



Beatriz Silva Amaral

Projeto piloto:
Perfil da concentração de poluentes regulamentados e não regulamentados emitidos a partir da combustão de biocombustíveis originários de um motor de ciclo diesel

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Adriana Gioda

Coorientadora: Dra. Maria da Conceição Klaus V. Ramos

Rio de Janeiro
Setembro de 2016



Beatriz Silva Amaral

Projeto piloto: Perfil da concentração de poluentes regulamentados e não regulamentados emitidos a partir da combustão de biocombustíveis originários de um motor de ciclo diesel

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Adriana Gioda

Orientadora
Departamento de Química-PUC-Rio

Dr^a. Maria da Conceição Klaus Vanderley Ramos

Coorientadora
UFRJ

Prof^a. Celeste Yara dos Santos

UFRJ

Prof^a. Adriana Haddad Nudi

Departamento de Química-PUC-Rio

Prof^a. Flavia de Almeida Vieira

IFRJ

Prof^a. Tatiana Dillenbourg Saint´Pierre

Departamento de Química-PUC-Rio

Prof. Márcio Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico- PUC-Rio

Rio de Janeiro, 02 de setembro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e da orientadora.

Beatriz Silva Amaral

Licenciada em Química na Universidade do Grande Rio (UNIGRANRIO) 2001, e possui Mestrado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2010), com ênfase em Química Analítica.

Ficha Catalográfica

Amaral, Beatriz Silva

Projeto piloto: Perfil da concentração de poluentes regulamentados e não regulamentados emitidos a partir da combustão de biocombustíveis originários de um motor de ciclo diesel / Beatriz Silva Amaral; orientadora: Adriana Gioda; Coorientadora: Maria da Conceição Klaus Vanderley Ramos. – 2016.

175 f.: il. Color. 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2015.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Emissão veicular. 3. Biocombustíveis. 4. BTEX. 5. Material particulado. 6. HPA. I. Gioda, Adriana. II. Ramos, Maria da Conceição Klaus Vanderley. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho à minha família, Adriano meu esposo, minhas filhas, Ariane e Ana Beatriz, aos meus Pais, Constância Maria e José, doutores na escola da vida. A vocês: Meu obrigada para sempre.

Agradecimentos

Ao Deus de toda graça que cuida de mim, que me manteve firme na fé, inabalável. A Ele, toda honra e toda a glória, e à Nossa Senhora, pela sua intercessão.

À Dr^a. Adriana Gioda, agradeço pela oportunidade de mais uma vez desenvolver este trabalho. Sob sua orientação aprendi muito como fazer pesquisa.

À Coorientadora Professora Dr^a. Conceição Klaus, por toda ajuda, disponibilidade, carinho e dedicação.

Ao professor Dr. Francisco Radler de Aquino Neto e à professora Dr^a. Graciela Arbilla, que disponibilizaram os recursos dos seus laboratórios para realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Química da PUC-Rio, principalmente à Fátima, por estar sempre atenta a datas e prazos, pelo seu carinho e disponibilidade.

Ao meu amigo Vinícius Lionel. O que dizer de você e para você? Iluminado, escolhido por Deus, meu muito obrigado e todo sucesso.

À amiga Luciana Ventura, obrigada pela pessoa especial que você é. Por todo apoio e incentivo em todas as situações.

Aos amigos do IFRJ: Bruna Peçanha, Catarina Amorim, Dr. Murilo, Dr^a. Janaína e Dr^a. Flávia Vieira, por todo suporte e carinho.

À minha família, meu esposo Adriano, por suportar minha ausência, pelo seu carinho, minhas filhas Ariane e Ana, por toda ajuda. Amo vocês.

Aos professores Neide Queiroz, Lucia Souza, Hilda Toscano, Petrônio Figueira e os Doutorandos Helivaldo Diogenes e Andrea Suame, da UFPB, sem vocês seria impossível ficar neste lugar.

Aos técnicos Fábio Júnior, Soraya, Carlos, Tales, Douglas e Sara, da LADATEC-UFRJ, pelo carinho e amizade.

Aos técnicos Wellington, Rafael, Maurício e Leandro, da PUC, por toda ajuda.

Aos meus irmãos Raulino, Norma e Fabiana, por me dar muita força em todos os meus projetos, mesmo sem ter a menor ideia a que eu estava me dedicando.

Enfim, agradeço a todos que indiretamente estiveram envolvidos com esta pesquisa e facilitaram de alguma forma para obtenção desses resultados. A vocês, meu muito obrigado.

Resumo

Amaral, Beatriz Silva; Gioda, Adriana. **Projeto Piloto: perfil da concentração de poluentes regulamentados e não regulamentados emitidos a partir da combustão de biocombustíveis originários de um motor de ciclo diesel.** Rio de Janeiro, 2016. 175p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As emissões de combustíveis fósseis derivados do petróleo têm um impacto significativo no meio ambiente, nas mudanças climáticas, na poluição do ar e outros. Por isso, existe um grande interesse por fontes alternativas de energia, principalmente aquelas que podem reduzir as emissões de poluentes atmosféricos. Este trabalho teve por objetivo avaliar os perfis das concentrações de poluentes regulamentados (material particulado e CO₂) e não regulamentados (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, HPA, hidrocarbonetos alifáticos, aldeídos e metais) originados da queima de diferentes combustíveis em um motor estacionário do ciclo diesel e verificar os possíveis efeitos toxicológicos utilizando células epiteliais brônquica. Os combustíveis utilizados foram: mistura binária diesel com 5 % de biodiesel (B5), biodiesel de soja (B100), biodiesel de soja aditivado (B100 adt) e etanol aditivado. Para obter uma maior confiabilidade dos resultados realizou-se a verificação do método para a determinação de monoaromáticos e aldeídos por meio de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), respectivamente. O MP foi determinado por gravimetria, Os HPA associados ao MP foram determinados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), hidrocarbonetos alifáticos (HA) por CG-DIC e metais foram analisados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os perfis das concentrações foram avaliados considerando: o tempo de queima de combustível (15, 30 e 60 min) e, o tempo de armazenamento (7, 14 e 21 dias) a 40 ° C, para avaliar os processos oxidativos que podem ocorrer durante o armazenamento, especialmente no caso do biodiesel. A operação do motor quando ele ainda está frio, por exemplo, em 15 minutos, apresentou maior emissão de MP, benzeno e etilbenzeno para o biodiesel de soja (B100) em comparação com a mistura de diesel com 5 % de biodiesel (B5). O estudo dos perfis das concentrações

dos compostos mono aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) mostraram resultados semelhantes aos descritos na literatura, em que o combustível B5 emiti mais poluentes do que o biodiesel. No entanto, comparando alguns poluentes individualmente, as emissões de benzeno e etilbenzeno foram maiores para B100 e B100 adt. O B5 apresentou o maior perfil de concentração para a soma HPA na fase gasosa do que na forma particulada em períodos de funcionamento do motor mais longos. O tempo de armazenamento reduziu as emissões de MP em 40 % para B100, 20 % para B100 adt e 3 % para B5. Em relação à concentração de compostos aromáticos, a redução foi de aproximadamente 60 % desses poluentes para B100 e B100 adt. A menor emissão de poluentes foi durante a queima do etanol aditivado.

