
B50-B100	B50	x
B75-B100	x	x

x: representa resultados não significativos ($p < 0,05$).

O CO é um gás asfíxiante e subproduto resultante da combustão incompleta de combustíveis. Sua formação ocorre quando a relação ar/combustível é rica e há falta de oxigênio, ocorrendo durante a partida dos veículos, e em regiões de altas altitudes onde o ar é mais rarefeito (MANAHAN, 2001). A combustão pode ser descrita como uma conversão do combustível em hidrocarbonetos menores, seguida de oxidação para formar aldeídos e cetonas, que por sua vez são transformadas em CO, que, após sua oxidação, potencialmente geram CO₂. Todavia, estas etapas ocorrem quando a combustão tem as condições necessárias para ocorrer de forma completa, caso contrário, os resultados da queima do combustível são compostos intermediários do processo (YARED, 2014). Considerando o fato de que o biodiesel possui uma quantidade maior de oxigênio, os resultados da redução de CO proporcional ao aumento de biodiesel na mistura podem explicar os dados obtidos.

Nos Estados Unidos, segundo o relatório da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 1993), as fontes móveis são responsáveis por mais de 90% da emissão de CO no país. Um cenário semelhante ocorre no Brasil, sendo que na cidade de São Paulo mais de 90% do total de CO emitido é proveniente de frotas de veículos automotores (ALVAREZ JUNIOR, et al., 2002).

Analisando as emissões de SO₂ juntamente com a ANOVA, observa-se que a mistura que mais gerou esse composto foi o B8, sendo que essa concentração foi significativamente maior ($p < 0,05$) que o B15, B50 e B75. O SO₂ é um gás altamente irritante, e solúvel em água,

sendo facilmente absorvido pelas vias aéreas superiores. Além disso, segundo DOCKERY e POPE (1994), a exposição intensa pode levar a edema pulmonar, e essa reação pode causar morte.

A formação do SO_2 têm como precursor o enxofre presente na composição do combustível utilizado. Assim, no processo de combustão, boa parte do enxofre sofre oxidação formando SO_2 , que deve ser totalmente oxidado a sulfato. Deste modo, o teor de enxofre presente no combustível é diretamente proporcional a concentração do gás SO_2 emitido pelo escape (CAPANA, 2008). Para os combustíveis testados, foi determinado um teor de enxofre para o diesel de $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e de $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para o biodiesel.

Desde 2012, junto com a implementação da fase P7 do Proconve, o diesel utilizado no Brasil possui em sua composição no máximo 10 ppm de enxofre, o que reduziu drasticamente a emissão de SO_2 associada a veículos pesados. Entretanto, não há limites de emissões para os compostos contendo enxofre na Resolução nº 403 do CONAMA de 2008 que regulamenta a fase P7.

Tendo em vista o exposto, para os poluentes legislados, a adição de biodiesel na mistura com o diesel em maiores proporções é benéfica para a emissão de CO e NMHC, pois reduza suas emissões. Por outro lado, foi observada uma tendência de aumento para as emissões de NO_x de B8 até B100. Considerando as emissões não legisladas, a NH_3 , N_2O e HCHO apresentaram uma tendência de aumento com a utilização de maiores proporções de biodiesel, resultado contrário ao encontrado para o SO_2 e HCD que exibiram uma tendência de redução das emissões.

4.2 EMISSÕES DE HPAS E NITRO-HPAS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO

Neste capítulo serão apresentados os resultados para as emissões de HPAs e Nitro-HPAs associados ao material particulado proveniente da queima de 5 misturas de diesel e biodiesel (B8, B15, B50, B75 e B100) em um motor de ciclo Diesel equipado com sistema de pós-tratamento SCR. Os resultados para material particulado serão apresentados a fim de correlacionar o uso de diferentes misturas de combustíveis com as concentrações do HPAs e Nitro-HPAs a eles associados. Além da variação da porcentagem no biodiesel, será analisada as emissões desses poluentes variando a pressão e temperatura do ar de admissão. Os resultados também serão apresentados na forma de tabelas e gráficos com as médias das emissões e as

incertezas associadas a cada poluente. Serão discutidas as emissões totais para cada condição de amostragem e em seguida será realizada uma análise dos compostos individualmente. Os dados são apresentados em $\mu\text{g kWh}^{-1}$, já ponderados pelo trabalho realizado durante o ciclo ETC de acordo com a ABNT NBR 15634. Novamente, as comparações entre os combustíveis terão como base os resultados determinados para o B8.

4.2.1 Influência do uso de diferentes frações de biodiesel na emissão de HPAs

A Tabela 12 apresenta os resultados das emissões médias de HPAs para diferentes proporções de biodiesel na mistura com diesel. Alguns destes HPAs são classificados pela IARC como: carcinogênico para humanos (Grupo 1), provavelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2A) e possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B). O somatório desses compostos compõe os HPAs potencialmente carcinogênicos. Os outros compostos são classificados como Grupo 3, não classificados como carcinogênicos para humanos. Para os compostos que foram quantificados em apenas uma das réplicas de cada combustível, foram consideradas duas fontes de incerteza: a curva analítica e a preparação dos padrões analíticos.

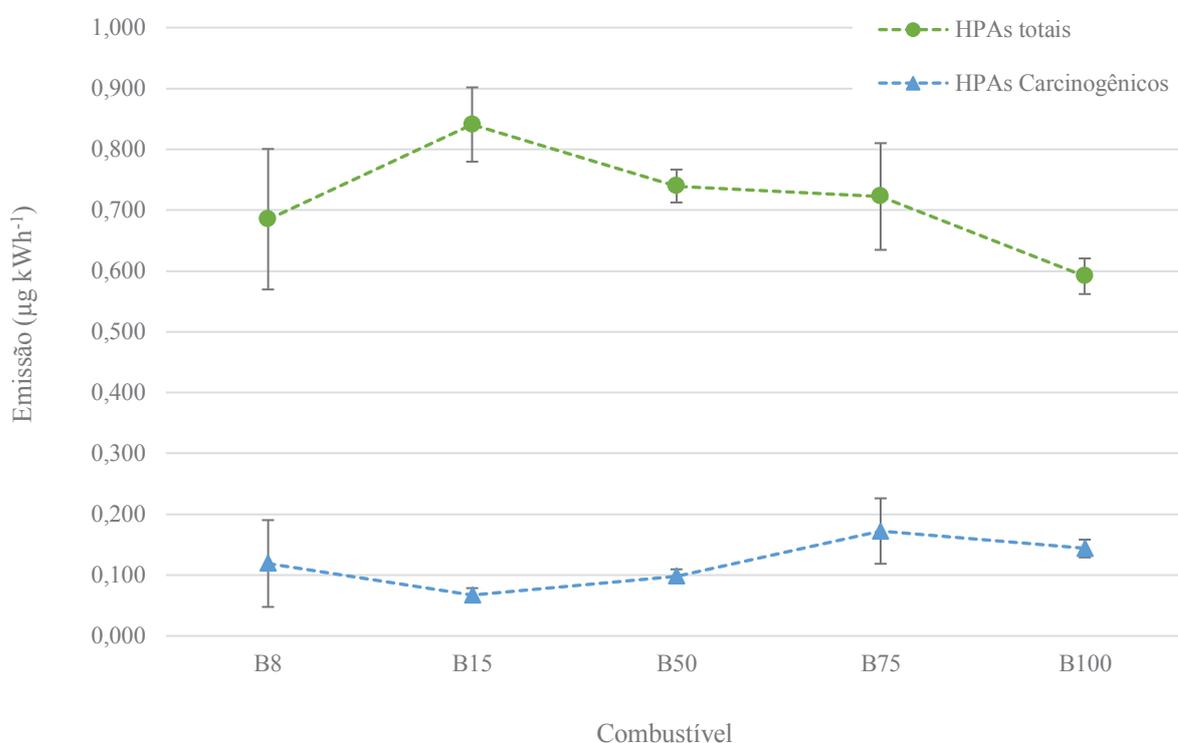
Tabela 12- Emissão de HPAs associados ao material particulado variando a proporção de biodiesel na mistura com diesel ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B8 (n=5)		B15 (n=5)		B50 (n=5)		B75 (n=4)		B100 (n=4)	
	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$
Naftaleno (2B)*	0,072	$\pm 0,070$	0,003	$\pm 0,004$	0,001	$\pm 0,004$	< L.Q.		0,021	$\pm 0,006$
Acenaftileno	0,011	$\pm 0,004$	0,001	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$	0,003	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$
Acenafteno	0,002	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$	< L.Q.		0,001	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$
Fluoreno	0,020	$\pm 0,015$	0,011	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$	0,011	$\pm 0,004$	0,012	$\pm 0,004$
Fenantreno	0,278	$\pm 0,080$	0,354	$\pm 0,042$	0,238	$\pm 0,017$	0,175	$\pm 0,045$	0,140	$\pm 0,012$
Antraceno	0,015	$\pm 0,006$	0,030	$\pm 0,007$	0,017	$\pm 0,004$	0,013	$\pm 0,005$	0,011	$\pm 0,004$
Fluoranteno	0,129	$\pm 0,030$	0,191	$\pm 0,030$	0,194	$\pm 0,012$	0,187	$\pm 0,038$	0,118	$\pm 0,014$
Pireno	0,105	$\pm 0,025$	0,178	$\pm 0,028$	0,173	$\pm 0,011$	0,146	$\pm 0,034$	0,143	$\pm 0,014$
Benzo[a]antraceno (2B)*	0,027	$\pm 0,008$	0,038	$\pm 0,005$	0,047	$\pm 0,005$	0,125	$\pm 0,053$	0,045	$\pm 0,005$
Criseno (2B)*	0,010	$\pm 0,005$	0,012	$\pm 0,004$	0,029	$\pm 0,005$	0,024	$\pm 0,007$	0,029	$\pm 0,004$
Benzo[b]fluoranteno (2B)*	0,004	$\pm 0,004$	0,006	$\pm 0,004$	0,006	$\pm 0,004$	0,007	$\pm 0,004$	0,013	$\pm 0,005$
Benzo[k]fluoranteno (2B)*	0,003	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$	0,007	$\pm 0,004$	0,012	$\pm 0,005$
Benzo[e]pireno	0,001	$\pm 0,004$	< L.Q.		0,004	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$
Benzo[a]pireno (1)*	0,001	$\pm 0,004$	0,001	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,009	$\pm 0,004$
Perileno	0,004	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$	0,003	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,003	$\pm 0,004$
Indeno[1,2,3-cd]pireno (2B)*	0,002	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$	0,006	$\pm 0,004$	0,016	$\pm 0,007$
Dibenzo[a,h]antraceno (2A)*	< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.		< L.Q.	
Benzo[g,h,i]perileno	0,001	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$	0,005	$\pm 0,004$	0,006	$\pm 0,004$	0,013	$\pm 0,005$
Total	0,685	$\pm 0,116$	0,841	$\pm 0,061$	0,740	$\pm 0,027$	0,722	$\pm 0,088$	0,591	$\pm 0,029$
*HPAs carcinogênicos	0,119	$\pm 0,071$	0,067	$\pm 0,011$	0,098	$\pm 0,011$	0,172	$\pm 0,054$	0,144	$\pm 0,015$
% HPAs carcinogênicos	17,4%		8,0%		13,3%		23,9%		24,3%	

n - número de ensaios validados; U_{95} - incerteza expandida com nível de confiança de 95%; μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; < L.Q. - abaixo do limite de quantificação; *HPAs classificados como Grupos 1, 2A e 2B pela IARC. Nota: as incertezas para total de HPAs e de HPAs potencialmente carcinogênicos são a combinação das incertezas de cada HPA individual.

O menor valor para a emissão total de HPAs foi determinado para o B100, apresentando uma redução de 13,7% em relação ao B8. O maior valor foi identificado para o B15 (aumento de 18,5% em relação ao B8), seguido pelo B50, B75 e B8. Dessa forma as médias de emissão aumentam para 15% de biodiesel na mistura com diesel e reduzem com o aumento das proporções do biocombustível, como mostra a Figura 23. Quando comparada a maior (B15) e a menor (B100) média de emissão a redução chegou a 29,7 %.

Figura 23 – Emissão de HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos variando a proporção de biodiesel, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$.



Considerando a incerteza e comparando B8 com B100, é possível concluir que as emissões não são diferentes ($p < 0,05$), apesar da diferença entre as médias. A diferença se torna significativa quando a comparação é realizada entre B100 e os combustíveis B15, B50 e B75. Esses resultados mostram que o melhor combustível, ou seja, que é capaz de reduzir as emissões médias de HPAs totais, é o biodiesel puro. Entretanto, apesar de possuir o menor valor de emissão em relação aos outros combustíveis, o B100 apresentou o segundo maior valor absoluto e a maior porcentagem de HPAs potencialmente carcinogênicos em relação à emissão média de HPAs totais. De forma contrária, o B15 apresentou a menor emissão e porcentagem para os HPAs carcinogênicos e o maior valor de emissão média de HPAs totais. Além disso, é possível

observar uma tendência do aumento da porcentagem de HPAs potencialmente carcinogênicos de B15 até B100 e um aumento do valor da emissão média para esses compostos de B15 até B75. Considerando a incerteza para os HPAs potencialmente carcinogênicos, o B8 pode assumir valores semelhantes aos outros combustíveis, não demonstrando a existência de uma diferença significativa ($p < 0,05$). Por outro lado, existe diferença significativa entre o B100 e B50, B100 e B15 e B75 e B15.

Os estudos de LIN et al. (2006) e BALLESTEROS et al. (2010) também concluíram que a emissão de HPAs totais diminuiu com a utilização de biodiesel. Os primeiros autores avaliaram 5 motores com 110 cv de potência, 4 cilindros, sem turbo compressor e sistema de tratamento, além de diversas proporções de diesel e biodiesel de palma. BALLESTEROS et al. (2010) utilizou um motor de 4 cilindros, turbinado com *intercooler* de 2.2 l, sem pós-tratamento, abastecido com misturas de diesel/biodiesel de colza e resíduo de óleo de cozinha nas proporções B30, B70 e B100. Por outro lado, CASAL et al. (2014) avaliando um motor Euro II com 6 cilindros, injeção direta e sem pós-tratamento, observaram que a adição de 20% de biodiesel de soja a mistura de diesel aumentou significativamente a emissão de HPAs em relação ao diesel puro.

Testando 4 veículos pesados sem sistema de pós-tratamento com potência variando entre 90 e 136 kW, VOJTISEK-LOM et al. (2012) concluíram que o uso de 30 % de biodiesel de colza na mistura de diesel reduziu a emissão de HPAs em até 50%. Reduções semelhantes foram determinadas no presente estudo e por RATCLIF et al (2010). Esses autores encontraram reduções de 34,5% para B20 (biodiesel de soja) e de 75% utilizando o biodiesel puro ao testarem um motor de 298 kW sem pós-tratamento, modelo 2002, rodando em um ciclo estacionário. CORRÊA & ARBILLA (2006) avaliaram as emissões de HPAs utilizando um motor de 6 cilindros em um modo estacionário de operação do dinamômetro, usualmente utilizado em ônibus da frota metropolitana do Rio de Janeiro, Brasil. Os autores observaram uma redução nas emissões de 2,7% para o B2, 6,3% para o B5 e 17% para o B20.