Palavras-chave

Emissão veicular; biocombustíveis; BTEX; material particulado; HPA.

Abstract

Amaral, Beatriz Silva; Gioda, Adriana (Advisor). **Pilot Project: Concentration profile of regulated and unregulated pollutants emitted from the combustion of biofuel originating of a diesel cycle engine.** Rio de Janeiro, 2016. 175p. DSc. Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The emissions of fossil fuels derived from oil have a significant impact on the environment, climate change, air pollution, and others. Therefore, there is great interest in alternative energy sources, especially those that can reduce emissions of air pollutants. The aim of this study was the evaluation of concentration profiles of criteria pollutants, particulate matter (PM) and CO₂ and unregulated pollutants (i.e., benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), aliphatic hydrocarbons, aldehyde and metals) originated from burning of different fuels: The evaluated fuels were the binary mixture of fossil diesel with 5 % biodiesel (B5), biodiesel soybean (B100), additivated biodiesel soybean (B100 adt) and additivated ethanol using a stationary diesel engine cycle, operating at the speed of 1800 rpm and 0 % load. For a larger reliability of results, the method validation for determination the monoaromatic and aldehydes by gas chromatography flame ionization detection (GC-FID) and high-performance liquid chromatography (HPLC), respectively. PM mass was determinate by gravimetry, PAH associated to the PM were determined by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), aliphatic hydrocarbons were determined by GC-FID, and metals were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The concentration profiles were evaluated considering: 1) burning time (15, 30, and 60 minutes) and; 2) storage time (7, 14, and 21 days) at 40 °C to evaluate the oxidative processes that occur during storage, especially for biodiesel. When it is still cold (i.e., 15 minutes), the operation of the engine showed negative effect on particulate matter (PM), benzene, and ethylbenzene emissions for B100 compared to B5. In this study, the concentration profiles of the monoaromatic, aliphatic hydrocarbons, and PAH showed similar results to those reported in the literature, where B5 fuel emits more pollutants than pure biodiesel. However, comparing some pollutants individually, the benzene and ethylbenzene emissions were higher for B100 and

B100 adt. For long engine operation periods, B5 showed the highest concentration profile for the PAH sum in the gaseous in comparison to PAH sum in the particulate phase. The storage time reduced the PM emissions in 40 % (B100), 20 % (B100 adt), and 3 % (B5). Regarding the concentration of aromatics, the reduction was circa 60 % for B100 and B100 adt. The lowest emission of pollutants was observed for additived ethanol burning.

Keywords

Vehicular emission; biofuels; BTEX; particulate matter; PHA.

Sumário

1. Introdução	21
2. Revisão bibliográfica	25
2.1. Tipos de combustíveis	25
2.1.1. Diesel	26
2.1.2. Biodiesel	28
2.1.3. Etanol	33
2.1.4. Armazenamento de Combustíveis	35
2.2. Poluição Atmosférica de Origem Veiculares	39
2.2.1. Material Particulado (MP)	40
2.2.2. Metais	45
2.2.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA	47
2.2.4 BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos)	51
2.2.5. Hidrocarbonetos alifáticos	54
2.2.6. Aldeídos	55
2.2.7. Dióxido de carbono (CO ₂)	58
3. Justificativa e importância deste estudo	60
4. Objetivos	61
4.1. Objetivo Geral	61
4.2. Objetivos Específicos	61
5. Parte Experimental	63
5.1. Sistemas de Amostragem	63
5.1.1. Motor	64
5.2. Combustíveis	65
5.3. Amostragem das emissões	67
5.4. Parâmetros físico-químicos	69
5.5. Instrumentação e Parâmetros analíticos	69
5.5.1. Espectroscopia na região do Infravermelho	69
5.5.2. Estabilidade à oxidação PetroOXY	70
5.5.3. Análise Gravimétrica	70
5.5.4. Análise dos poluentes associados ao MP	71
5.5.4.1. Metais	71
5.5.4.2. HPA	72
5.5.5. Análise dos Compostos Orgânicos Associados à Fase Gasosa	74
5.5.5.1. HPA	75
5.5.5.2. BTEX	75
5.5.5.3. Hidrocarbonetos Alifáticos	78

5.5.5.4. Aldeídos	80
5.5.6. Análise toxicológica	83
5.5.7. Análise estatística dos resultados	84
6. Discussão dos Resultados	86
6.1. Espectros de Infravermelho do Biodiesel e da Mistura Binária (B5)	86
6.2. Estabilidade Oxidativa para B100 e o B100 aditivado – PetroOXY	89
6.3. Perfis das concentrações dos poluentes	91
6.3.1. Perfil da concentração do Material Particulado	91
6.3.2. Perfil dos metais e compostos orgânicos associados ao material particulado	97
6.3.2.1. Metais	97
6.3.2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	103
6.3.3. Compostos orgânicos associados à fase gasosa	105
6.3.3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	105
6.3.3.2. BTEX	108
6.3.3.3. Hidrocarbonetos Alifáticos	117
6.3.3.4. Aldeídos	122
6.4. Ensaios Toxicológicos	126
6.4.1. Viabilidade Celular	127
6.4.2. Secreção das Citocinas	129
7. Considerações Finais	130
8. Publicações	133
9. Referências bibliográficas	138
10. Anexo I	153
10.1. Imagens suplementares	153
10.1.1. Cromatogramas	153
10.1.2. “Print screen” - planilhas de validação para determinação quantitativa dos BTEX por CG-DIC do Instituto de Química da UFRJ	156
10.1.3. Validação do método de determinação de aldeídos – gráficos de dispersão das curvas analíticas	160
11. Anexo II	161
11.1. Tabelas suplementares	161

Lista de Figuras

Figura 1 - Previsão da frota total de auto veículos durante a década de 2013 a 2023.	22
Figura 2 - Reação de síntese do biodiesel. R1, R2 e R3 representam hidrocarbonetos saturados ou insaturados de cadeias longas.	29
Figura 3 - Composição percentual de cadeias graxas de óleos vegetais e gorduras usadas para obtenção do biodiesel. Adaptada de Albuquerque, 2010.	31
Figura 4 - Concentração dos HPA majoritários encontrados na fase gasosa de um motor movido a B5 (diesel S10/biodiesel).	49
Figura 5 - Formação do acetaldeído a partir da reação de oxidação do etanol.	55
Figura 6 - Câmara de acrílico transparente de 8,0 mm utilizada para concentração das emissões durante as emissões.	64
Figura 7 - Motor acoplado ao Gerador Toyama, Modelo T6000 CXE3, 10 HP, partida manual, frequência 60 Hz, potência máxima de 5,8 KVA e potência nominal de 5,2 KVA.	65
Figura 8 - Centro de Tecnologias e Estratégicas do Nordeste (CETENE), do estado de Pernambuco. Usina experimental de Biodiesel de Caetés.	66
Figura 9 - Cassetes e filtros contendo amostras de material particulado referentes às emissões de (1) B100, (2) B100 adt, (3) B5 e (4) etanol adt.	67
Figura 10 - Cartuchos utilizados para coleta dos compostos orgânicos: (a) cartuchos de carvão ativado utilizado para amostragem dos HC e BTEX; (b) cartuchos de XAD-2 para amostragem dos HC e HPA; (c) Cartuchos impregnados com DNPH para amostragem dos aldeídos.	68
Figura 11 - Frascos de 8,0 mL contendo os extratos dos cartuchos de aldeídos impregnados com DNPH para determinação dos compostos carbonilados por CLAE.	82
Figura 12 - Espectro de absorção no infravermelho para B100.	87
Figura 13 - Espectro de absorção no infravermelho para B100 aditivado.	87
Figura 14 - Espectro de absorção no infravermelho para o B5.	88
Figura 15 - Espectros no infravermelho para amostras de óleo diesel e de ésteres metílicos de óleo de soja.	89

Figura 16 - Variação da estabilidade oxidativa das amostras de B100 e B100 aditivado analisadas por PetroOXY antes e durante o armazenamento a 40 °C e o valor de referência (6 horas) estabelecido pela ANP	90
Figura 17 - Perfil percentual de MP para B100, B100 adt e B5 no período de amostragem de 30 minutos antes (T0) e após o armazenamento (T1, T2 e T3).	94
Figura 18 - Perfil percentual de MP para B100, B100 adt e B5 no período de amostragem de 30 minutos antes (T0) e após o armazenamento (T1, T2 e T3).	100
Figura 19 - Perfil das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos metais majoritários associados ao MP dos combustíveis B100 e B100 adt.	102
Figura 20 - Perfil da concentração do somatório dos HPA associados ao MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) para os combustíveis B100, B100 adt, etanol adt e B5, considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15 e 60 minutos e os períodos de armazenamento T1, T2 e T3 e para etanol aditivado e brancos câmara, externo e do lote (n=1).	104
Figura 21 - Perfil da concentração dos HPA majoritários encontrados na fase gasosa B100, B100 adt, B5 e etanol adt considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15, 30 e 60 minutos e nos períodos de armazenamento T1, T2 e T3.	106
Figura 22 - Perfil da concentração do somatório de HPA gasosos ($\mu\text{g m}^{-3}$) para os combustíveis B100, B100 adt e B5, considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15 e 60 minutos e os períodos de armazenamento T1, T2 e T3 e para etanol aditivado e brancos câmara, externo e do lote (n=1).	107
Figura 23 - Cromatogramas do solvente (diclorometano) e da solução padrão contendo os BTEX.	109
Figura 24 - Perfil da concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) de BTEX para: (a) B100, (b) B100 adt, (c) B5. Considerando o tempo de operação do motor de 15, 30 e 60 minutos, e os períodos de armazenamento de T1, T2 e T3 amostradas por 30 minutos.	112
Figura 25 - Cromatogramas do branco da câmara (a), mistura de padrões (b), B5-T1 (c) e B100-T1 (d).	119
Figura 26 - Perfil dos hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g m}^{-3}$) emitidos pelo B5.	121
Figura 27 - Perfil das concentrações de formaldeído e acetaldeído considerando o tempo de funcionamento do motor no período de 30 e 60 minutos e o período de armazenamento T1, T2 e T3.	124
Figura 28 - Citotoxicidade de BEAS-2B dos extratos de hexano do B100 adt, B100 e B5 nas concentrações de 50 e 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ na presença e na ausência de 50 mmol L^{-1} deferoxamina (DF). Triton X (controle +) a uma concentração de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$.	128

Figura 29 - Citotoxicidade de BEAS-2B dos extratos de hexano do B100 adt, B100 e B5 nas concentrações de 50 e 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ na presença e na ausência de 50 mmol L^{-1} deferoxamina (DF). Triton X (controle +) a uma concentração de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$.	128
Figura 30 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco externo (cartucho de carvão).	153
Figura 31 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco da câmara (cartucho de carvão).	153
Figura 32 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco externo (cartucho de XAD-2).	154
Figura 33 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco câmara (cartucho de XAD-2).	154
Figura 34 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco do lote (cartucho de XAD-2).	154
Figura 35 - Análise cromatográfica de BTEX em branco da câmara (cartucho de XAD-2).	155
Figura 36 - Planilha de entrada de dados.	156
Figura 37 - Planilha de busca de valores aberrantes pelo teste de Grubs.	156
Figura 38 - Planilha de validação do benzeno.	157
Figura 39 - Planilha de validação do tolueno.	157
Figura 40 - Planilha de validação do etilbenzeno.	158
Figura 41 - Planilha de validação do o-xileno.	158
Figura 42 - Planilha de validação do m-xileno.	159
Figura 43 - Planilha de validação do p-xileno.	159
Figura 44 - Curva analítica de formaldeído com injeção de cada nível em triplicata.	160
Figura 45 - Curva analítica de acetaldeído com injeção de cada nível em triplicata.	160

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Projeção prevista para a demanda de óleo diesel até 2023.	28
Tabela 2 - Demanda estimada de biodiesel entre 2014 e 2023.	30
Tabela 3 - Demanda projetada pelo PDE 2023, para o etanol hidratado.	34
Tabela 4 - Demanda projetada pelo PDE 2023, para o etanol hidratado.	35
Tabela 5 - Principais propriedades físicas e químicas encontradas na literatura para biodiesel de soja, diesel com 5 % de biodiesel e diesel comercial.	37
Tabela 6 - Características físicas e químicas dos 16 HPAs considerados contaminantes orgânicos prioritários pela US EPA.	50
Tabela 7 - Condições operacionais utilizadas para determinação dos metais associados ao material particulado por ICP-MS.	72
Tabela 8 - Condições operacionais utilizadas para determinação dos metais associados ao material particulado por ICP-MS.	74
Tabela 9 - Condições operacionais utilizadas para determinação de BTEX por cromatografia a gás por detecção de ionização de chama (CG-DIC).	77
Tabela 10 - Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) das soluções padrão e volumes (μL) das soluções utilizadas para o preparo da curva analítica para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos.	78
Tabela 11 - Condições operacionais utilizadas para determinação de hidrocarbonetos alifáticos (HC) por cromatografia a gás por detecção de ionização de chama (CG-DIC).	79
Tabela 12 - Condições operacionais utilizadas para determinação dos compostos carbonilados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).	81
Tabela 13 - Programas de eluição utilizado para determinação dos compostos carbonilados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).	82
Tabela 14 - Concentração média e desvio padrão do MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15, 30 e 60 minutos, e as diferenças percentuais entre 15 e 30 min e entre 30 e 60 min.	92
Tabela 15 - Concentração média e desvio padrão do MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) considerando o os períodos de armazenamentos T1, T2 e T3 e as diferenças percentuais entre T1 e T2 e entre T2 e T3.	93
Tabela 16 - Resultado da ANOVA fator único para verificar diferença entre as médias dos grupos para concentração de MP para o B100 adt/30, T1, T2 e T3	96