TURRIO-BALDASSARI et al. (2004) analisaram as emissões de um motor 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 no 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) avaliando um motor EURO III com 187 kW de potência operando em um ciclo transiente, determinaram emissões totais de HPAs de $128,51 \mu\text{g kWh}^{-1}$ e $98,1 \mu\text{g kWh}^{-1}$ para uma mistura de diesel S500 com 5% e 20% de biodiesel, respectivamente. Os resultados numéricos das emissões devem ser interpretados

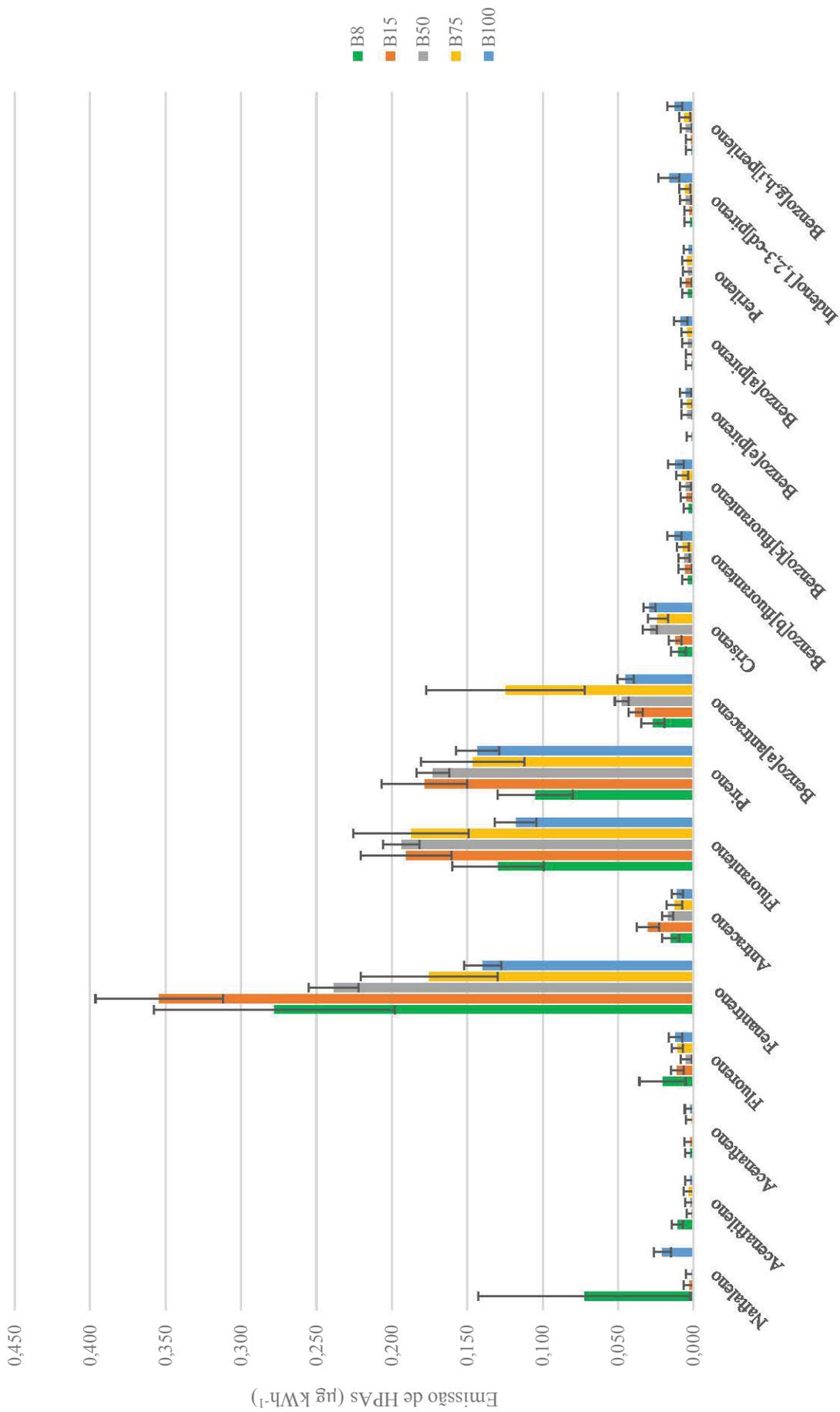
com cautela, apesar desses resultados serem ponderados pela potência assim como foi realizado neste estudo. Tal precaução se deve ao tipo de ciclo utilizado, carga aplicada e origem do biocombustível.

Estudos mais recentes, que utilizam motores mais modernos e com sistemas de pós-tratamento SCR e EGR, demonstraram reduções mais discretas na emissão de HPAs quando o biodiesel é utilizado registrando no máximo 28% de redução (LIU et al., 2015; MARTIN et al., 2017; BORILLO et al., 2018; ZHANG et al., 2019). De qualquer maneira, esses estudos descreveram concentrações uma ou duas ordens de grandeza menores que os resultados de estudos que utilizaram motores de geração Euro II ou Euro III.

O processo de formação dos HPAs pode ajudar a explicar a redução nas emissões e a formação de HPAs específicos com maior toxicidade. Segundo RAVINDRA et al. (2008), a formação dos HPAs durante a queima de diesel em um motor a combustão interna ocorre a partir dos hidrocarbonetos saturados em uma condição deficiente de oxigênio através do processo de pirólise e pirossíntese. As ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono dos hidrocarbonetos leves se quebram quando a temperatura excede 500 °C, formando radicais livres. Esses radicais combinam com o acetileno, que posteriormente se condensa em anéis aromáticos durante a combustão. 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. Para o biodiesel, devido à ausência de compostos aromáticos, a formação dos HPAs ocorre através da polimerização térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos, formando ciclohexano. Essas estruturas podem, depois da reação com hidrogênio, formar os HPAs. 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 (RATCLIFF *et al.*, 2010).

A Figura 24 apresenta os resultados para as emissões médias individuais dos HPAs que foram quantificados para cada uma das condições experimentais estudadas.

Figura 24 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs entre as condições de amostragem, com barra de desvio padrão.



O Dibenzo[a,h]antraceno não foi quantificado em nenhuma condição de amostragem. Devido às baixas recuperações durante o processo de extração e da distribuição preferencial na fração gasosa da emissão, os compostos Naftaleno, Acenaftileno e Acenafteno não foram quantificados ou tiveram apenas um resultado acima do limite de quantificação para os combustíveis estudados. O Naftaleno apresentou uma emissão média considerada alta para o B8, todavia essa média foi majorada devido à alta concentração determinada para uma amostra que, conseqüentemente, resultou em um desvio mais alto, não apresentando diferença significativa em relação aos outros combustíveis.

A emissão de Benzo[a]pireno apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) apenas quando comparado o B100 com B8, B15 e B50. Dessa forma, as maiores emissões foram quantificadas para o B100 e B75. Esse composto está associado a falhas na replicação do DNA e alterações nos gametas, possuindo alto potencial carcinogênico e mutagênico, sendo classificado como comprovadamente cancerígeno para humanos. O limite de quantificação para esse composto foi de $0,013 \text{ ng ml}^{-1}$. O Indeno[1,2,3-cd]pireno e o Benzo[g,h,i]perileno exibiram os mesmos resultados para a análise de variância que o Benzo[a]pireno, com os maiores valores sendo determinados para o B100.

Como mostra a Figura 24, os maiores valores de emissão foram determinados para o Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a,h]antraceno e Criseno, sendo os principais responsáveis por elevar a soma de HPAs totais quando B15 foi utilizado. Esses compostos correspondem aos HPAs considerados médios, possuindo de 3 a 4 anéis aromáticos e massa molar variando entre 178 g mol^{-1} até 228 g mol^{-1} . São encontrados preferencialmente e em maior abundância na fase gás-partícula e partícula. Os HPAs mais pesados, com mais anéis aromáticos, apresentaram concentrações menores em relação aos médios, mas com uma tendência de aumento para B100. A análise de variância juntamente com o teste de Tukey indicaram que não houve diferença significativa entre todos os combustíveis utilizados para o Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno e Perileno.

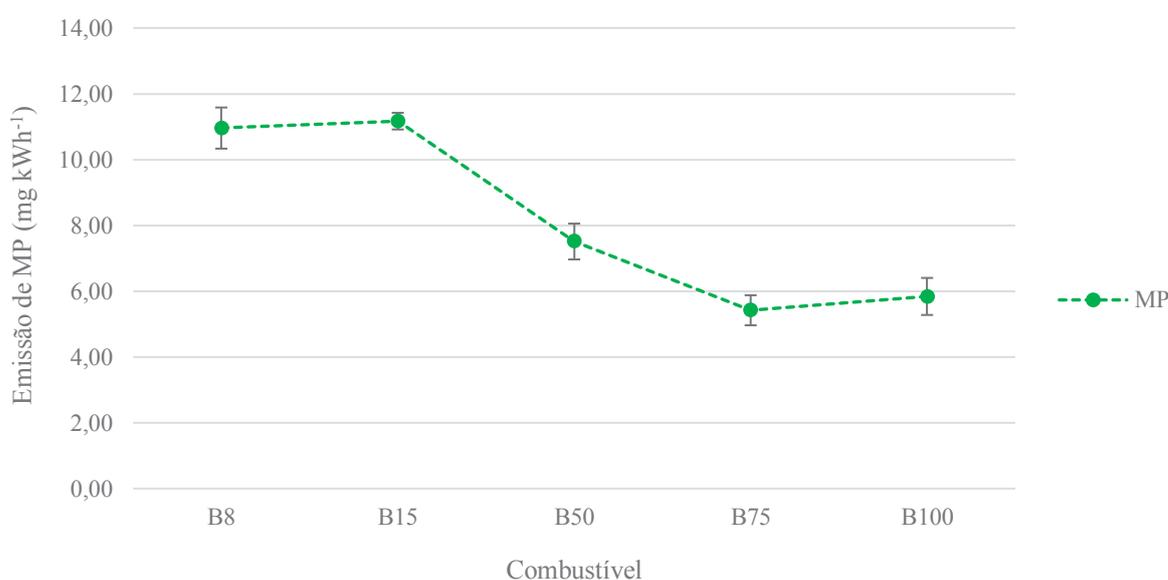
A única diferença significativa encontrada para o Antraceno foi para o B15 e B100. Para o Benzo[a]antraceno o B50 apresentou diferença significativa em relação aos outros combustíveis. Já para Benzo[b]fluoranteno e Benzo[k]fluoranteno, houve diferença significativa apenas entre o B8 e o B100. O Criseno apresentou diferença entre B8 e B50/B100 e entre B15 e B50/B100.

Utilizando um ciclo estacionário de 8 modos, HE et al. (2010), avaliaram as emissões de HPAs associados ao material particulado e a fração gasosa da emissão de um motor Euro II

abastecido com B0, B20 e B100. Esses autores reportaram que a emissão de HPAs reduziu com a utilização de B20 e B100 na fração gasosa e particulada. Especificamente, a redução para a fração particulada foi de 34,9% para o B20 e de 50,5% para o B100. O Naftaleno e o Fenantreno foram os compostos que mais contribuíram para a emissão na fração gasosa e na particulada, respectivamente, para todos os combustíveis. Esse resultado é semelhante ao encontrado no presente estudo, como é possível observar na Figura 24. Para o Fenantreno HE et al. (2010) encontrou $37,5 \mu\text{g kWh}^{-1}$, $15,2 \mu\text{g kWh}^{-1}$ e $11,7 \mu\text{g kWh}^{-1}$, para o B0, B20 e B100 respectivamente. Proporção semelhante foi encontrada para o Pireno, Naftaleno e Fluoranteno. Não foram detectadas concentrações de Benzo[a]pireno.

CORRÊA & ARBILLA (2006) detectaram e quantificaram o Benzo[a]pireno na emissão de um motor pesado utilizando B2, B5 e B20 indicando uma redução na concentração desse composto com a adição de biodiesel, resultado contrário ao encontrado pelo presente estudo. Esses autores também concluíram que o Fenantreno apresentou os maiores valores de emissão para todos os combustíveis. LI et al. (2018) concluíram que a emissão de HPAs com baixo peso molecular, como o Naftaleno e Acenfateno, reduzem de maneira significativa chegando a 90% de redução. Entretanto, os HPAs com maior peso molecular, incluindo o Benzo[a]pireno, reduzem de maneira não significativa com o aumento da proporção de biodiesel na mistura. A Figura 25 apresenta a emissão de material particulado total para as diversas proporções de biodiesel. A tabela com os valores médios de emissão para cada variação de combustível está apresentada na Tabela B1 do Apêndice B.

Figura 25 - Emissão de MP total variando a porcentagem de biodiesel, em mg kWh^{-1} .



Os resultados de material particulado mostram que houve um pequeno aumento da emissão média entre B8 e B15 (1,8%) e uma redução quando B50, B75 e B100 foram utilizados. Os menores valores foram determinados para o B75 e B100 e os maiores para o B8 e B15, apresentando emissões com diferença significativa ($p < 0,05$). A maior redução percentual de material particulado ocorreu entre o B15 e B75 chegando a 51,5%. O B50 apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em relação a todos os outros combustíveis. A correlação (Pearson) entre os resultados da emissão total de HPAs e de MP foi de 0,55, mostrando que a correlação é positiva e moderada. Já a correlação entre os HPAs potencialmente carcinogênicos e o MP apresentou valor de -0,77, mostrando uma correlação negativa e forte.

SILVA (2014), ao estudar um motor com sistema de pós-tratamento SCR realizando um ciclo estacionário (ETC) e utilizando duas proporções de biodiesel, 5% e 20%, concluiu que 70 a 80% da massa de material particulado gerado corresponde ao particulado fino (intervalo de 0,06 μm a 4 μm de diâmetro aerodinâmico da partícula). A exposição a longo prazo ao material particulado, principalmente ao fino, aumenta o risco de problemas cardíacos e respiratórios chegando a causar mortalidade cardiopulmonar e câncer de pulmão (POPE et al., 2002). O risco a saúde humana aumenta de maneira significativa para o material particulado proveniente da queima de combustíveis e biocombustíveis, já que compostos como HPAs e Nitro-HPAs, foco deste estudo, aumentam a sua toxicidade (SANDRADEWI et al., 2008). Concordantes com o presente estudo SHARP et al. (2000) compararam os efeitos do uso de biodiesel de soja em 3 diferentes motores utilizando o ciclo transiente FTP (*Federal Test Procedure*), com e sem o catalizador oxidativo, e concluíram que o material particulado foi reduzido entre 28–50% em relação a emissão de diesel.

VERHAEVEN et al. (2005) reportaram que o biodiesel produzido a partir do óleo de fritura em comparação com diesel comum foi capaz de reduzir a emissão de material particulado em 20%. ZHANG et al. (2019) indicaram que a emissão de material particulado descreve linearmente com a adição de biodiesel chegando a uma redução de 42% quando B20 foi comparado com o diesel puro. Os resultados reportados por SADIKTISIS et al. (2014) e SILVA (2014), ao contrário do encontrado no presente estudo, mostram que a massa de material particulado aumenta com a adição de biodiesel na mistura com diesel. Esses resultados podem indicar que existe uma variação na tendência de aumento e redução da emissão de particulado para diferentes matérias-primas de biodiesel e ciclo do motor.

VERMA et al. (2019) concluem que a matéria-prima para a produção do biodiesel é um ponto chave para a emissão de material particulado. A baixa viscosidade do biodiesel pode

ocasionar em uma atomização deficiente do próprio biocombustível resultando na formação de particulado em altas concentrações durante o processo de combustão. Além disso, explicam que a presença de ligações duplas fortes, entre o C e O, presentes na estrutura dos ésteres do biodiesel resultam em uma menor disponibilidade de carbono, causando uma menor formação de precursores de fuligem e por consequência uma menor emissão de MP na emissão de biodiesel.

Em concordância com os resultados anteriores de HPAs potencialmente carcinogênicos, os valores de TET (Toxicidade Equivalente Total), apresentados na Tabela 13, também apresentaram os valores mais elevados para os combustíveis B75 e B100. Também é possível observar uma tendência de aumento do TET do B8 até o B100, possuindo um aumento percentual máximo de 66,7% entre esses dois combustíveis.

Tabela 13 -Toxicidade Equivalente Total da emissão de HPAs calculada em relação ao Benzo[a]pireno.

TET (ng kWh ⁻¹)	B8	B15	B50	B75	B100
Toxicidade Equivalente Total	6	7	11	19	18

Os HPAs que possuem TEF igual 0,10 (Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Dibenzo[a,h]antraceno e Indeno[1,2,3-cd]pireno) apresentaram os maiores valores de emissão contribuindo significativamente para o aumento do TETe proporcional ao aumento das porcentagens de biodiesel. Especificamente, a emissão de Benzo[a]antraceno foi o composto com maior contribuição no TET. Dessa forma, apesar de apresentar a menor emissão total de HPAs, a utilização de 100% de biodiesel pode implicar em consequências negativas para a saúde da população. Os resultados de TET, neste estudo, indicam que a proporção máxima que pode ser utilizada para que se tenha uma emissão com o menor valor de toxicidade é de 15% de biodiesel.