Tabela 17 - Resultado da ANOVA fator único para verificar diferença entre as médias dos grupos para concentração de MP para o B5/30, T1, T2 e T3	96
Tabela 18 - Resultado da ANOVA fator único para verificar diferença entre as médias dos grupos para concentração de MP para o B100/30, T1, T2 e T3.	97
Tabela 19 - Parâmetros analíticos obtidos para análises de metais pela técnica de ICP-MS: R ² (coeficiente de linearidade), LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação).	98
Tabela 20 - Resultados da amostra de referência (NIST SRM 1648a) e a recuperação em relação ao valor médio.	99
Tabela 21 - Limite de detecção e quantificação (ng mL ⁻¹) dos 16 HPA considerados contaminantes orgânicos prioritários pela US-EPA.	103
Tabela 22 - Valores encontrados para o limite de detecção, limite de quantificação em µg mL ⁻¹ e o coeficiente de determinação para cada analito	109
Tabela 23 - Razões entre as concentrações de tolueno e benzeno (T/B); benzeno e etilbenzeno (B/E) e m, p-xileno e etilbenzeno para B100, B100 adt e B5 considerando o tempo de funcionamento do motor e período de armazenamento.	114
Tabela 24. Resultados dos parâmetros ANOVA fator único para B100 /30, B100-T1, B100-T2 e B100-T3 para verificar diferenças nas médias dentro dos grupos, para BTEX.	116
Tabela 25 - Resultados dos parâmetros ANOVA fator único para B100 adt/30, B100 adt-T1, B100 adt-T2 e B100 adt-T3 para verificar diferenças nas médias dentro dos grupos, para ΣBTEX.	116
Tabela 26 - Resultados dos parâmetros ANOVA fator único para B5/30, B5-T1, B5-T2 e B5-T3 para verificar diferenças nas médias dentro dos grupos, para BTEX.	117
Tabela 27 - Características analíticas de desempenho do método de determinação de compostos carbonílicos.	122
Tabela 28 - Percentuais médios de recuperação dos compostos carbonílicos obtidos dos cartuchos fortificados com a mistura padrão na concentração de 0,240 µg mL ⁻¹ .	123
Tabela 29 - Razões de formaldeído/acetaldeído encontradas neste estudo.	126
Tabela 30 - Planejamento de amostragem.	161
Tabela 31 - Concentração do MP (µg m ⁻³) dos filtros brancos (câmara, externo e controles).	162
Tabela 32 - Análise de filtros brancos por ICP-MS (mg L ⁻¹).	163
Tabela 33 - Análise de filtros brancos (câmara e externo) por ICP-MS (mg L ⁻¹).	164

Tabela 34 - Concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos metais majoritários originados das emissões dos biocombustíveis e da mistura binária (B5) associados ao MP.	165
Tabela 35 - Concentrações em mg L^{-1} dos metais majoritários dos biocombustíveis e da mistura binária (B5).	167
Tabela 36. Curva analítica de formaldeído: resposta de medições e medidas de dispersão.	167
Tabela 37 - Curva analítica de acetaldeído: resposta de medições e medidas de dispersão.	167
Tabela 38 - Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos hidrocarbonetos alifáticos na mistura binária (B5).	168
Tabela 39 - Concentrações dos brancos (filtros e cartuchos) em $\mu\text{g m}^{-3}$ para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	169
Tabela 40 - Teste t- <i>Student</i> comparando as médias dos poluentes MP, BTE e aldeídos entre B100 e B100 adt, considerando o tempo de funcionamento do motor em 15, 30 e 60 minutos e períodos de armazenamento T1, T2 e T3.	170
Tabela 41 - Teste t- <i>Student</i> comparando as médias dos poluentes MP, BTE e aldeídos entre B5 e B100, considerando o tempo de funcionamento do motor em 15, 30 e 60 minutos e períodos de armazenamento T1, T2 e T3.	172
Tabela 42 - Teste t- <i>Student</i> comparando as médias dos poluentes MP, BTE e aldeídos entre B5 e B100, considerando o tempo de funcionamento do motor em 15, 30 e 60 minutos e períodos de armazenamento T1, T2 e T3.	174

Lista de Abreviaturas

ANP	Agência Nacional de Petróleo
B100	Biodiesel de soja puro
B100 adt	Biodiesel de soja aditivado
B5	Mistura binária de diesel com 5 % de biodiesel
BHA	2,3-tertbutil-4-metil-metoxifenol
BHT	3,5-di-tertbutil-4-hidroxitolueno
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CC	Carbono carbonatado
CE	Carbono elementar
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CG-DIC	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
CG-EM	Cromatógrafo a gás com detecção por espectrometria de massa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CN	Carbono negro
CO	Carbono orgânico
COV	Compostos orgânicos voláteis
DF	Deferoxamina
DMSO	Dimetil sulfóxido
DNPH	2,4 dinitrofenilhidrazina
DP	Desvio Padrão
GEE	Gases de efeito estufa
HCT	Hidrocarbonetos totais
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

ICP MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MP	Material Particulado
NDEC	Novo Ciclo Europeu de Condução
PAN	Nitratos de peroxiacetilo
PCA	Análise dos Componentes Principais
PDE	Plano Decenal de Expansão de Energia
PG	3,4,5-Ácido trihidroxibenzóico-propil galato
PNAC	Plano Nacional para as Alterações Climáticas
SRM	Standard Reference Material (material de referência padrão)
TBHT	Tertbutilhidroquinona
UFCE	Universidade Federal do Ceará
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

“O meio ambiente é um bem coletivo, patrimônio de toda a humanidade e responsabilidade de todos. Quem possui uma parte é apenas para a administrar em benefício de todos. Se não o fizermos, carregamos na consciência o peso de negar a existência aos outros”.

Papa Francisco – Laudato Si’

1 Introdução

Ao longo da História, a energia tem sido a base do desenvolvimento das civilizações. Por isso, a demanda por energia é cada vez maior. Entretanto, o desafio é reduzir os impactos causados pelo aquecimento global e buscar fontes alternativas de energia (LÔBO *et al.*, 2009).

A maior parte da energia consumida no mundo é originada de fontes não renováveis como gás natural, carvão e petróleo (CORRÊA & ARBILLA, 2008), sendo as duas últimas muito poluidoras. Os biocombustíveis ganham espaço como alternativa à atual matriz energética mundial, por apresentarem um modelo de energia mais limpa. Porém, algumas limitações tais como, barreiras tecnológicas e econômicas, concorrem para sua menor disponibilidade.

Nos centros acadêmicos e políticos as discussões em torno da temática “fontes poluidoras” e “qualidade do ar” ganham espaço, no sentido de criar mecanismos de reversão do quadro crítico de degradação da qualidade do ar, que o desenvolvimento socioeconômico vem desenhando nas últimas décadas (GUARIEIRO *et al.*, 2008). Todavia, parece já ser um consenso mundial que medidas preventivas e corretivas deverão ser melhoradas e difundidas com mais eficiência.

A sustentabilidade, tão citada, busca conciliar preservação ambiental e desenvolvimento econômico. Pesquisadores procuram hoje uma forma sustentável de desenvolvimento, garantindo também as necessidades das gerações futuras (SILVA FILHO, 2010).

De uma forma geral, a qualidade do ar é produto da interação de um complexo conjunto de fatores dentre os quais destacam-se a magnitude das emissões originadas de fontes veiculares, que atuam direta e indiretamente na composição do ar que respiramos, comprometendo a flora, a fauna e a saúde humana (SILVA, 2007).

A indústria automobilística é indispensável para a vida moderna e conseqüentemente, o aumento exorbitante da frota de automóveis em uma sociedade em expansão é inevitável. A necessidade de mobilidade favorecerá um

crescimento da frota nos próximos anos, de acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia 2023 (PDE 2023) (Figura 1). Essa demanda exigirá um consumo enorme de combustíveis, principalmente, os derivados de petróleo. Como reflexo deste consumo, haverá um aumento dos problemas relacionados com poluição do ar, que afetará, não somente as condições climáticas, mas também a qualidade de vida da população (BARCELLOS *et al.*, 2009; BUSTILLOS, 1996).

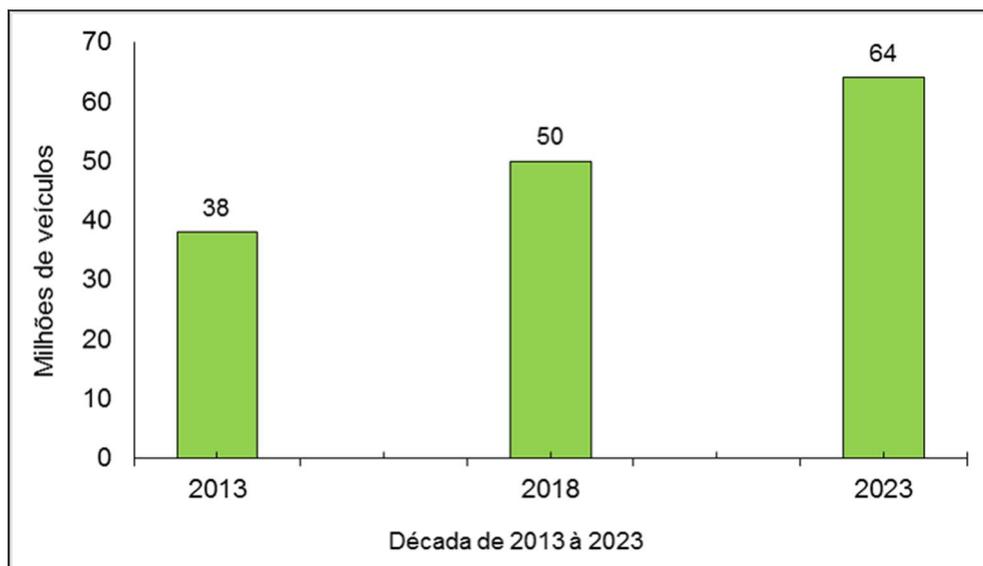


Figura 1 - Previsão da frota total de auto veículos durante a década de 2013 a 2023.
Fonte: Plano Decenal de Expansão de Energia 2023 – Ministério de Minas e Energia.

Há uma tendência mundial para redução do uso de petróleo, e com isso, cresce a procura de um combustível que seja biodegradável e renovável. Este é o novo desafio para a ciência e a tecnologia (XUE *et al.*, 2011).

O etanol e o biodiesel são os dois principais biocombustíveis utilizados no Brasil e no mundo, produzidos a partir de fontes renováveis, que contribuem para mitigar as mudanças climáticas e reduzir a poluição atmosférica.

Para estabelecer novos padrões de qualidade do ar baseados em uma matriz energética renovável, como no caso do biodiesel e etanol, é imprescindível conhecer os perfis dos gases e partículas emitidos pelos processos de combustão dos veículos a motor, bem como suas composições químicas. O conhecimento dos perfis de emissões permitirá implantar medidas de controle, caso sejam necessárias.

Este estudo se preocupou em determinar e comparar os perfis das concentrações de gases e partículas emitidos durante a queima de

biocombustíveis e mistura binária de diesel com 5 % de biodiesel (B5). Para isso, foi utilizado um motor do ciclo diesel no estado estacionário abastecido com o etanol hidratado aditivado, biodiesel de soja, biodiesel de soja aditivado e a mistura binária (B5). Para avaliar os perfis das concentrações, este estudo também considerou o tempo de queima dos combustíveis e os processos oxidativos do biodiesel e do B5. Foram determinadas as concentrações de partículas, metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), compostos orgânicos voláteis (ex., benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, BTEX) e aldeídos (formaldeído e acetaldeído). As técnicas empregadas para a quantificação foram gravimetria, cromatografia a gás por detector de ionização em chama (CG-DIC), cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (CG/EM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Este estudo faz parte do Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), que teve como objetivo o desenvolvimento e a validação de métodos para análises de amostras relevantes para o meio ambiente. Neste projeto participaram grupos de pesquisa em química analítica de programas de Pós-graduação emergentes no país: Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Universidade Federal de Rondônia (UNIR) e Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A PUC-Rio foi a coordenadora do projeto por ser a universidade de referência na área.

Este trabalho foi estruturado em 7 capítulos, apresentados resumidamente a seguir:

Capítulo 2: Conceitua os combustíveis e biocombustíveis, principais características, demanda prevista para atender o setor de transporte, fontes de obtenção dos combustíveis alternativos. Vantagem e desvantagem para o uso dos biocombustíveis. Discute o tema central abordado na pesquisa, principais fatores que influenciam nas emissões de poluentes regulamentados e não regulamentados originadas da queima destes combustíveis;

Capítulo 3: Justificativa e a importância deste estudo;

Capítulo 4: Objetivos geral e específicos pretendidos neste trabalho;

Capítulo 5: Especificações dos instrumentos e materiais utilizados no decorrer do trabalho, características do motor, amostragens, parâmetros analisados e as condições analíticas;

Capítulo 6: Apresentação dos resultados e discussões para cada poluente, avaliando os principais riscos à saúde e ao meio ambiente, comparando com estudos similares encontrados na literatura;

Capítulo 7: São apresentadas algumas ideias e considerações discutidas no decorrer do trabalho, bem como sugestões para futuras ações e estudos a serem desenvolvidos sobre o tema da emissão originada da queima de biocombustíveis e combustíveis.