HE et al. (2010), estudaram a emissão de HPAs tanto da fração gasosa quanto particulada e concluíram que a emissão de HPAs associados ao MP apresenta maior TET que a fração gasosa. O valor do TET para a fração particulada para o diesel puro foi de 4,78 e para o biodiesel de soja (B100) de 3,2 µg kWh⁻¹, utilizando um motor que atende os padrões de emissão EURO II. Em um estudo preliminar, utilizando misturas de diesel/biodiesel (B5 e B20)

em um motor de 187 cv, com turbo compressor e *intercooler*, e rodando em ciclo estacionário (ETC), BORILLO et al. (2018) concluíram que a adição de biodiesel de soja até uma porcentagem de 20% reduz o valor de toxicidade equivalente total. Entretanto, esses autores chamam a atenção para a emissão de Benzo[b]fluoranteno, o qual foi o responsável por elevar a toxicidade para o B5.

YILMAZ & DAVIS (2016) reportaram que a fase particulada da emissão foi a responsável por agregar maior toxicidade a emissão proveniente de um gerador de ciclo Diesel. Além disso, concluíram que a emissão devido a queima de biodiesel puro aumentou o valor da TET quando comparado com o diesel puro. Esses autores também reportaram a utilização de 10%, 20% e 40% de n-butanol misturado ao biodiesel puro. O n-butanol é um álcool de cadeia longa, comparado com o etanol e metanol. Esses compostos estão sendo usados como combustíveis alternativo sendo adicionados ao diesel e biodiesel. Comparado ao biodiesel a adição de 10% e 20% de n-butanol apresentaram uma redução na toxicidade de aproximadamente 47%, entretanto quando 40% foi utilizado o valor do TET aumento em aproximadamente 50%.

4.2.2 Influência do biodiesel na emissão de Nitro-HPAs

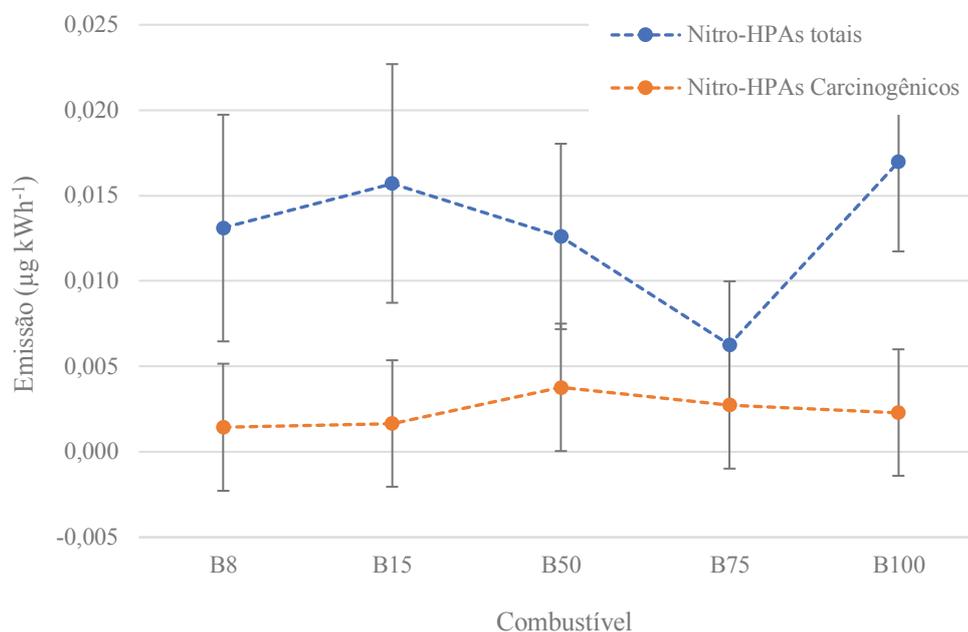
A Tabela 14 apresenta os resultados para as emissões de Nitro-HPAs associados ao material particulado proveniente da queima de biodiesel em diferentes proporções com diesel em um motor Euro V com sistema de pós-tratamento SCR. A Figura 26 apresenta as emissões para o somatório dos Nitro-HPAs e dos compostos considerados carcinogênicos pela IARC.

Tabela 14 - Emissão de Nitro-HPAs associados ao material particulado variando a proporção de biodiesel na mistura com diesel ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

Nitro-HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B8 (n=5)		B15 (n=5)		B50 (n=5)		B75 (n=4)		B100 (n=4)	
	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$	μ	$\pm U_{95}$
1-Nitronaftaleno	0,012	$\pm 0,005$	0,014	$\pm 0,006$	0,007	$\pm 0,004$	< LQ		0,013	$\pm 0,004$
2-Nitrofluoreno*	< LQ		< LQ		< LQ		< LQ		< LQ	
3-Nitrofluoranteno	< LQ		< LQ		< LQ		< LQ		< LQ	
1-Nitropireno*	0,001	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,003	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$
7-Nitrobenz[a]antraceno	< LQ		< LQ		0,001	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$
6-Nitrobenz[a]pireno	< LQ		< LQ		< LQ		< LQ		< LQ	
Total	0,013	$\pm 0,007$	0,016	$\pm 0,007$	0,013	$\pm 0,005$	0,006	$\pm 0,004$	0,017	$\pm 0,005$
*HPAs carcinogênicos	0,001	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$	0,004	$\pm 0,004$	0,003	$\pm 0,004$	0,002	$\pm 0,004$
% HPAs carcinogênicos	11,0		10,6		29,9		43,5		13,5	

n - número de ensaios validados; U_{95} - incerteza expandida com nível de confiança de 95%; μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; <L.Q. - abaixo do limite de quantificação; *Nitro-HPAs classificados como Grupos 2A e 2B pela IARC. Nota: as incertezas para total de Nitro-HPAs e de Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos são a combinação das incertezas de cada Nitro-HPA individual.

Figura 26 - Emissão de Nitro-HPAs totais e Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos variando a proporção de biodiesel, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$.



As emissões de Nitro-HPAs, de modo geral, foram mais baixas que as emissões de HPAs e não possuem a mesma tendência de decréscimo que seus precursores. O 6-Nitrobenzo[a]pireno, 2-Nitrofluoreno e o 3-Nitrofluoranteno não foram quantificados em nenhuma amostra. Considerando as incertezas dos experimentos, a utilização das diferentes frações de diesel e biodiesel apresentaram não apresentando diferença significativa. Os Nitro-HPAs considerados potencialmente carcinogênicos apresentaram a mesma tendência de redução que para a emissão total.

MIET et al. (2009) explica que a formação de Nitro-HPAs pode ocorrer de duas formas: (1) a partir de seus HPAs precursores durante uma combustão incompleta e (2) através da reação com radicais livres de OH^- e NO^3^- com os HPAs. A correlação entre o Naftaleno e o 1-Nitronaftaleno foi considerada positiva e fraca com o valor de 0,14. Da mesma forma, a correlação entre o 1-Nitropireno e seu precursor (Pireno) resultou em 0,48 sendo também considerada moderada e positiva. Entretanto, para o Benzo[a]antraceno e 7-Nitrobenz(a)antraceno a correlação foi forte e positiva com o valor de 0,98. A análise de variância juntamente com o teste de Tukey indicaram que existe diferença significativa para o 1-Nitropireno comparando o B50 com outros dois combustíveis B8 e B15. Em ambos os casos a emissão para B50 foi maior. Para os outros compostos não há diferenças significativas. A correlação entre a emissão total de HPAs e Nitro-HPAs, assim como para os respectivos

compostos carcinogênicos, é fraca e positiva apresentando valores inferiores a 0,2. Também não há correlação entre esses compostos nitrados e a emissão de material particulado (Figura 25).

TURRIO-BALDASSARRI et al. (2004), utilizando um motor de 6 cilindros com potência máxima de 158 kW, reportaram, em concordância com os resultados da análise de variância do presente estudo, que não houve diferença significativa entre as emissões de Nitro-HPAs quando o parâmetro de comparação foi o combustível (diesel S300 e B20 – 20% de biodiesel de colza). Além disso, esses autores reportaram emissões uma ordem de grandeza maiores que as encontradas no presente estudo. Em contrapartida, RATCLIFF et al. (2010) observou que a utilização de biodiesel reduz significativamente a emissão dos Nitro-HPAs associados ao MP com proporções acima de 20%. Esse estudo utilizou um motor modelo 2002 com 300 cv de potência e turbo compressor, com filtro de particulado diesel (DPF) e sistema de recirculação dos gases de exaustão (EGR) abastecido com diesel S10 e biodiesel de soja nas proporções B0, B20 e B100.

KARAVALAKIS et al. (2010) estudaram o efeito da adição de 10% de biodiesel ao diesel na emissão de HPAs e Nitro-HPAs utilizando um motor Euro III e o ciclo transiente NEDC. Os resultados indicaram uma redução na emissão dos Nitro-HPAs quando o biodiesel foi adicionado a mistura com diesel. BAGLEY et al. (1998) indicaram que o 1-Nitropireno apresentou a maior emissão entre os Nitro-HPAs, e que é reduzido quando o biodiesel puro é utilizado. No presente estudo as maiores emissões de Nitro-HPAs foi determinada para o 1-Nitronaftaleno, entretanto o 1-Nitropireno foi o composto quantificado para todas condições experimentais. Vale ressaltar, que apesar das baixas concentrações encontradas neste estudo, os Nitro-HPAs apresentam maior toxicidade que seus HPAs precursores, contribuindo para o aumento do efeito mutagênico e genotóxico do material particulado gerado (HEEB et al., 2008).

4.2.3 Influência da variação de pressão e temperatura do ar de admissão na emissão de HPAs

Nesta secção serão apresentados os resultados para as emissões de HPAs associados ao material particulado presentes na emissão de B8 e B100 variando a pressão e temperatura do ar de admissão. Os dados foram tratados utilizando os mesmos critérios analíticos e matemáticos que os resultados apresentados na secção anterior. Como descrito na metodologia, especificamente para esta etapa do estudo, combinou-se a variação da pressão do ar de admissão no motor de 900 ou 1000 mbar, com a variação da temperatura do ar de admissão no motor de

15°C ou 30 °C utilizando-se B8 ou B100. A combinação destes dois parâmetros físicos possibilitou a simulação de quatro cenários que, hipoteticamente, podem representar o clima de quatro capitais Brasileiras e por consequência a circulação e emissão de veículos utilizando exclusivamente Diesel-B8 e/ou Biodiesel-B100, Quadro 2.

A identificação de cada condição será composta pelo combustível utilizado (B8 ou B100), pela pressão (Pa – pressão alta [1000 hPa] e Pb – Pressão baixa [900 hPa]) e pela temperatura (T15 [15 °C] ou T30 [30 °C]). A título de ilustração, foram associadas as cidades que possuem médias anuais de pressão e temperatura semelhantes as utilizadas nos experimentos: Goiânia (Pb T30); Curitiba (Pb T15), Natal (Pa T30) e Porto Alegre (Pa T15).

A Tabela 15 apresenta os resultados para os HPAs associados ao material particulado utilizando o B8 como combustível e variando a pressão e temperatura do ar de admissão. Nesta tabela também estão indicadas as cidades que possuem médias anuais de pressão e temperatura semelhantes as utilizadas nos experimentos.

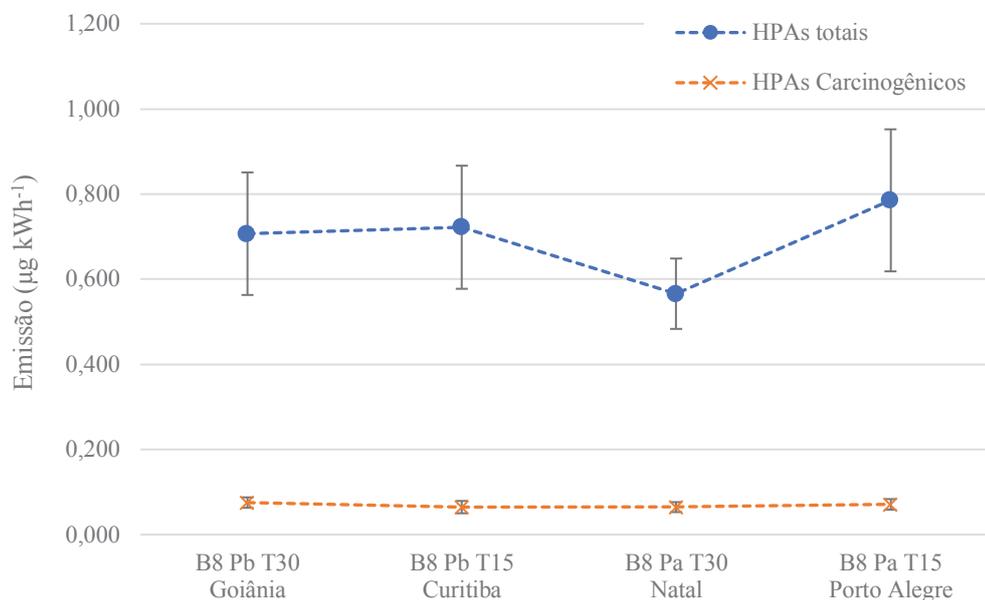
Tabela 15 - Emissão de HPAs associados ao material particulado variando pressão e temperatura do ar de admissão utilizando o B8 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B8 Pb T30 Goiânia (n=4)		B8 Pb T15 Curitiba (n=5)		B8 Pa T30 Natal (n=4)		B8 Pa T15 Porto Alegre (n=4)	
	μ	U ₉₅	μ	U ₉₅	μ	U ₉₅	μ	U ₉₅
Naftaleno*	0,024	± 0,005	0,007	± 0,005	0,011	± 0,005	0,006	± 0,004
Acenaftileno	< LQ		0,012	± 0,004	0,001	± 0,004	< LQ	
Acenafteno	0,002	± 0,004	0,004	± 0,004	0,004	± 0,004	0,002	± 0,004
Fluoreno	0,012	± 0,007	0,039	± 0,017	0,011	± 0,008	0,032	± 0,004
Fenantreno	0,345	± 0,137	0,286	± 0,131	0,180	± 0,075	0,286	± 0,153
Antraceno	0,023	± 0,011	0,021	± 0,007	0,013	± 0,006	0,018	± 0,009
Fluoranteno	0,130	± 0,030	0,150	± 0,043	0,151	± 0,023	0,191	± 0,051
Pireno	0,109	± 0,024	0,133	± 0,036	0,132	± 0,018	0,176	± 0,041
Benzo[a]antraceno*	0,025	± 0,004	0,026	± 0,007	0,026	± 0,004	0,029	± 0,006
Criseno*	0,011	± 0,005	0,015	± 0,007	0,013	± 0,004	0,014	± 0,005
Benzo[b]fluoranteno*	0,004	± 0,004	0,005	± 0,004	0,005	± 0,004	0,007	± 0,004
Benzo[k]fluoranteno*	0,006	± 0,005	0,007	± 0,004	0,004	± 0,004	0,008	± 0,005
Benzo[e]pireno	0,004	± 0,004	0,003	± 0,004	0,001	± 0,004	0,001	± 0,004
Benzo[a]pireno*	0,002	± 0,004	0,002	± 0,004	0,002	± 0,004	0,006	± 0,004
Perileno	0,006	± 0,004	0,004	± 0,004	0,005	± 0,004	0,006	± 0,004
Indeno[1,2,3-cd]pireno*	0,003	± 0,004	0,003	± 0,004	0,003	± 0,004	0,003	± 0,004
Dibenzo[a,h]antraceno*	< LQ		< LQ		< LQ		< LQ	
Benzo[g,h,i]perileno	0,002	± 0,004	0,005	± 0,004	0,002	± 0,004	0,002	± 0,004
Total	0,707	± 0,144	0,722	± 0,145	0,566	± 0,083	0,785	± 0,167
*HPAs carcinogênicos	0,075	± 0,012	0,065	± 0,014	0,065	± 0,012	0,071	± 0,013
% HPAs carcinogênicos	10,7		9,0		11,4		9,0	

n - número de ensaios validados; U₉₅ – incerteza expandida com nível de confiança de 95%; μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem. < L.Q. – abaixo do limite de quantificação; *HPAs classificados como Grupos 1, 2A e 2B pela IARC. Nota: as incertezas para total de HPAs e de HPAs potencialmente carcinogênicos são a combinação das incertezas de cada HPA individual.