2 Revisão bibliográfica

2.1. Tipos de combustíveis

Atualmente, os combustíveis mais comercializados no Brasil e no mundo são os derivados de petróleo, como o óleo diesel e a gasolina, seguidos pelos combustíveis alternativos, como o etanol, e recentemente, os biocombustíveis, como o biodiesel.

Na década de 70, foram iniciadas as pesquisas para a utilização dos combustíveis alternativos, que são aqueles que substituem eficientemente os derivados de petróleo para a frota veicular. Entre estes combustíveis alternativos estão o álcool, o gás natural pressurizado (GNP), o hidrogênio e outros (BUSTILLOS, 1996).

No Brasil, na mesma década, a Universidade Federal do Ceará (UFCE) revelou um novo biocombustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel, o biodiesel. Este biocombustível tinha como vantagem o fato de poder ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (LIMA, 2004). A introdução dos biocombustíveis aos combustíveis rodoviários iniciou-se efetivamente em 2007 após a aprovação do Plano Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC), pela Resolução Nº 104 de 23/08/2006 do Conselho de Ministros. Este foi o primeiro passo para pôr em prática as medidas que estabilizariam as emissões dos gases de efeito estufa (GEE) (TAVARES, 2011).

Em outros países, como a França, Alemanha, Áustria, Itália e Suécia, o biodiesel tem sido usado desde 1995 como aditivo ao diesel (MOTHÉ *et al.*, 2005).

O aumento do preço dos combustíveis fósseis tem suscitado cada vez mais interesse pela utilização de biocombustíveis, uma vez que, podem contribuir para a redução da emissão dos poluentes veiculares e diminuir a dependência energética externa.

2.1.1. Diesel

O diesel é um combustível fóssil derivado das diversas etapas de processamento do petróleo bruto, cuja faixa de destilação é de 220 °C a 380 °C (FERREIRA *et al.*, 2008). A essa temperatura podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve. Este combustível possui em sua composição hidrocarbonetos parafínicos, a maioria com cadeia hidrocarbônica variando entre 10 e 25 átomos de carbono, aromáticos e ainda compostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais em menor quantidade.

O diesel apresenta uma toxicidade média, cadeias carbônicas mais longas e ligações mais fracas o que facilita uma reação de combustão mais espontânea. Ele é utilizado em motores do ciclo diesel caracterizados por apresentarem combustão interna e ignição por compressão, esses motores são empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, navios e aplicações estacionárias (SANTANA *et al.*, 2007).

A queima deste combustível gera partículas que podem apresentar na sua composição traços de elementos metálicos, compostos orgânicos e inorgânicos, originados naturalmente do petróleo ou que foram incorporados na fase de processamento, armazenamento ou adicionados como aditivos. Além das partículas, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) são também emitidos (CORRÊA & ARBILLA, 2006; TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004). As partículas geradas pela queima de diesel têm sido apontadas como mutagênicas e carcinogênicas, devido à presença de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (NELSON *et al.*, 2008). O óleo diesel possui uma série de padrões de especificação, que estão diretamente relacionados com a emissão de poluentes, sendo os principais o índice de cetano, que mede a qualidade de ignição do combustível e afeta a partida e a aceleração do motor; a viscosidade, que é uma propriedade fluidodinâmica e expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade; a densidade e o teor de enxofre (ALISKE, 2010). O enxofre combina com o oxigênio formando óxidos que durante a combustão podem reagir com a água causando danos nas partes metálicas do motor. Quando a concentração de enxofre é elevada, ocasiona também aumento nas emissões de material particulado e de poluentes primários como dióxido de enxofre (SO₂) e

trióxido de enxofre (SO₃). Atualmente, nos EUA e no México a concentração é da ordem de 15 mg kg⁻¹ e no Japão o teor máximo é de 10 mg kg⁻¹ de enxofre. O Brasil estabeleceu o teor de enxofre no diesel, em todo território nacional, através da Resolução Nº 50 de 23/12/2013 da Agência Nacional de Petróleo (ANP). Esta resolução classifica e especifica o óleo diesel de uso rodoviário em:

- I - Óleo diesel A: combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias primas, petroquímicas e nos formuladores, ou autorizado nos termos do destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;
- II - Óleo diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Em relação ao teor máximo de enxofre a ANP estabeleceu que os óleos diesel A e B deverão apresentar as seguintes nomenclaturas:

- i - Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre máximo de 10 mg kg⁻¹;
- ii - Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre máximo de 500 mg kg⁻¹;

O artigo 4º desta Resolução estabelece que: “É obrigatória a comercialização dos óleos diesel A e B com teor de enxofre de até 500 mg kg⁻¹ em todo território nacional”.

O artigo 7º estabelece que: “O óleo diesel B, de uso rodoviário, comercializado no país deverá conter biodiesel em percentual determinado pela legislação vigente”.

O artigo 12 da ANP estabelece que: “O óleo diesel S500 deverá conter corante vermelho”.

Também foi previsto pela ANP que a partir de janeiro 2012 entraria em vigor o uso do diesel S50, e em janeiro de 2013 entraria no mercado o diesel S10, substituindo o S50. E que a partir de 1º de janeiro de 2014, todo diesel S1800 para uso rodoviário deveria ser substituído pelo S500 (RANZAN, 2014).

O setor de transporte é o maior responsável pela projeção da demanda de óleo diesel prevista pelo Plano Decenal de Expansão Energética (EPE 2023), que será de aproximadamente 78 bilhões de litros em 2023 como mostra a Tabela 1. Esta demanda atende a uma frota veicular pequena e restrita (máquinas agrícolas,

caminhões e ônibus), porém as emissões causadas são de enorme proporção. Por isso várias pesquisas têm sido realizadas para avaliar as emissões originadas da queima do diesel e misturas binárias, principalmente para os poluentes regulamentados, porque para os poluentes não regulamentados as informações ainda são bastante limitadas (TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004; CORRÊA & ARBILLA, 2006; FERREIRA *et al.*, 2008; KARAVALAKIS *et al.*, 2010).

Tabela 1 - Projeção prevista para a demanda de óleo diesel até 2023.

Ano	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Centro-Oeste	Brasil
2014	6.130	8.720	10.318	23.838	7.674	56.679
2018	7.085	10.459	12.014	27.146	8.995	65.699
2023	8.710	12.744	14.667	30.521	11.086	77.727
Período	Variação no Período (milhões de litros)					
2013-2023	2.241	4.362	4.738	7.794	3.716	22.851
Período	Variação no Período (% a.a.)					
2013-2018	1,8	4,5	3,9	3,6	4,1	3,7
2018-2023	4,2	4,0	4,1	2,4	4,3	3,4
2013-2023	3,0	4,3	4,0	3,0	4,2	3,5

Fonte: Plano Decenal de Expansão Energética (EPE 2023).

2.1.2. Biodiesel

De acordo com a Resolução Nº 7 de 19/03/2008 da ANP, o biodiesel é definido como “um combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”. O principal processo de obtenção é a transesterificação que consiste na reação dos triglicerídeos, presentes em óleos e gorduras, com um álcool (metanol, etanol etc.) na presença de um catalisador ácido ou básico (Figura 2) (FERREIRA *et al.*, 2008).

A qualidade do biodiesel obedece às normas de padronização brasileiras e europeias que asseguram o uso desse combustível em motores de combustão de ignição por compressão. No Brasil, a Resolução Nº 42 de 21/11/2004 da ANP especifica que a designação B100 se refere ao biodiesel puro. Quando se tratar de misturas usa-se a denominação BXX, onde XX indica a porcentagem em volume de biodiesel na mistura (CID, 2008).

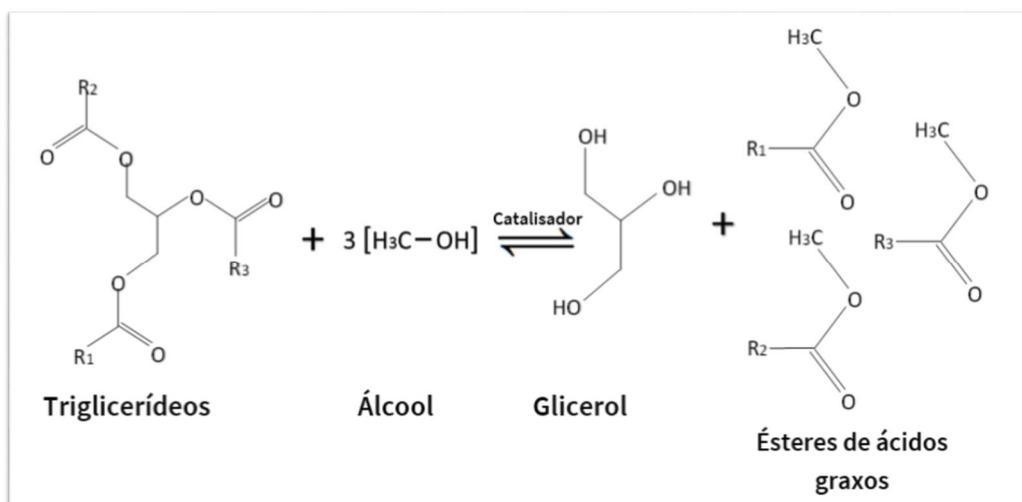


Figura 2 - Reação de síntese do biodiesel. R1, R2 e R3 representam hidrocarbonetos saturados ou insaturados de cadeias longas.

Desde 2004 a adição de biodiesel ao diesel fóssil vem aumentando no Brasil. Inicialmente, o uso obrigatório em todo o território nacional foi de 2 %. Em junho de 2008 foi autorizado o aumento para 3 %; em julho de 2009 entrou em vigor a adição de 4 % e a partir de 2010 adição de 5 % e, finalmente, para 6 % em junho e para 7 % em novembro de 2014. Este aumento gradativo se deve aos benefícios ambientais, sustentáveis e sociais ocasionados na matriz produtora e no ciclo de vida do biocombustível (MACHADO, 2012; SILVA, 2016).

Os maiores produtores de biodiesel no mundo em 2013 foram os Estados Unidos, Alemanha e o Brasil, respectivamente. A nova alteração de B5 para B7 colocou o Brasil como 2º maior produtor do mundo em 2015 porque o volume de biodiesel a ser produzido foi 40 % maior que o necessário para suprir o mercado com o B5. O Brasil também está entre os maiores consumidores, ficando em 2º lugar. As usinas seguem pressionando pelo aumento da mistura e exaltam as externalidades positivas. No entanto, o governo considera que é preciso avaliar melhor o que já foi feito e qual o impacto que o aumento da mistura terá no preço do diesel, da soja, do transporte público e se haverá matéria prima para o B10 ou para o B20 (DIAS *et al.*, 2013).

A produção de biocombustíveis no Brasil é muito rentável, pois apresenta geografia favorável, situa-se em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica a chuvas regulares, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável (QUINTELLA *et al.*, 2009). A demanda de biodiesel projetada no PDE 2023, corresponde basicamente à adição obrigatória no óleo diesel (Tabela 2).

Estima-se que a demanda nacional de biodiesel aumente de cerca de 3,4 bilhões de litros para 6,0 bilhões de litros nos próximos dez anos.

Tabela 2 - Demanda estimada de biodiesel entre 2014 e 2023.

Ano	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Centro-Oeste	Brasil
	Milhões de litros					
2014	456	513	381	1.397	610	3.357
2018	698	803	569	2.069	924	5.063
2023	860	979	694	2.326	1.129	5.987
Período	Variação no Período (% a.a)					
2013-2018	12,0	12,6	9,4	11,5	11,7	11,5
2018-2023	4,3	4,0	4,0	2,4	4,1	3,4
2013-2023	8,1	8,2	6,7	6,8	7,8	7,4

Fonte: Plano Decenal de Expansão Energética (EPE 2023).

O uso de biodiesel apresenta algumas vantagens relevantes, tais como: a) a ausência de enxofre, originando uma combustão sem a formação de óxidos (SO_x), diminuindo desta forma a incidência de chuvas ácidas; b) poder elevado de autoignição e combustão, por apresentar número de cetano elevado (superior a 50), fato que pode favorecer na partida a frio e c) possui maior teor de oxigênio, favorecendo uma combustão mais completa (CANDEIA, 2008). A influência do teor de oxigênio pode ser observada através da reação de combustão do diesel e do biodiesel de soja. No caso do diesel, cuja fórmula molecular geral é $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, para cada kg de diesel que reage formam-se 3,1 kg de CO_2 , sendo a razão combustível/ar de 1:14,9 para a combustão completa. No caso biodiesel de soja cuja fórmula molecular geral é $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, a razão combustível/ar é de 1:12,5 originando, por sua vez, 2,8 kg de CO_2 (STRINGER *et al.*, 2008). Assim sendo, a incorporação de biodiesel ao diesel convencional melhora as propriedades do combustível, como o número de cetano e o teor em oxigênio, contribuindo para uma melhoria significativa na combustão e reduzindo as emissões de poluentes (TAVARES, 2011). Outra importante vantagem é a redução das emissões reguladas, tais como CO, material particulado, ozônio (O_3) e hidrocarbonetos totais (HCT). A adição do biodiesel ao diesel tem efeito sinérgico de biodegradação por cometabolismo. Assim, a produção do biodiesel melhora o fechamento do ciclo do carbono, porque o cultivo da oleaginosa, intensifica o sequestro de CO_2 da atmosfera, impactando favoravelmente nas mudanças climáticas do mundo,

compensando deste modo à liberação do CO₂ durante sua queima (QUINTELLA *et al.*, 2009).