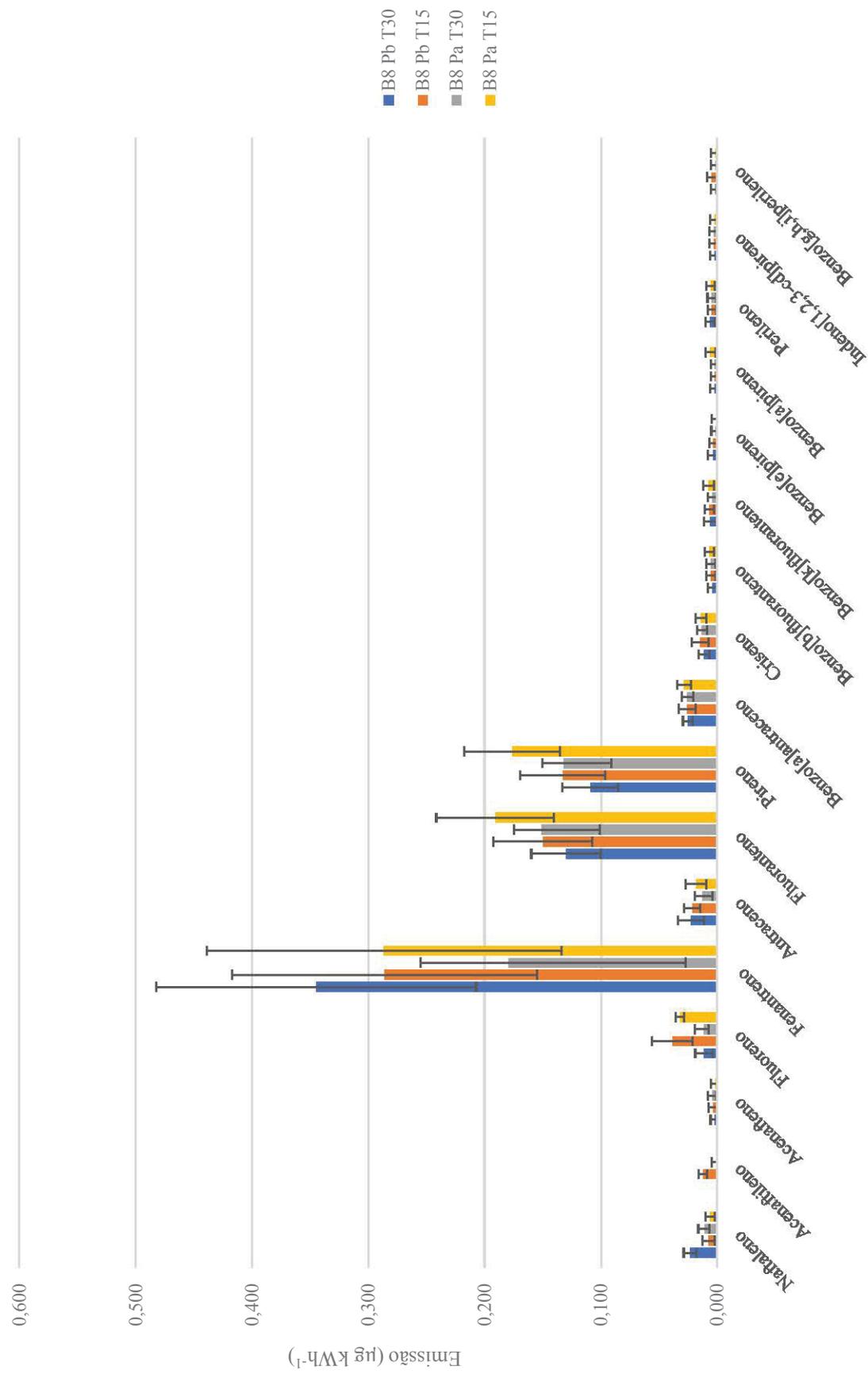
O maior valor de HPAs totais obtido foi determinado para o B8 Pa T15 (Porto Alegre) e o menor valor para o B8 Pa T30 (Natal). Os valores dos somatórios, das incertezas combinadas e das porcentagens de HPAs potencialmente carcinogênicos foram semelhantes, mesmo com a variação da temperatura e pressão do ar de admissão. Assim, considerando a incerteza, não é possível afirmar que existe diferença significativa entre as condições de amostragem para os HPAs totais e carcinogênicos, como mostra a Figura 27.

Figura 27 – Emissão de HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos provenientes da emissão de B8 variando pressão e temperatura ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).



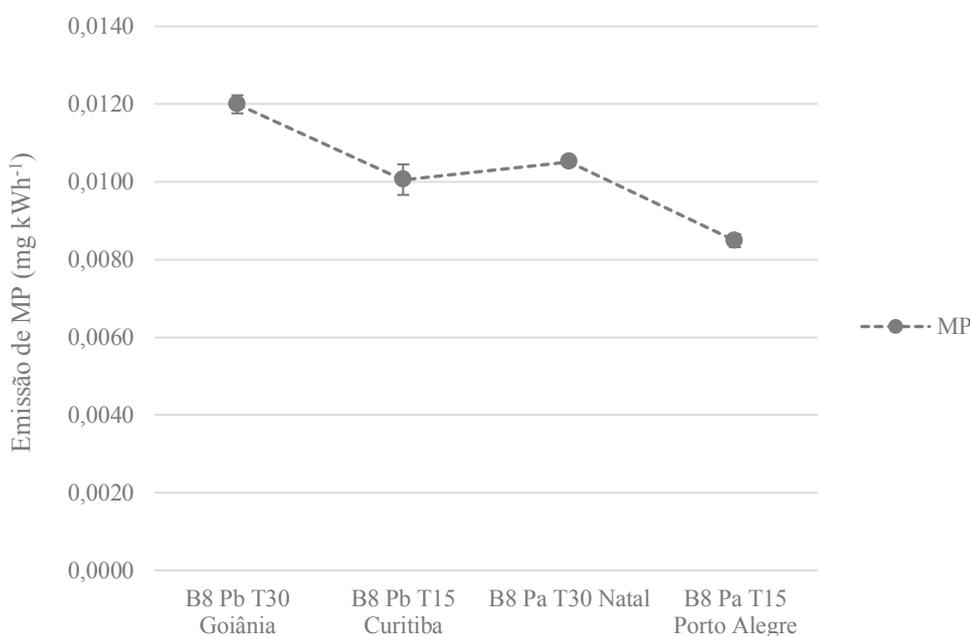
A Figura 28 apresenta as emissões individuais do HPAs variando pressão e temperatura para o B8. As maiores emissões individuais foram determinadas para o Fenantreno, Fluoranteno e Pireno. Devido à baixa recuperação de extração e distribuição majoritária na fração gasosa, o Naftaleno, Acenafteno e Acenaftileno apresentaram as concentrações mais baixas sendo quantificados em poucas amostras. O Dibenzo[a,h]antraceno teve concentrações abaixo do limite de quantificação para todas as condições de amostragem. O Benzo[a]pireno também apresentou baixas concentrações em comparação com os demais HPAs e não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) entre as variações de pressão e temperatura. Dentre todos os HPAs, apenas o Naftaleno obteve diferença significativa quando a comparação foi realizada entre o B8 Pb T30 (Goiânia) e outras duas condições: B8 Pb T15 (Curitiba) e B8 Pa T15 (Porto Alegre), indicando que a temperatura influenciou nesta diferença.

Figura 28 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs variando pressão e temperatura para B8, com barra de desvio padrão.



As concentrações de material particulado estão apresentadas na Figura 29 e no Apêndice B Tabela B2. O maior valor de emissão foi determinado para o B8 Pb T30 (Goiânia) sendo significativamente diferente das outras condições. As condições de Curitiba e Natal não apresentaram diferença significativa. O B8 Pa T15 (Porto Alegre) indicou a menor emissão de MP e apresentou diferença significativa das outras emissões. A correlação com os HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos foi considerada fraca. Dessa forma, pode-se considerar que a temperatura influenciou a emissão de MP, reduzindo sua emissão quando a temperatura do ar de admissão diminuiu de 30 °C para 15 °C.

Figura 29 - Emissão de MP total variando a pressão e temperatura para o B8, em mg kWh⁻¹.



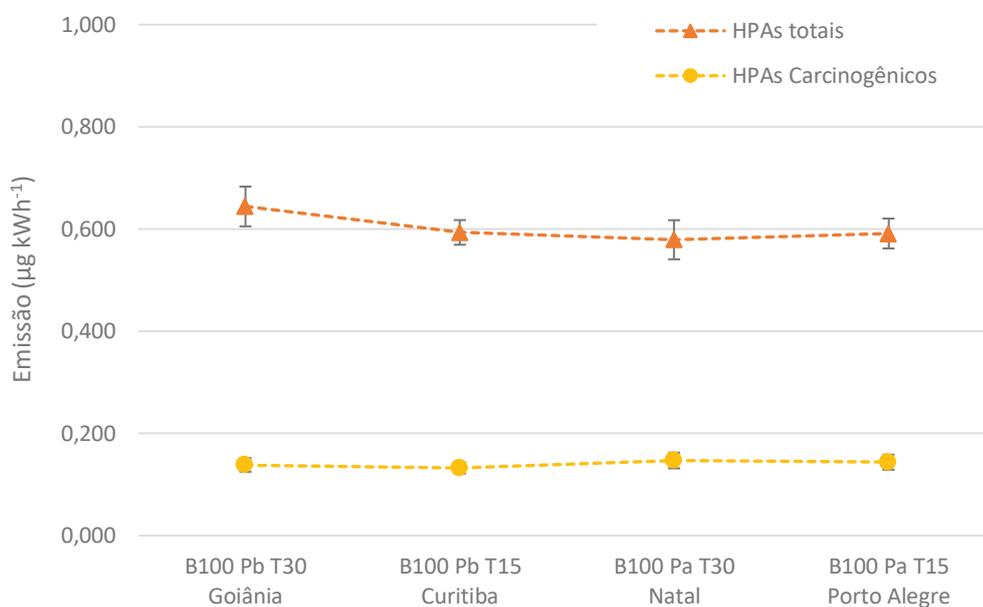
A Tabela 16 apresenta os resultados para a emissão de HPAs associados ao material particulado variando a pressão e temperatura do ar de admissão utilizando biodiesel puro (B100) como combustível. Assim como para a variação de pressão e temperatura para o B8, o B100 não demonstrou diferença relevante, considerando a incertezas das medidas para os HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos (valor do somatório e porcentagem na emissão total), Figura 30. Confirmando os resultados para a variação de biodiesel na mistura com o diesel, as emissões foram reduzidas quando biodiesel puro foi utilizado como combustível. Esses resultados indicam que o combustível é capaz de influenciar de maneira mais expressiva a emissão desses compostos.

Tabela 16 - Emissão de HPAs associados ao material particulado variando pressão e temperatura do ar de admissão utilizando o B100 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B100 Pb T30		B100 Pb T15		B100 Pa T30		B100 Pa T15	
	Goiânia		Curitiba		Natal		Porto Alegre	
	(n=5)		(n=5)		(n=5)		(n=4)	
	μ	U ₉₅	μ	U ₉₅	μ	U ₉₅	μ	U ₉₅
Naftaleno*	0,011	± 0,006	< LQ		0,023	± 0,008	0,021	± 0,006
Acenaftileno	0,001	± 0,004	0,005	± 0,004	0,002	± 0,004	0,002	± 0,004
Acenafteno	< LQ		0,002	± 0,004	0,005	± 0,004	0,002	± 0,004
Fluoreno	0,007	± 0,004	0,010	± 0,005	0,010	± 0,004	0,012	± 0,004
Fenantreno	0,133	± 0,023	0,161	± 0,014	0,098	± 0,021	0,140	± 0,012
Antraceno	0,009	± 0,004	0,011	± 0,004	0,008	± 0,004	0,011	± 0,004
Fluoranteno	0,134	± 0,010	0,149	± 0,010	0,119	± 0,014	0,118	± 0,014
Pireno	0,200	± 0,025	0,112	± 0,008	0,167	± 0,023	0,143	± 0,014
Benzo[a]antraceno*	0,045	± 0,005	0,094	± 0,006	0,039	± 0,007	0,045	± 0,005
Criseno*	0,044	± 0,006	0,021	± 0,004	0,036	± 0,006	0,029	± 0,004
Benzo[b]fluoranteno*	0,012	± 0,004	0,005	± 0,004	0,015	± 0,004	0,013	± 0,005
Benzo[k]fluoranteno*	0,011	± 0,004	0,006	± 0,004	0,014	± 0,004	0,012	± 0,005
Benzo[e]pireno	0,009	± 0,004	0,003	± 0,004	0,008	± 0,004	0,005	± 0,004
Benzo[a]pireno*	0,006	± 0,004	0,002	± 0,004	0,008	± 0,004	0,009	± 0,004
Perileno	0,004	± 0,004	0,004	± 0,004	0,003	± 0,004	0,003	± 0,004
Indeno[1,2,3-cd]pireno*	0,010	± 0,004	0,005	± 0,004	0,014	± 0,005	0,016	± 0,007
Dibenzo[a,h]antraceno*	< LQ		< LQ		< LQ		< LQ	
Benzo[g,h,i]perileno	0,008	± 0,004	0,004	± 0,004	0,013	± 0,004	0,013	± 0,005
Total	0,644	± 0,039	0,593	± 0,024	0,579	± 0,038	0,591	± 0,029
*HPAs carcinogênicos	0,138	± 0,013	0,132	± 0,011	0,147	± 0,015	0,144	± 0,015
% HPAs carcinogênicos	21,5		22,3		25,4		24,3	

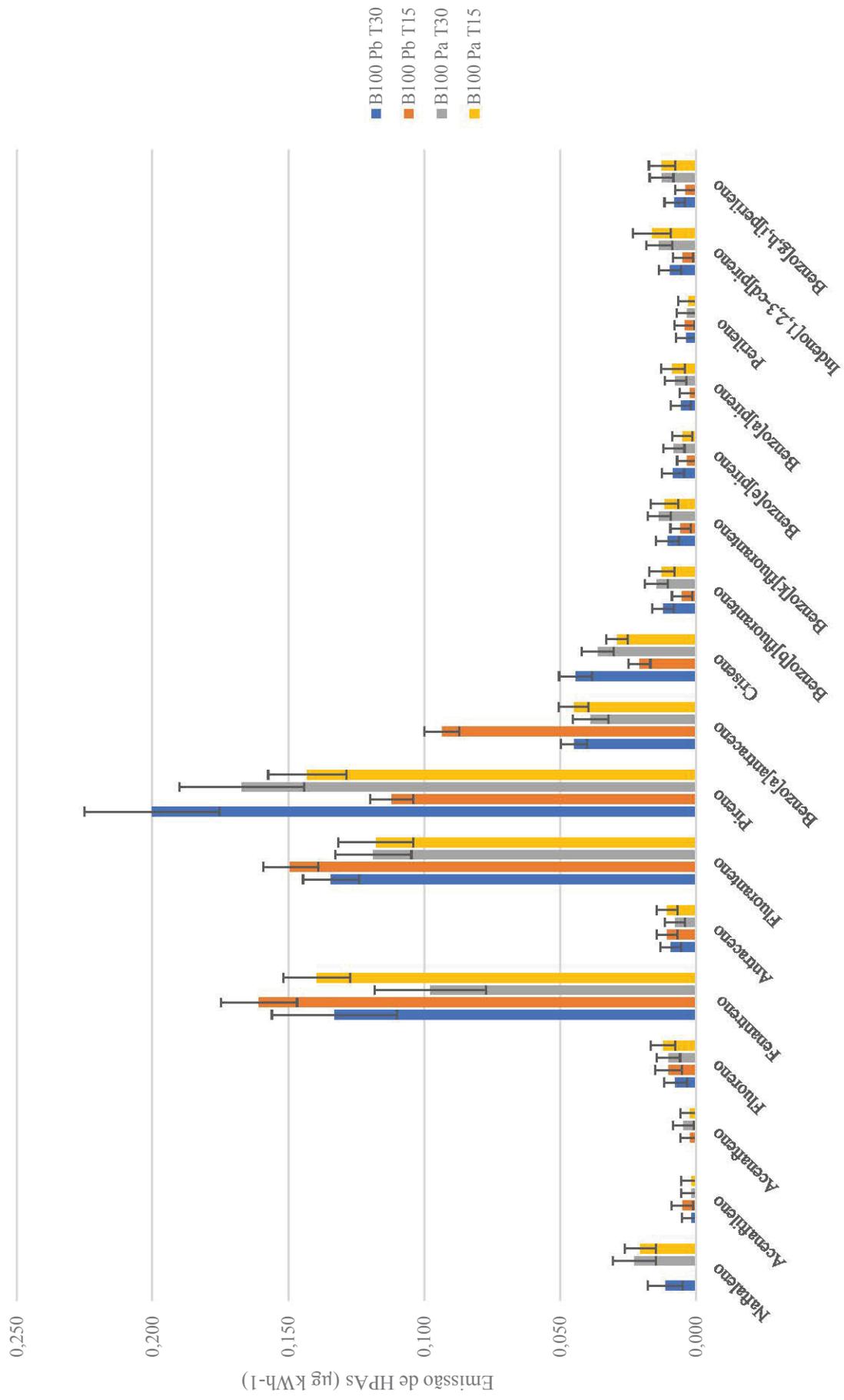
n - número de ensaios validados; U₉₅ – incerteza expandida com nível de confiança de 95%; μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem. < L.Q. – abaixo do limite de quantificação; *HPAs classificados como Grupos 1, 2A e 2B pela IARC. Nota: as incertezas para total de HPAs e de HPAs potencialmente carcinogênicos são a combinação das incertezas de cada HPA individual.

Figura 30 - Emissão de HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos provenientes da emissão de B100 variando pressão e temperatura ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).



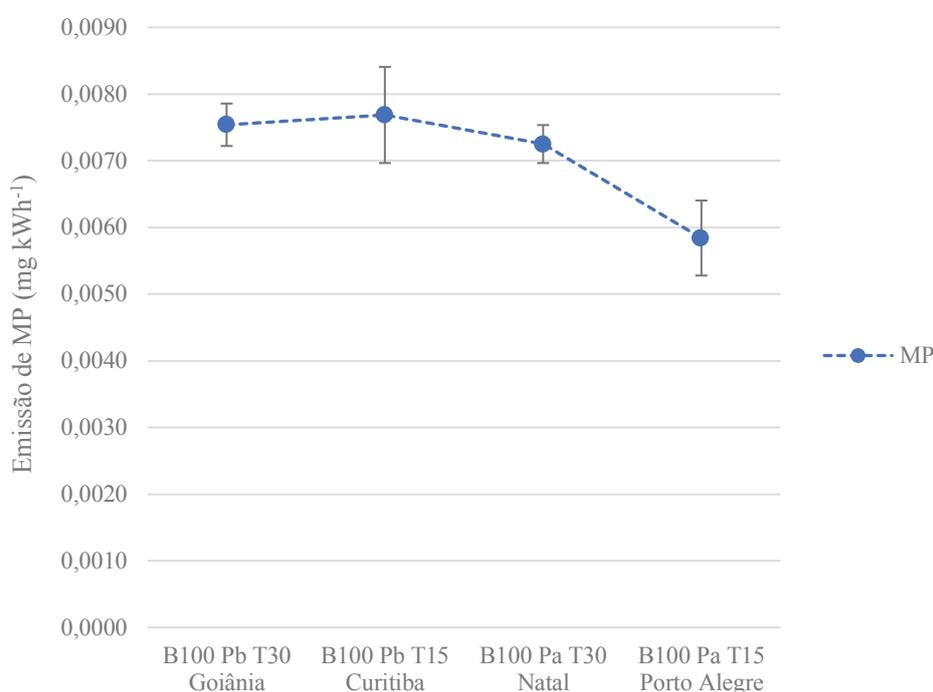
As maiores emissões individuais (Figura 31) de HPAs foram determinadas para o Pireno, Fenantreno, Fluoranteno, Benzo[a]antraceno e Criseno. Mesmo com baixa recuperação de extração e menor emissão na fração particulada, o Naftaleno apresentou concentrações mais altas que seus pares próximos, Acenanfteno e Acenaftileno. O Dibenzo[a,h]antraceno teve concentrações abaixo do limite de quantificação para todas as condições de amostragem novamente. O Benzo[a]pireno e o Benzo[g,h,i]perileno apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre as variações de pressão e temperatura para Pa T15 (Porto Alegre) e Pa T30 (Natal) quando comparados com Pb T15 (Curitiba). O Fenantreno e o Benzo[b]fluoranteno apresentaram diferença significativa apenas entre o B100 Pa T30 (Goiânia) e B100 Pb T15 (Curitiba), sendo a última condição com maior valor de emissão para ambos compostos. Para o Benzo[a]antraceno a emissão para Pb T15 (Curitiba) foi a maior em relação as outras condições, apresentando diferença significativa. O Criseno apresentou maior emissão com diferença significativa para Pa T30 (Goiânia) quando comparado a Pb T15 (Curitiba). O Benzo[e]pireno apresentou as maiores emissões para Pa T30 (Natal) e Pa T30 (Goiânia) com diferença significativa para Pb T15 (Curitiba). Para os outros compostos as emissões, segundo o ANOVA e Tukey, não diferem a um nível de confiança de 95%. Para a emissão individual dos HPAs não é possível inferir sobre qual o parâmetro, pressão ou temperatura, apresentou uma tendência de aumento ou redução de emissão.

Figura 31 - Gráfico comparativo das emissões médias individuais de HPAs variando pressão e temperatura para B100, com barra de desvio padrão.



As concentrações de material particulado estão apresentadas na Figura 32 e no Apêndice B Tabela B3. Para o B100, a maior emissão de material particulado foi determinada para Pb T15 (Curitiba) seguido por Pb T30 (Goiânia), Pa T30 (Natal) e Pa T15 (Porto Alegre), mostrando que houve uma redução no valor médio para o aumento da pressão. Entretanto a análise de variância indicou que não há diferença significativa entre as condições de amostragem. Assim como para o B8, as correlações dos HPAs totais e HPAs potencialmente carcinogênicos com o MP foi considerada moderada e positiva par o B100.

Figura 32- Emissão de MP total variando a pressão e temperatura para o B100, em mg kWh^{-1} .



Os resultados mais significativos para a variação de pressão e temperatura residem na análise do TET (Tabela 17). Os resultados corroboram que o biodiesel, apesar de apresentar a menor emissão total de HPAs, resulta em uma emissão com maior toxicidade que o B8. Para ambos os combustíveis a condição de pressão próxima a 1000 hPa e temperatura de 15 °C apresentou a maior toxicidade (Porto Alegre). Comparando os valores de TET entre os combustíveis, é possível observar que os valores dobraram de valor de B8 para B100. Considerando esses resultados e a configuração experimental proposta, as condições que geram menor risco para a saúde humana e meio ambiente são as encontradas em Goiânia, Curitiba e Natal utilizando 8% de biodiesel na mistura com o diesel.

Tabela 17 - Toxicidade Equivalente Total da emissão de HPAs em relação ao Benzo[a]pireno.

TET (ng kWh ⁻¹)	Pb T30	Pb T15	Pa T30	Pa T15
B8	7,0	6,8	6,4	11,2
B100	14,2	13,9	16,4	17,9

Como citado anteriormente, alguns estudos indicam que o biodiesel é capaz de reduzir a toxicidade das emissões, entretanto ainda não há um consenso em relação a emissões de HPAs. Vale ressaltar, que muitos estudos sobre emissões de veículos pesados utilizam configurações experimentais diversas como diferentes tecnologias de motores, geradores de energia, sistemas de pós-tratamento (EGR, DPF, SCR, AMOX, Catalisador Oxidativo, entre outros), ciclo de ensaios (transientes e estacionários), dinamômetro de motores, dinamômetro de veículos e o tipo de amostragem e técnicas analíticas utilizadas.

Raros estudos relacionam a alteração da temperatura e da pressão do ar de admissão na emissão de um motor diesel. De forma geral, os estudos modificam apenas um dos parâmetros utilizados neste estudo (pressão e temperatura) e tentam otimizar o processo de combustão e a eficiência do motor, mensurando alguns poluentes legislados. Não foram encontrados estudos que relacionam a variação do ar de admissão, antes da passagem pelo turbo compressor e *intercooler*, e a consequente emissão de HPAs e Nitro-HPAs. Como explicam JÄÄSKELÄINEN & KHAIR (2012) e MUQEEM et al. (2015), nos motores modernos é essencial garantir que a temperatura do ar que entra na câmara de combustão não seja excessiva. Essa condição é facilmente alcançada em motores que utilizam compressores turbo, já que ao comprimir o ar para aumentar a sua densidade e, por consequência, a quantidade de oxigênio disponível para a queima, aumenta-se também a sua temperatura. O excesso de temperatura pode causar a redução da carga de ar elevando a perda de torque e piorando as emissões de poluentes. Assim, todos os motores de veículos pesados de ciclo Diesel modernos são equipados com o turbo compressor e o *intercooler* e são ajustados para que o motor sempre tenha a máxima eficiência possível. Vários fatores podem interferir no bom funcionamento desses sistemas como idade do veículo, manutenção, tecnologia do motor, condições de operação do motor, combustível e condições ambientais.

No estudo publicado por BALLESTEROS et al. (2013), os autores avaliaram a quantificação de HPAs associados ao material particulado gerado em um motor de um cilindro abastecido com diesel S50 (teor máximo de enxofre e 50 ppm) por Cromatografia líquida de

alta eficiência com detector ultravioleta (HPLC-UVD). Um dos parâmetros testados durante o ensaio de emissão foi a pressão do ar de admissão. Os resultados para 1500 hPa bar, 1750 hPa e 2000 hPa mostraram que com o aumento da pressão do ar de admissão a emissão de material particulado, hidrocarbonetos totais e dos HPAs aumentam gradativamente. Especificamente para a emissão de HPAs, o incremento progressivo da pressão do ar de admissão implicou no aumento dos HPAs totais: 2,11, 4,76 e 35,99 mg kWh⁻¹, respectivamente. A mesma tendência foi observada para o TET, apresentando um aumento expressivo na toxicidade com o aumento da pressão do ar de admissão.

4.2.4 Influência da variação de pressão e temperatura do ar de admissão na emissão de Nitro-HPAs

A Tabela 18 apresenta os dados para as emissões de Nitro-HPAs associados ao material particulado de um motor Diesel variando a pressão e temperatura do ar de admissão. O 2-Nitrofluoreno, 3-Nitrofluoranteno e o 6-Nitrobenz[a]pireno não foram quantificados em nenhuma amostra. Para o B8 poucos compostos foram quantificados devido a sua baixa concentração na emissão.

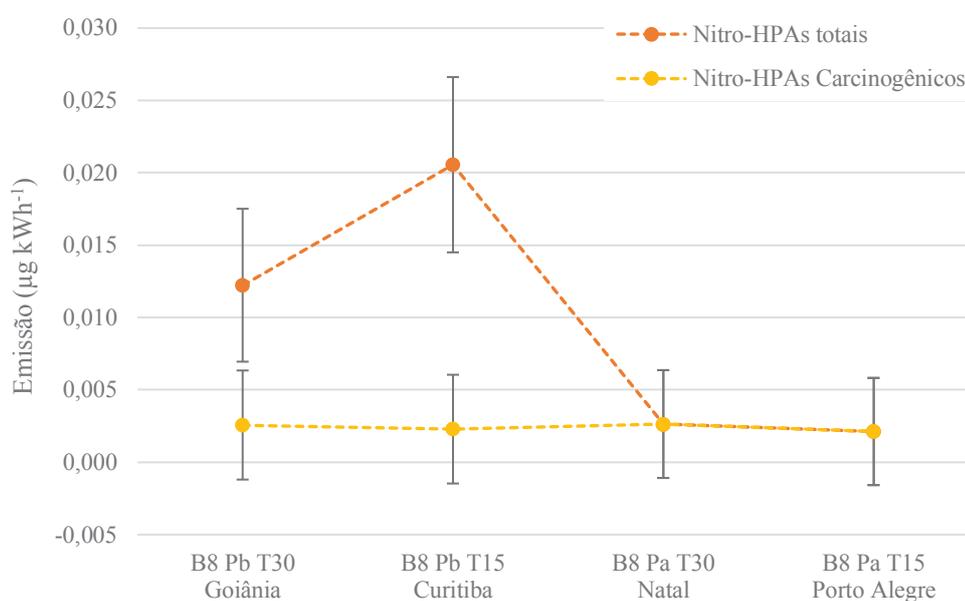
Tabela 18 - Emissão de Nitro-HPAs associados ao material particulado variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B8 (µg kWh⁻¹).

Nitro-HPAs (µg kWh ⁻¹)	B8 Pb T30			B8 Pb T15			B8 Pa T30			B8 Pa T15		
	Goiânia			Curitiba			Natal			Porto Alegre		
	(n=4)			(n=5)			(n=4)			(n=4)		
	µ	±	U ₉₅	µ	±	U ₉₅	µ	±	U ₉₅	µ	±	U ₉₅
1-Nitronaftaleno	0,010	±	0,004	0,018	±	0,005	< LQ			< LQ		
2-Nitrofluoreno*	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
3-Nitrofluoranteno	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
1-Nitropireno*	0,003	±	0,004	0,002	±	0,004	0,003	±	0,004	0,002	±	0,004
7-Nitrobenz[a]antraceno	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
6-Nitrobenz[a]pireno	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
Total	0,012	±	0,005	0,021	±	0,006	0,003	±	0,004	0,002	±	0,004
*HPAs carcinogênicos	0,003	±	0,004	0,002	±	0,004	0,003	±	0,004	0,002	±	0,004
% HPAs carcinogênicos	21,0			11,1			100,0			100,0		

n - número de ensaios validados; U₉₅ – incerteza expandida com nível de confiança de 95%; µ: média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; < L.Q. – abaixo do limite de quantificação; *Nitro-HPAs classificados como Grupos 2A e 2B pela IARC. Nota: as incertezas para total de Nitro-HPAs e de Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos são a combinação das incertezas de cada Nitro-HPA individual.

Conforme mostra a Figura 33 e considerando a incerteza, os Nitro-HPAs totais apresentaram valores semelhantes para Pb T30 (Goiânia) e Pb T15 (Curitiba). Essas duas condições indicam valores de emissão maiores que as encontradas para Pa T30 (Natal) e Pa T15 (Porto Alegre). Para os Nitro-HPAs considerados potencialmente carcinogênicos não houve diferença entre as emissões. Devido ao reduzido número de Nitro-HPAs quantificáveis, não é possível indicar qual condição experimental deve favorecer ou não a emissão de Nitro-HPAs específicos. A análise de variância não apresentou diferença significativa para a emissão de nenhum composto nitrado individual. A correlação entre os HPAs e suas formas nitradas apresentaram correlações fracas e positivas, assim como a correlação entre o MP e os Nitro-HPAs totais. Já para a correlação realizada com o MP, os Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos apresentaram o valor de 0,83, ou seja, correlação forte e positiva. Os dados de MP estão apresentados na Figura 29 e no Apêndice B Tabela B2.

Figura 33 - Emissão de Nitro-HPAs totais e Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B8, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$.

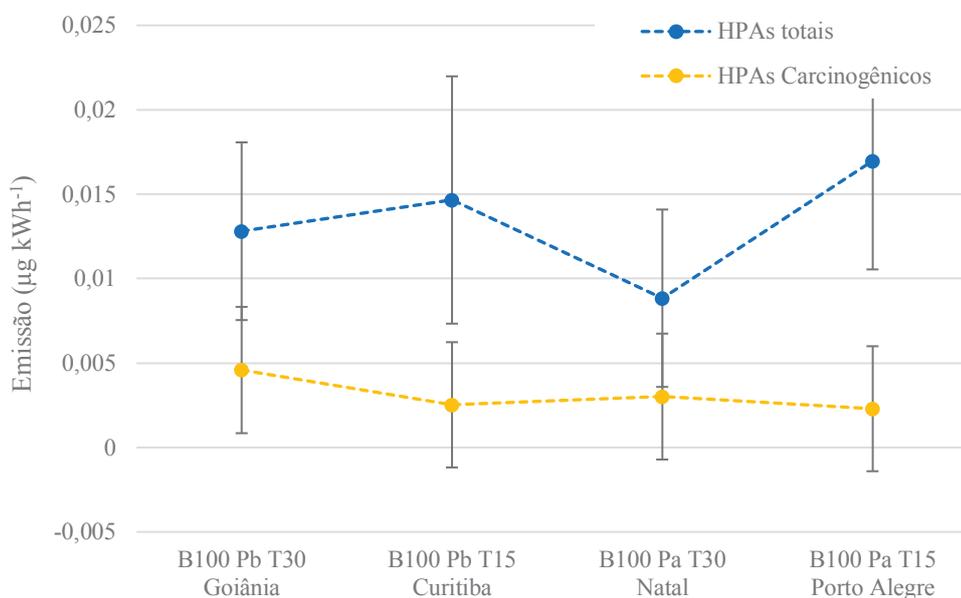


A Tabela 19 apresenta os resultados da variação de pressão e temperatura para os Nitro-HPAs quando biodiesel puro foi utilizado como combustível. Tanto para a emissão total quanto para a emissão dos compostos considerados carcinogênicos, as incertezas mostram que não há diferença entre as condições estudadas, conforme mostra a Figura 34, que apresenta o somatório dos Nitro-HPAs e dos Nitro-HPAs considerados carcinogênicos.

Tabela 19 - Emissão de Nitro-HPAs associados ao material particulado variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B100 ($\mu\text{g kWh}^{-1}$).

Nitro-HPAs ($\mu\text{g kWh}^{-1}$)	B100 Pb T30			B100 Pb T15			B100 Pa T30			B100 Pa T15		
	Goiânia			Curitiba			Natal			Porto Alegre		
	(n=5)			(n=5)			(n=5)			(n=4)		
	μ	\pm	U_{95}	μ	\pm	U_{95}	μ	\pm	U_{95}	μ	\pm	U_{95}
1-Nitronaftaleno	0,008	\pm	0,004	0,006	\pm	0,004	0,006	\pm	0,004	0,013	\pm	0,004
2-Nitrofluoreno*	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
3-Nitrofluoranteno	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
1-Nitropireno*	0,005	\pm	0,004	0,003	\pm	0,004	0,003	\pm	0,004	0,002	\pm	0,004
7-Nitrobenz[a]antraceno	< LQ			0,006	\pm	0,005	< LQ			0,002	\pm	0,004
6-Nitrobenz[a]pireno	< LQ			< LQ			< LQ			< LQ		
Total	0,013	\pm	0,005	0,015	\pm	0,007	0,009	\pm	0,005	0,017	\pm	0,006
*HPAs carcinogênicos	0,005	\pm	0,004	0,003	\pm	0,004	0,003	\pm	0,004	0,002	\pm	0,004
% HPAs carcinogênicos	35,8			17,2			34,1			13,5		

n - número de ensaios validados; U_{95} - incerteza expandida com nível de confiança de 95%; μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; < L.Q. - abaixo do limite de quantificação; *Nitro-HPAs classificados como Grupos 2A e 2B pela IARC. Nota: as incertezas para total de Nitro-HPAs e de Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos são a combinação das incertezas de cada Nitro-HPA individual.

Figura 34 - Emissão de Nitro-HPAs totais e Nitro-HPAs potencialmente carcinogênicos variando a pressão e temperatura do ar de admissão para o B100, em $\mu\text{g kWh}^{-1}$.

Assim como para o B8, poucos Nitro HPAs foram quantificados, sendo que o 2-Nitrofluoreno, 3-Nitrofluoranteno e o 6-Nitrobenz[a]pireno não foram quantificados em

nenhuma amostra. Os outros Nitro-HPAs apesar de terem sido quantificados não apresentaram altas concentrações, quando comparado com a emissão de HPAs para as mesmas condições. Dessa forma, a emissão de Nitro-HPAs não é influenciada de forma significativa pela variação da pressão e temperatura quando B100 é utilizado.

A análise de variância e o teste de Tukey mostraram diferença significativa apenas para a emissão de 1-Nitropireno quando a condição de Pb T30 (Goiânia) foi comparada com as demais. Para o 1-Nitronaftaleno e para o 7-Nitrobenz[a]antraceno não foi encontrada diferença significativa entre as condições estudadas. As correlações entre as emissões totais e carcinogênicos dos HPAs e Nitro-HPAs foi considerada fraca com valores próximos a zero. Para o 1-Nitropireno e Pireno a correlação foi forte e positiva com valor de 0,87. Os resultados para o MP, apresentados na Figura 32 e no Apêndice B Tabela B3, apresentaram correlações moderadas com os Nitro-HPAs totais e carcinogênicos. Devido a baixas concentrações encontradas e a semelhança apresentada pelos resultados após a análise estatística, é possível concluir que a emissão de Nitro-HPAs não depende das condições do ar de admissão e se mostraram menores que as emissões de HPAs. Não foram encontrados estudos que relacionam a emissão de Nitro-HPAs com a variação da temperatura e pressão de admissão do motor e as mesmas considerações realizadas para as emissões de HPAs podem ser feitas para os Nitro-HPAs, quanto ao uso do turbo compressor e *intercooler*.

5 CONCLUSÃO

A informação e o avanço do conhecimento são essenciais para uma gestão pública eficiente e responsável, principalmente quando se trata de saúde pública e meio ambiente. A implementação de biocombustíveis, principalmente do biodiesel, é uma realidade acelerada no Brasil e em muitos outros países de economia emergente, como a China e a Índia. O impacto de sua implementação não pode ser negligenciado principalmente em um país de dimensões continentais como o Brasil.

Considerando as emissões gasosas legisladas, a adição de maiores porcentagens de biodiesel na mistura com o diesel apresentou uma tendência de diminuição para o CO e NMHC. Para o NO_x houve um aumento discreto nas emissões de B8 até B100, sendo que o NO não apresentou diferença significativa entre as misturas estudadas. Para a fração particulado, o MP total é o único legislado, apresentando uma diminuição significativa com a adição progressiva de biodiesel.

Ponderando-se as emissões gasosas não legisladas estudadas, conclui-se que a redução do SO₂ foi proporcional a adição de biodiesel na mistura com diesel. O HCD (hidrocarbonetos totais de diesel) apresentou a mesma tendência de redução nas emissões que o NMHC. Vale ressaltar, que o aumento observado para o B100 se deve ao aumento na emissão de Etano e N-octano. Os gases NH₃, N₂O e HCHO exibiram valores significativamente maiores para o B75 e B100 em relação aos outros combustíveis. Tendo em vista os aspectos observados, pouca diferença foi encontrada entre as emissões quantificadas para o B8 e B15, sendo que a melhor condição para as emissões gasosas são as encontradas entre B15 e B50 e a pior para B100.

Os compostos HPAs e Nitro-HPAs, extraídos da fração particulada, apresentaram uma redução na emissão total para proporções acima de 15% de biodiesel. Todavia, houve um aumento significativo da emissão dos compostos com maior toxicidade, como o Benzo[a]antraceno, influenciando diretamente no valor da Toxicidade Equivalente Total (TET) para razões de biodiesel maiores que 15%. O incremento de 8 para 15 % de biodiesel no diesel não indicou aumento dos valores de TET. Os HPAs com 3 e 4 anéis aromáticos foram os que apresentaram as maiores emissões, sendo que o Fenantreno exibiu as maiores emissões para todas as misturas testadas. Para os Nitro-HPAs, poucos dados foram quantificados devido à baixa produção desses compostos durante a combustão, não apresentando diferença significativa para as variações de biodiesel e do ar de admissão.

O MP total teve sua emissão reduzida ao variar a temperatura do ar de admissão de 30°C para 15 °C, avaliando-se o combustível B8. Considerando a utilização de 100% de biodiesel, menores temperaturas e maiores pressões do ar de admissão acarretaram a redução da emissão de MP total. Quando B8 e B100 foram testados, a variação da temperatura (15 °C e 30 °C) e pressão (900 hPa e 1000 hPa) do ar de admissão não impactou de maneira significativa as emissões de HPAs. Todavia, a utilização de 100% de biodiesel duplicou os valores de TET em relação ao combustível contendo 8% de biodiesel, para todas as condições de temperatura e pressão do ar de admissão estudadas. Os valores de TET indicaram que a condição Pa T15, simulação análoga as condições meteorológicas de Porto Alegre, é o cenário menos favorável para utilização de 100% de biodiesel. Os menores valores de TET foram encontrados quando se utilizou 8% de biodiesel em condições de baixa pressão (900 hPa), não sendo observadas variações significativas com o aumento de temperatura de 15 °C para 30 °C, cenários associados as cidades de Curitiba e Goiânia, respectivamente.

Tendo em vista os resultados observados e a expectativa do Brasil e outros países aumentarem a produção e o uso de biodiesel na matriz energética para veículos pesados, a utilização de até 15% na mistura com o diesel não impacta negativamente as emissões, não sendo um contraponto aos outros benefícios do biodiesel. Entretanto deve-se considerar que, dependendo das condições climáticas de pressão e temperatura, a utilização de biodiesel puro pode implicar em um aumento dos efeitos deletérios a saúde humana e meio ambiente, já que o uso exclusivo desse biocombustível contribuiu para valores de toxicidade comparativamente maiores.

Para uma avaliação mais ampla e consistente dos efeitos da implementação das novas tecnologias de motores e pós-tratamentos, assim como para maiores porcentagens de biodiesel nas emissões e, por consequência na saúde pública e meio ambiente, estudos mais detalhados devem ser realizados. Primeiramente, o Brasil assimilou as normativas e testes europeus para realização dos testes de emissão. Esses testes foram desenvolvidos e otimizados para a frota europeia que utiliza diesel puro em condições muito distintas das encontradas no Brasil e em outros países latinos. Testes de emissões mais próximos da realidade brasileira e que considerem a idade da frota, fator importante para a avaliação das emissões, podem trazer mais informações sobre os impactos gerados pela utilização de misturas de diesel e biodiesel para a sociedade. Além disso, pesquisas capazes de congregam as emissões e os efeitos na saúde humana são de extrema importância, indicando o risco gerado pelas emissões cada vez mais intensas nos grandes centros urbanos.

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.

AECC – Association for Emission Control by Catalyst. **The anatomy of a modern diesel engine**. Disponível em: <https://dieselinformation.aecc.eu/the-anatomy-of-a-modern-diesel-engine/>. Acesso em 05 maio 2019.

ÁLVARES JUNIOR, O.M.; LACAVA, C.I.V.; FERNANDES, P.S. **Emissões Atmosféricas**. Brasília, SENAI/DN, p. 373, 2002.

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**, v. 48, p. 11527–11534, 2014.

AMARAL, B. S.; VENTURA, L. M. B.; AMARAL, A. S.; NETO, F. R. A.; GIODA, A. Concentration Profiles of Regulated and Unregulated Pollutants Emitted from the Combustion of Soybean Biodiesel and Diesel/Biodiesel Blend Originating of a Diesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, 4, p. 659-668, 2018.

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.

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. **Journal of Eng. Gas Turbines Power**, v. 123, p. 440–447, 2001.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 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**, v. 34, p. 2063–2101, 1998.

AVL. **Emissions Challenge SESAM-FTIR Emissions Data Summary**, 2009. Disponível em: http://www.mtukrc.org/download/AVL_SESAMFTIR_Emissions_Bench_Data_Report_CSC_2009.pdf. Acesso em 23 abril 2019.

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**, v. 162, p. 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. **Environmental Science and Technology**, v.32, p. 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**, v. 409, p. 1670-1676, 2010.

BALAT M. New biofuel production technologies. **Energy Education Science & Technology parte A**, v. 22, p. 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.

BALLESTEROS, R.; HERNÁNDEZ, J. J.; GUILLÉN-FLORES, J. Speciation of particulate-associated PAH emission in a diesel single-cylinder engine using a HPLC-UVD method. **Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology**, Athens, Greece, 2013.

BORBON, A.; LOCOGE, N.; VEILLEROT, M.; GALLOO, J. C.; GUILLERMO, R. Characterization of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. **The Science of the Total Environment**, v. 292, p. 177-191, 2002.

BORILLO, G. C. **HPAs e Nitro-HPAs na emissão de material particulado de um motor Euro V utilizando diesel e biodiesel em diferentes proporções**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2015.

BORILLO, G. C.; TADANO, Y. S.; GODOI, A. F. L.; PAULIQUEVIS, T.; SARMIENTO, H.; REMPEL, D.; YAMAMOTO, C. I.; MARCHI, M. R. R.; POTGIETER-VERMAAK, S.; GODOI, R. H. M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and nitrate analogs associated to particulate matter emission from Euro V-SCR engine fuelled with diesel/biodiesel blends. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 675-682, 2018.

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.

BRANCO, S. M.; MURGEL, E. **Poluição do ar**. São Paulo: Moderna, 2004. 2º edição, Cap. 4, p. 32-37; Cap. 11, p. 90-93.

BRAGA, A.; BOHM, G. M.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. Poluição atmosférica e saúde humana. **Revista USP**, São Paulo, v. 51, p. 58-71, 2001.

BRASIL, MMA (Ministério do Meio Ambiente). **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. MMA: Brasília, 2010. Relatório oficial. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/inventario_veicular2010_163.pdf. Acesso em: 15 abril 2018.

BRASIL, MMA (Ministério do Meio Ambiente). **2º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários 2013 – Ano base 2012**. MMA: Brasília, 2013. Relatório oficial. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Inventario_de_Emissoes_por_Veiculos_Rodoviaros_2013.pdf. Acesso em: 15 abril 2018.

BRASIL. **Resumo Proconve** – Atualizado em 11/2013. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Arquivos/proconve_atualizado%20em%2021nov13.pdf. Acesso em 02 maio 2018.

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

BRILHANTE, O. M; CALDAS, L. Q. A. **Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1999. 155p.

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

CAPANA, G.H. Estudo do impacto do enxofre presente no diesel na emissão de poluentes e em tecnologia de pós tratamento de gases de escape. **Mestrado Profissional – TCC, Engenharia Automotiva USP**, São Paulo, 2008.

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**, v. 13, p. 3373-79, 2011.

CASANOVA, M.; NODARI, L.; SAGAR, A.; SCHERMANZ, K.; TROVARELLI, A. Preparation, characterization and NH₃-SCR activity of FeVO₄ supported on TiO₂-WO₃-SiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 699-708, 2015.

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

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Plano de controle de poluição veicular 2014-2016**. São Paulo – junho, 2014.

CHEN, W-H.; CHEN, G-F.; LIN, Y-C. influence of emulsified biodiesel on the emission and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in the vapor and particulate phases during engine combustion. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26 (13), P. 13510 – 13521, 2019.

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Emissão Veicular**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/>. Acesso em: 02 abril 2018.

CHIN, J.; BATTERMAN, S. A.; NORTHROP, W. F.; BOHAC, S. V.; ASSANIS, D. N. Gaseous and particulate emissions from diesel engines at idle and under load: Comparison of biodiesel blend and ultralow sulfur diesel fuels. **Energy Fuels**, v. 26, p. 6737–6748, 2012.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. Resolução nº 15/2019, que define as metas compulsórias anuais de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis, no âmbito da Política Nacional de Biocombustíveis — RenovaBio. Ministério de Minas e Energia, 2019.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 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**, v. 40, p. 6821–6826, 2006.

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**, v. 14, n. 9, p. 3041-3049, 2010.

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

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**, v. 14, p. 4007-4049, 2014.

DEMIRBAS C. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Educ SCI technol part a**, v. 49, p. 2106–2116, 2008.

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**, v. 32, p. 2429–2441, 1998.

DI-Y; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel from waste cooking oil. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 835–46, 2009.

DIESELNET. **European Transient Cycle (ETC)**. Disponível em: <https://www.dieselnet.com/standards/cycles/etc.php>. Acesso em 20 maio 2018.

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**, v. 329, p. 1753–1759, 1993.

DOCKERY, D. W.; POPE, C. A. Acute respiratory effects of particulate air pollution. **Annu Ver Public Helath**, v. 15, p. 107-132, 1994.

ERUCAHEM/CITAC. **Quantifying Uncertainty in analytical Measurement**, 2012. Eurachem e CITAC (Co-operation on internacional traceability in analytical chemistry), 3ª edição. Disponível em: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf. Acesso em 03 março 2018.

ESMANHOTO, E. **Desenvolvimento de sistema de amostragem isocinética com análise quantitativa de material particulado em dutos e chaminés estacionarias**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2010.

FAIZ, A.; WEAVER, C. S.; WALSH, M. P. **Air pollution from motor vehicles**. Washington-DC: The Wolrd Bank, 1996.

FARIA, B.; OPER. **Comparações Múltiplas – Teste de Tukey**. Disponível em: <https://www.abgconsultoria.com.br/blog/comparacoes-multiplas-teste-de-tukey/>. Acesso em 06 junho 2019.

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

FENG, T & LÜ, L. The characteristics of ammonia storage and the development of model-based control for diesel engine urea-SCR system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 97-109, 2015.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. NO_x reduction from biodiesel fuels. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 376-382, 2006.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v. 18, n. q, 2009.

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

FONTARAS, G.; KARAVALAKIS, G.; KOUSOULIDOU, M.; TZAMKIOZIS, T.; NTZIACHRISTOS, L.; BAKEAS, E. Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. **Fuel**, v. 88, p.1608–1617, 2009.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Revista USP**, n. 70, p. 78-87, 2006.

FU, M.; GE, Y.; WANG, X.; TAN, J.; YU, L.; LIANG, B. NO_x emissions from Euro IV busses with SCR systems associated with urban, suburban and freeway driving patterns. **Science of The Total Environment**, v. 453, p. 222–226, 2013.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine. **Natl Renew Energy Lab**, NREL/SR-510-31461, 2003.

GUAN, B.; ZHAN, R.; LIN, H.; HUANG, Z. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. **Applied Thermal Engineering**, v. 66, p. 395–414, 2014.

GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N. Vehicle emissions: what will change with use of biofuel?, 2013. **INTECH – Biofuels – Economy, Environment and sustainability**, p. 357 – 286, 2013.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. **PAST: Paleontological Statistics Software package for education and data analysis**. *Palaeontologia Electronica* 4(1): 9 pp.

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

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

HAYHURST, A. N.; VINCE, I. M. Nitric oxide formation from N₂ in flames: the importance of prompt NO. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 6, p. 35-51, 1980.

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**, v. 89, p. 2040-2046, 2010.

HEEB, N. V.; SCHMID, P.; KOHLER, M.; GUJER, E.; ZENNEGG, M.; WENGER, D.; WICHER, A.; ULRICH, A.; GFLER, U.; HONEGGER, P.; ZEYER, K.; EMMENEGGER, L.; PETERMAN, J.-L.; CZERWINSKI, J.; MOSIMAN, T.; KASPER, M.; MAYER, A. Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: conversion of PAH versus formation of Nitro-PAHs. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 3773-3779, 2008.

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 (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn and Mn) in TSP and PM 2,5 in Nanking, China. **Atmospheric Environment**, v. 57, p. 146 – 152, 2012.

IARC (Agência Internacional de Pesquisas sobre o Cancer). **List of classification, volumes 1 -122**. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/>. Acesso em 15 junho 2018.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. **Normais climatológicas do Brasil e temperatura média anual**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/page&page=anormaliaTempMediaAnual> e <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>. Acesso em 20 abril 2019.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). **Diretrizes do IPCC para os inventários nacionais de gases de efeito estufa**. Reino Unido, 1997.

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.

JÄÄSKELÄINEN, H.; KHAIR, M. K. **Charge air cooling**. Disponível em: https://www.dieselnet.com/tech/air_cool.php. Acesso em 30 junho 2019.

JUNG, H., KITTELSON, D.B. AND ZACHARIAH, M. R. (2006). Characteristics of sme biodiesel-fueled diesel particle emissions and the kinetics of oxidation. **Environmental Science. Technology**, vol. 40, p. 4949-4955, 2006.

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**, vol. 88, p. 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**, v. 158, p. 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**, v. 89, p. 3876-3883, 2010.

KEAN, A. J.; LITTLEJOHN, D.; BAN-WEISS, G. A.; HARLEY, R. A.; KIRCHSTETTER, T. W.; LUDEN, M. M. Trends in on-road vehicle emissions of ammonia. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 3, p. 1565-1570, 2009.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. **Chemistry Society Review**, v. 42, p. 9333-9391, 2013.

KHAIR, M. K., JÄÄSKELÄINEN, H. **Exhaust Gas Recirculation**. Diesel Net Technology Guide. Disponível em: https://www.dieselnet.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**, v. 60, p. 71-80, 2013.

KOLESNIKOVAS, C. **Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada à gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial**. 266 p., Tese (Doutorado em Recursos minerais e Hidrogeologia) Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2006.

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

KUMAR, S. M.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. A. Comparison of the different methods of using Jatropha oil as fuel in a compression ignition engine. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 132, p. 32801–32811, 2010.

LABECKAS G, SLAVINSKAS S. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. **Energy Convers Manage**, v. 47, p. 1954–67, 2006.

LANDRIGAN, P. **Air pollution and health**. The Lancet, v. 2, p. e4-e5, 2017a.

LANDRIGAN, P.; FULLER, R.; ACOSTA, N. J. R.; ADEYI, O.; ARNOLD, R.; BASU, N. N. et al. The Lancet Commission on Pollution and Health. **The Lancet**, v. 319, p. 462-512, 2017b.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODÍGUEZ-FERNÁNDEZ. Effect of biodiesel on diesel engine emission. **Progress in energy and Combustion Science**, v. 34, p. 198-223, 2008.

LAUMBACH, R.; MENG, Q.; KIPEN, H. What can individuals do to reduce personal health risk from air pollution? **Journal of Thoracic Diseases**, v. 7, p. 96-107, 2015.

LEE, S. C.; CHIU, M. Y.; HO, K. F.; ZOU, S. C.; WANG, X. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, v. 48, n. 3, p. 375-382, 2002.

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

LEITE, N. F. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e bifenilas policloradas (PCBs) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental**. 116 p., Tese (Doutorado em Química). 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 (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, PB, 2012.

LI, X.; ZHENG, Y.; GUAN, C.; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. Effect of biodiesel on PAH, OPAH and NPAH emission from a direct injection diesel engine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 34131-34138, 2018.

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.; 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.

LOPES, M.; SERRANO, L.; RIBEIRO, I.; CASCAÃO, P.; PIRES, N.; RAFAEL, S.; TARELHO, L.; MONTEIRO, A.; NUNES, T.; EVTYUGINA, M.; NIELSEN, O. J.; SILVA, M. G. da; MIRANDA, A. I.; BORREGO, C. Emissions characterization form EURO 5 diesel/biodiesel passenger car operating under the New European Driving Cycle. **Atmospheric Environment**, v. 84, p. 339-348, 2014.

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**, v. 20, n. 7, p. 1343-1350, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MAHLE. **Manual técnico – motores de combustão interna**. Disponível em: [http://www.mahleftermarket.com/c1256f7900537a47/vwcontentbykey/w296npbn832stulpt/\\$file/manual-tecnico-curso-de-motores-miolo-846b-2.pdf](http://www.mahleftermarket.com/c1256f7900537a47/vwcontentbykey/w296npbn832stulpt/$file/manual-tecnico-curso-de-motores-miolo-846b-2.pdf). Acesso em 03 fevereiro 2015.

MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W. F. W.; ALENZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. **Renewable and sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497-509, 2017.

MAJEWSKI, W. A. **SCR Systems for Mobile Engines (2005)**. Disponível em: https://www.dieselnets.com/tech/cat_scr_mobile.php. Acesso em 12 de dezembro de 2018.

MAMAT, R.; ABDULLAH, N. R.; XU, H.; WYSZYNSKI, A.; TSOLAKIS, A. Effect of boost temperature on the performance and emissions of a common rail diesel engine operating with repressed methyl ester (RME). **Proceedings of the World Congress on Engineering 2010 Vol II**, Londres, Reino Unido, 2010.

MANAHAN, S. **Química ambiental**. 9ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

MARTINS, C. A. **Emissões de NOx em combustor pulsante do tudo de Rjke operando com combustível gasoso**. São José dos Campos: INPE, 1998.

MARTIN, N.; LOHPAD, M.; JENSEN, K.R.; KELLEY, P.; PRATT, T.; TRAVISS, N.. Effect of biodiesel fuel on “real-world”, nonroad heavy duty diesel engine particulate matter emissions, composition and cytotoxicity. **Science Total Environment**, v. 586, p. 409-418, 2017.

MIET, K.; MENACH, K. L.; FLAUD, P. M.; BUDZINSK, H.; VILLENAVE, E. Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism. **Atmospheric Environment**, v. 43, p 837 – 843, 2009.

MILLER, J.; BOWMAN, C. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. **Progress in Energy Combustion Science**, v.15, p. 287-338, 1989.

MCCORMICK, R.L.; GRABOSKI, M.S.; ALLEMAN, T.L.; HERRING, A.M. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 9, p. 1742-1747, 2001.

MING-HO, Y. **Environmental Toxicology: biological and health effects of pollutants**. 2d ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005.

MMA (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE). **1º Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**. Brasil: MMA, Relatório final, 2011.

MMA (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE). PROCONVE – Programa de controle de poluição do ar por veículos automotores. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/control-de-emissoes-veiculares.html>. Acesso em 18 agosto 2019.

MOFIJUR, M.; RASUL, M. G.; HYDE, J.; AZAD, A. K.; MAMAT, R.; BHUIYA, M. M. K. Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol–biodiesel–diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. **Renewable and sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 265-278, 2016.

MUÑHOZ, M.; MORENO, F.; MOREA, J. Emissions of an automobile diesel engine fueled with sunflower methyl ester. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v.47, n.1, p. 5-11, 2004.

MUQEEM, M.; AHMAD, M.; SHERWANI, A. Turbocharging fo diesel engine for improving performance and exhaust emission: A review. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, v. 12, p. 22-29, 2015.

NEVERS, N. de. **Air Pollution Control Engineering**. 2º 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**, v. 37, p. 52–68, 2010.

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

OICA (Internacional Organization of Motor Vehicle Manufactures). **Production Statistics and Vehicles in use**. Disponível em: <http://www.oica.net/category/>. Acesso em: 15 março 2018.

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

OMS (Organização Mundial da Saúde). **Environmental Health Criteria 229 – Selected nitro- and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons**. Environmental Health Criteria, 2003.

OMS (Organização Mundial da Saúde). **Air Quality Guidelines - Global update**. WHO Regional office for Europe. Disponível em: http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf?ua=1. Acesso em: 20 maio 2018.

OMS (Organização Mundial da Saúde). **Ambient air pollution: Health impacts**. Disponível em: <http://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en/>. Acesso em: 14 março 2018a.

OMS (Organização Mundial da Saúde). **Ambient (outdoor) air quality and health**. Disponível em: [http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Acesso em: 14 março 2018b.

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

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

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.

PERRINO, C.; CATAMBRONE, M.; BUCCHIANICO, A. D. M. D.; ALLEGRINI, I. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. **Atmospheric Environment**, v. 36, p 5385-5394, 2002.

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.

PHAN, N. T.; KIMA, K. H.; SHON, Z. H.; JEON, E. C.; et al. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, n. 65, p. 177-185, 2013.

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

POLCK, D. G. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno.** 139 p., Dissertação (Mestrado em Processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

POPE, C.A.; BURNETT, R.T.; THUN, M.J.; CALLE, E.E.; KREWSKI, D.; ITO, K.; THURSTON, G.D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. **The Journal of the American Medical Association**, v. 287, p. 1132-1141, 2002.

POPE, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particles air pollution: Lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 56, p. 709-742, 2012.

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**, v. 22, p. 278–286, 2014.

PUŠKÁR, M.; JAHNÁTEK, A.; KURIC, I.; KÁDÁROVÁ J.; KOPAS, M.; ŠOLTÉSOVÁ, M. Complex analysis focused on influence of biodiesel and its mixture on regulated and unregulated emissions of motor vehicles with the aim to protect air quality and environment. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v.12, p. 855–864, 2019.

RAIS. **Rais contaminated media (Risk) calculator.** Disponível em: <https://rais.ornl.gov/>. Acesso 15 julho 2018.

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**, v. 44, p. 8434-8349, 2010.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895–2921, 2008.

RIBAS, W.F.; BILOTTA, P.; JANISSEK, P. R.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; PENTEADO NETO, R. A. Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NOx. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p 437-445, 2016.

RAKOPOULOS, D. C. Combustion and emissions of cottonseed oil and its bio-diesel in blend with either *n*-butanol or diethyl ether in HSDI diesel engine. **Fuel**, v.105, p. 603-613, 2013.

RAKOPOULOS, D.C.; RAKOPOULOS, C.D.; GIAKOUMIS, E.G. Impact of properties of vegetable oil, bio-diesel, ethanol and *n*-butanol on the combustion and emissions of turbocharged HDDI diesel engine operating under steady and transient conditions. **Fuel**, v. 156, p. 1-19, 2015.

SADIKTSIS, I.; KOEGLER, J.H.; BENHAM, T.; BERGVALL, C.; WESTERHOLM, B.R. Particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from a portable power generator fueled with three different fuels – A comparison between petroleum diesel and two biodiesels. **Fuel**, v. 115, p. 573-580, 2014.

SALDIVA, P. **Aspectos da poluição atmosférica e efeitos na saúde**. Folha, São Paulo. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/folha/dimenstein/paulo%20saldiva.doc>. Acesso em: 07 março 2018.

SANDRADEWI, J.; PRÉVÔT, A. S. H.; SZIDAT, S., PERRON, N., ALFARRA, M. R., LANZ, V. A., WEINGARTNER, E., BALTENSPERGER, U. Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. *Environmental science technology*, 2008.

SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. E. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos Emitidos a Partir de Vegetação e seu Papel no Ozônio Troposférico Urbano. **REVSBAU**, Piracicaba – SP, v. 5, n. 1, p. 25-42, 2010.

SCHUMACHER, L.G., MARSHALL, W. KRAHL, J. WETHEREL, W.B. & GRABOWSKI, M.S. Biodiesel emissions data from series 60 DDC Engines. **Transaction of the ASAE**, v. 44, n.6, p.1465-1468, 2001.

SCHWARTZ, J. Air pollution and children's health. **Pediatrics**, v. 113, p. 1037-1043, 2004.

SHARP, C. A.; HOWELL, S. A.; JOBE, J. The effect of biodiesel fuels on transient emissions from modern diesel engines, Part I. Regulated emissions and performance. **SAE Technical Paper Series**, 2000.

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**, v. 487, p. 521 – 527, 2014.

SILVA, R. M. C. F. **Cinética e modelagem do reator HDT**. 316 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 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 (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2014.

SIMONI, M.; BALDACCI, S.; MAIO, S.; CERRAI, S.; SARNO, G.; VIEGI, G. Adverse affects of outdoor pollution in the elderly. **Journal of Thoracic Disease**, v. 7, p. 34-45, 2015.

SINDIPEÇAS (Sindicato Nacional da Industria de Componentes para Veículos Automotores). **Relatório da Frota Circulante 2018**. SINDIPEÇAS: Brasil. Relatório. Disponível em: https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2018/R_Frota_Circulante_2018.pdf. Acesso em: 15 abril 2018.

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 (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

SOUZA, K. R. **Estimativa de emissões de gases poluentes por veículos automotores rodoviários nos municípios paulistas de sua relação com a saúde**. 329 f. Tese – (Doutorado em Ciências) Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2017.

SQUAIELLA, L. L. F. **Efeitos do sistema de recirculação dos gases de escape no controle de emissões de NOx em motores a diesel**. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 2010.

SU, P.; GENG, P.; EWI, L.; HOU, C.; YIN, F.; TOMY, G. T.; LI, Y.; FENG, D. PM and PAHs emission of ship auxiliary engine fuelled with waste cooking oil biodiesel and marine oil. *IET Intelligent Transport System*, v. 13, iss. , p. 218-277, 2019.

SULONG, N. A.; LATIF, M. T.; SAHANI, M.; KHAN, M. F.; FADZIL, M. F.; TAHIR, N. M.; MOHAMAD, N.; SAKAI, N.; FUJII, Y.; OTHMAN, M.; TOHNO, S. Distribution, sources and potential health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM2.5 collected during different monsoon seasons and haze episode in Kuala Lumpur. *Chemosphere*, v. 219, p. 1-14, 2019.

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*, v. 500 - 501, p. 64 – 71, 2014.

TEIXEIRA, E. C.; MATTIUZI, C. D. P.; FELTES, S.; WIEGAND, F.; SANTANA, E. R. R. Estimated atmospheric emissions from biodiesel and characterization of pollutants in the metropolitan area of Porto Alegre-RS. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 84, n. 3, p. 655-667, 2012.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Use of accelerated solvent extraction eith 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 maio 2018.

TONG, H.; RAPPOLD, A. G.; DIAZ-SANCHEZ, D.; STECK S. E.; BERTSEN, J.; CASCIO, W. E.; DEVLIN, R. B.; SAMET, J. M. Omega-3 Fatty Acid Supplementation Appears to Attenuate Particulate Air Pollution–Induced Cardiac Effects and Lipid Changes in Healthy Middle-Aged Adults. *Environmental Health Perspectives*, v. 120, n. 7, p. 952-957, 2012.

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 fuelled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of total Environment*, v. 327, p. 147–162, 2004.

TWIGG, M. V.; PHILLIPS, P. R. Cleaning the air we breathe – Controlling diesel particulate emissions from passenger cars. *Platinum Metals RV.*, v. 53, p. 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.

UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância). **Clear the air for children: The impact of air pollution on children**. Nova Iorque: UNICEF – Division of data, research and Policy, 2016.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Automobiles and Carbon Monoxide**. Fact Sheet OMS – 3, 1993.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust**. National Center for Assessment office of research and development, Whashington, 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). **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. Washington, DC, 2005.

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, 2008.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Air Topics**. Disponível em: <https://www.epa.gov/environmental-topics/air-topics>. Acesso em: 07 março 2018.

VARELLA, C. A. A.; SANTOS, G. S. **Noções básicas de motores diesel**. 1º 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**, v. 21, n. 4, p. 385-393, 1998

VERGNHANINI FILHO, R. Emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) na combustão industrial). **Revista IPT – Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 3, 2016.

VERHAEVEN, E.; PELKMANS, L.; GOVAERTS, L.; LAMERS, R.; THEUNISSEN, F. Results of demonstration and evaluation projects of biodiesel from rapeseed and used frying oil on light and heavy duty vehicles. **SAE Technical Paper Series**, 2005.

VERMA P.; STEVANOVIC, S.; ZARE, A.; DWIVEDI, G.; VAN CHU, T.; DAVIDSON, M.; RAINEY, T.; BROWN, R. J.; RISTOVISKI. An overview of the influence of biodiesel, alcohols, and various oxygenated additives on the particulate matter emission from diesel engines. **Energies**, v. 12, 1987, 2019.

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.

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

WANG, Z.; ZHENG, H.; LUO, Y.; DENG, X.; HERBERT, S.; XING, B. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. **Environmental Pollution**, v. 174, p. 289-296, 2013.

WORLD BANK. **The cost of air pollution: strengthening the economic case for action**. Washington-DC, The World Bank, 2016. Disponível em: <https://openknowledge.worldbank.org/bitstream/handle/10986/25013/108141.pdf?sequence=4&isAllowed=y>. Acesso em: 15 março 2018.

WU, D.; WANG, Z.; CHEN, J.; KONG, S.; FU, X.; DENG, H.; SHAO, G.; WU, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM2.5 and PM10 at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. **Atmospheric Research**, v. 149, p. 217-229, 2014.

XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and sustainable energy Reviews**, v. 15, p. 1098-1116, 2011.

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**, v. 18, p. 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**, v. 97, p. 271-285, 2014.

YARED, C.A. **Levantamento do estado da arte da emissão de poluentes atmosféricos em motores à ignição por centelha**. Trabalho de Conclusão de Curso – Pós Graduação em Motores à Combustão Orientada à Engenharia da Mobilidade. Faculdade de Tecnologia do SENAI, Curitiba, 2014.

YILMAZ, N.; VIGIL, F. M.; BENALIL, K.; DAVIS, S. M.; CALVA, A. Effect of biodiesel–butanol fuel blends on emissions and performance of a diesel engine. **Fuel**, v. 135, p. 46–50, 2014.

YILMAZ, N.; DAVIS, S.M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation in a diesel engine fueled with diesel, biodiesel and biodiesel/n-butanol blends. **Fuel**, v. 181, p. 729-740, 2016.

ZHANG, Z-H.; BALASUBRAMANIAN, R. Investigation of particulate emission characteristics of a diesel engine fueled with higher alcohols/biodiesel blends. **Applied energy**, v. 163, p 71-80, 2016.

ZHANG, Y.; LOU, D.; HU, Z.; TAN, P. Particle number, size distribution, carbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic ions of exhaust particles from diesel bus fueled with biodiesel blends. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 627-636, 2019.

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.

APÊNDICE A

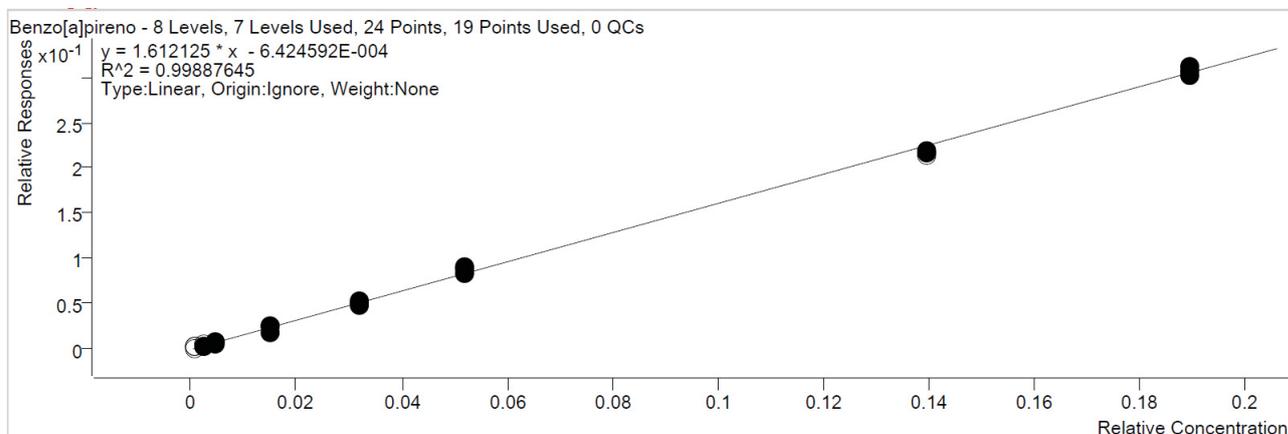
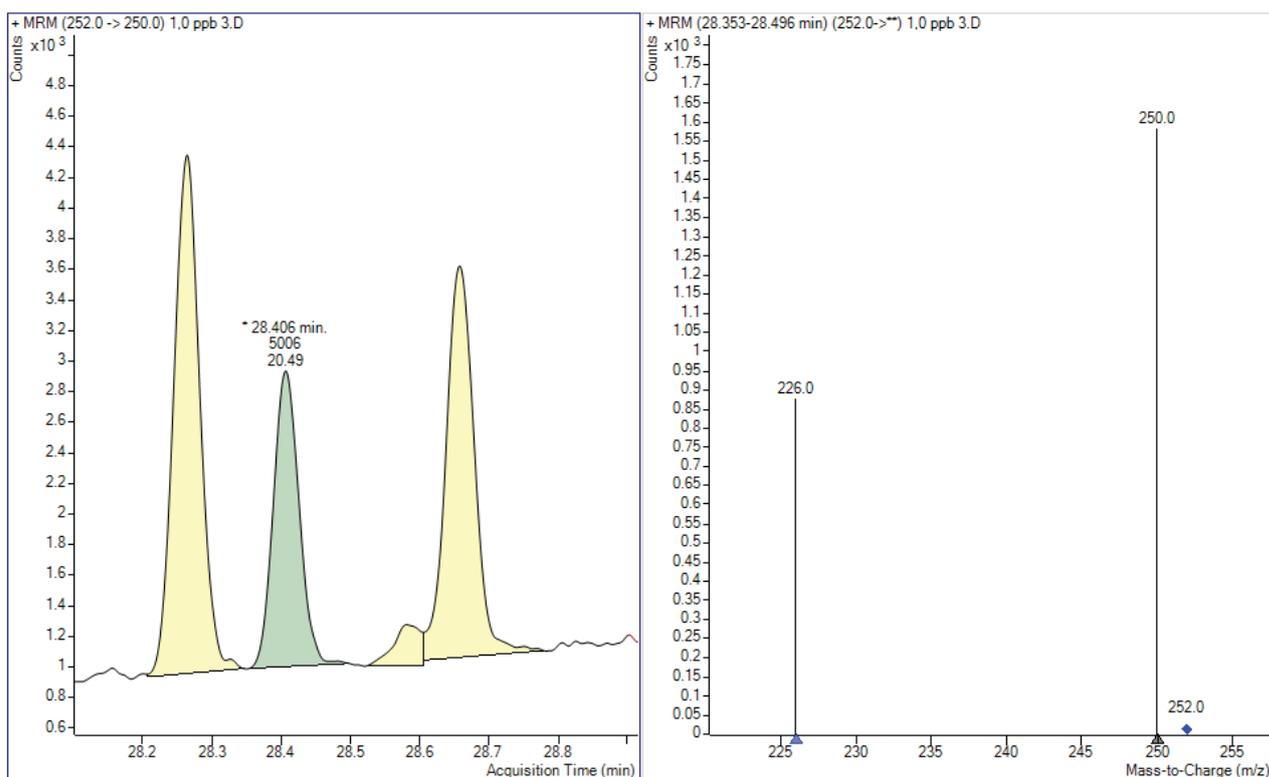
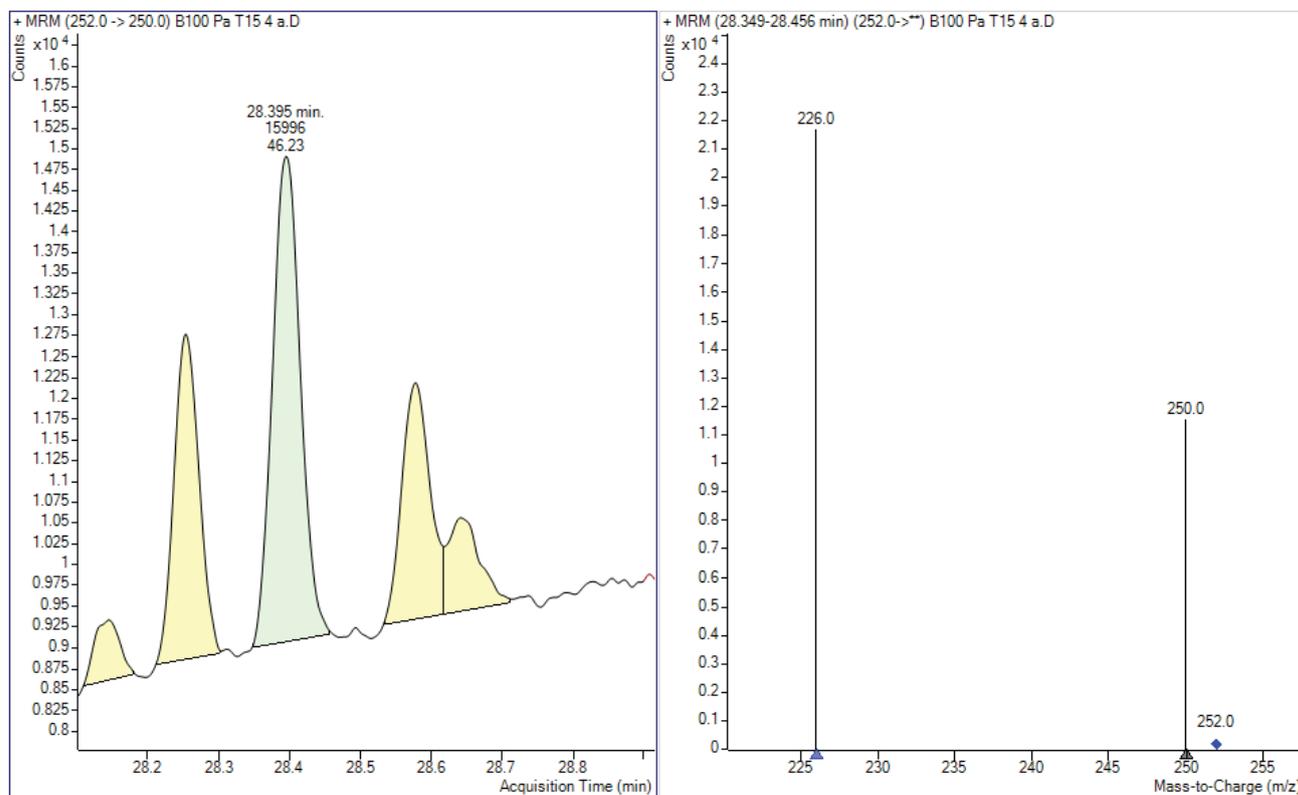
Figura A1 – Curva analítica do Benzo[a]pireno de 0,01 – 5,00 ng ml⁻¹.Figura A2 – Cromatograma e espectrograma MRM do padrão de Benzo[a]pireno (tempo de retenção de 28,395 min) de 1 ng ml⁻¹.

Figura A3 - Cromatograma e espectrograma MRM para o Benzo[a]pireno (Tempo de retenção de 28,395 min) quantificado em uma amostra de B100 Pa T15.



APÊNDICE B

Tabela B1 – Emissão de material particulado, em mg kWh⁻¹, variando as proporções de biodiesel.

B8 (n=5)	B15 (n=5)	B50 (n=5)	B75 (n=4)	B100 (n=4)
$\mu \pm U_{95}$				
10,96 ± 0,62	11,17 ± 0,25	9,22 ± 1,63	5,42 ± 0,46	5,84 ± 0,56

n - número de ensaios validados; U₉₅, μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; incerteza expandida com nível de confiança de 95%.

Tabela B2 – Emissão de material particulado, em mg kWh⁻¹, variando pressão e temperatura para o B8.

B8 Pb T30	B8 Pb T15	B8 Pa T30	B8 Pa T15
Goiânia	Curitiba	Natal	Porto Alegre
(n=4)	(n=5)	(n=4)	(n=4)
$\mu \pm U_{95}$	$\mu \pm U_{95}$	$\mu \pm U_{95}$	$\mu \pm U_{95}$
0,0120 ± 0,0002	0,0101 ± 0,0004	0,0105 ± 0,0001	0,0085 ± 0,0002

n - número de ensaios validados; U₉₅, μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; incerteza expandida com nível de confiança de 95%.

Tabela B3 – Emissão de material particulado, em mg kWh⁻¹, variando pressão e temperatura para o B100.

B100 Pb T30	B100 Pb T15	B100 Pa T30	B100 Pa T15
Goiânia	Curitiba	Natal	Porto Alegre
(n=4)	(n=5)	(n=4)	(n=4)
$\mu \pm U_{95}$	$\mu \pm U_{95}$	$\mu \pm U_{95}$	$\mu \pm U_{95}$
0,0075 ± 0,0003	0,0077 ± 0,0007	0,0073 ± 0,0003	0,0058 ± 0,0006

n - número de ensaios validados; U₉₅, μ : média dos ensaios para a mesma condição de amostragem; incerteza expandida com nível de confiança de 95%.