O biodiesel apresenta como desvantagens, menor poder calorífico, viscosidade e densidade elevadas, fatores que podem dificultar a partida fria, formação de cristais, que podem comprometer o bom funcionamento do motor, e presença de ácidos graxos insaturados, que favorecem o desenvolvimento de rancidez oxidativa, diminuindo a qualidade do biodiesel durante o armazenamento (FERRARI & SOUZA, 2009). A presença de ácidos graxos insaturados provém das características químicas de algumas oleaginosas, como por exemplo, a soja que apresenta um alto grau de insaturação, sendo incorporado ao biodiesel durante o processo de obtenção. Na reação convencional de transesterificação, via catálise básica homogênea, a natureza das cadeias graxas permanece praticamente inalterada em relação à matéria prima. Desse modo, a variabilidade na composição do biodiesel segue a de seus óleos e gorduras de origem (SINGH & SINGH, 2010).

Em relação às características químicas, a composição percentual das cadeias graxas é o parâmetro de maior interesse. Apesar da sua diversidade natural, podemos simplificar classificando-as em saturadas, monoinsaturadas e poli-insaturadas, como mostrado na Figura 3, sendo que a soja apresenta aproximadamente 60 % de cadeias graxas de óleos vegetais e gorduras poli-insaturadas (ALBUQUERQUE, 2010; SILVA FILHO, 2010).

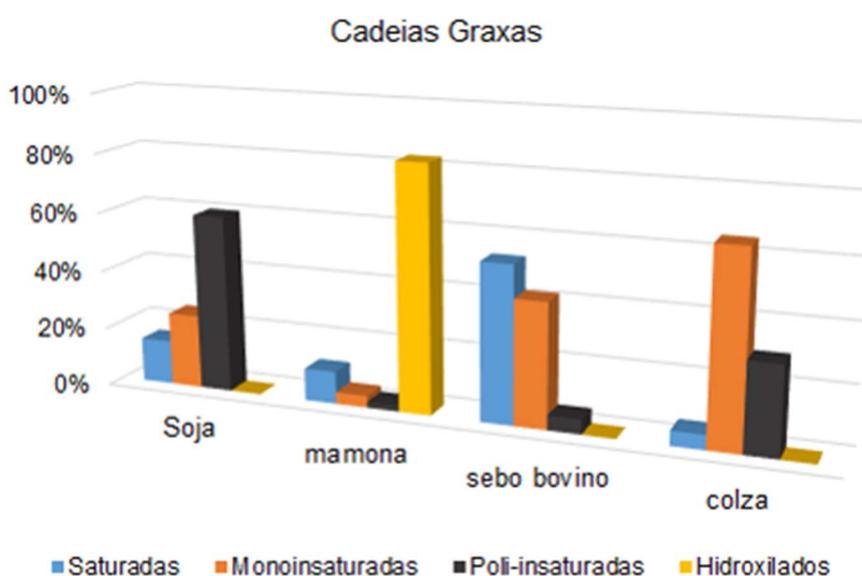


Figura 3 - Composição percentual de cadeias graxas de óleos vegetais e gorduras usadas para obtenção do biodiesel. Adaptada de Albuquerque, 2010.

A presença de duplas ligações na cadeia do biocombustível diminui a energia necessária para cisão das ligações (C – H) na posição alílica, contribuindo para sua autoxidação (TEIXEIRA, 2010). Essas reações ocorrem em contato com o ar atmosférico, sendo aceleradas em presença de alguns agentes oxidantes, como íons metálicos, luz e temperaturas elevadas. Como resultado poderá haver a formação de polímeros e produtos de corrosão (hidroperóxidos, aldeídos e cetonas), diminuindo o seu desempenho e tempo de vida útil (ALBUQUERQUE, 2010). A fim de impedir ou minimizar a oxidação e a formação desses compostos, os biocombustíveis são aditivados com antioxidantes naturais ou sintéticos. Estes aditivos reduzem significativamente a oxidação do biodiesel, pelo fato de reagirem com os radicais livres, formando compostos estáveis que não contribuem para a reação de oxidação (RAMALHO & JORGE, 2006). Os antioxidantes mais utilizados para o aumento da estabilidade do biodiesel são aqueles que apresentam em sua estrutura aminas aromáticas (ex.: p-fenileno-diaminas) e fenóis (ex.: 3,5-di-tertbutil-4-hidroxitolueno (BHT), 2,3-tertbutil-4-metil-metoxifenol (BHA), 3,4,5-ácido trihidroxibenzóico-propil galato (PG) e tertbutil-hidroquinona (TBHQ) (RAMALHO; JORGE, 2006). Mesmo com o uso dos antioxidantes durante o processo de produção do biodiesel, estes continuam susceptíveis a oxidação em decorrência de longos períodos de armazenamento. Por isso métodos têm sido aplicados para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Os métodos mais utilizados e aceitos pela ANP para a determinação dessa estabilidade são Rancimat e o PetroOXY (MELO, 2009).

Nesses métodos uma amostra do biodiesel é mantida em um vaso de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar. Neste momento começam a se formar os peróxidos, principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Depois, são formados compostos orgânicos voláteis de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde é então detectado o aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução (PI), onde o valor mínimo aceitável é de 6 horas para o B100 (LÔBO *et al.*, 2009).

A introdução gradual do biodiesel na matriz energética brasileira vem criando um cenário que possibilita proporcionar um melhor controle nas emissões. O uso do B100 se torna interessante em rotações mais elevadas, onde os parâmetros de desempenho de um motor de ciclo diesel chegariam a valores próximos aos obtidos pelo óleo diesel puro (CASTELLANELLI *et al.*, 2008).

Cada vez mais o preço da gasolina, diesel e derivados de petróleo tendem a subir. A cada ano o consumo aumenta e as reservas diminuem. Além do problema físico, há o problema político: a cada ameaça de guerra ou crise internacional, o preço do barril de petróleo dispara. Vários estudos estão sendo realizados para comparar as emissões regulamentadas e não regulamentadas com uso do biodiesel (B100) em motores veiculares (DI *et al.*, 2009; XUE *et al.*, 2011; ROUNCE *et al.*, 2012).

2.1.3. Etanol

Etanol é um combustível de fonte renovável, produzido principalmente da cana de açúcar, sendo o Brasil o pioneiro no seu uso. Atualmente, este combustível hidratado é usado diretamente no abastecimento de veículos automotores leves do ciclo Otto. O etanol possui propriedades físico-químicas que o difere da gasolina, como o calor de combustão mais baixo, calor de vaporização mais alto, ponto de ebulição único e uma razão estequiométrica ar/combustível diferente (VIANNA *et al.*, 2008). Já é uma alternativa no setor de transporte viável, apresenta uma grande vantagem de não ser tóxico, é considerado um combustível biodegradável, por ser originado de fontes renováveis (GUARIEIRO *et al.*, 2011), de fácil armazenamento e transporte e possui uma infraestrutura para produção e distribuição em todo território nacional.

A queima deste combustível é mais completa por apresentar fórmula molecular simples, e por isso emite menos poluentes do que a gasolina, biodiesel e o diesel. O álcool apresenta uma tolerância à combustão com excesso de ar, emitindo, desta forma, menor concentração de CO e de material particulado (TEIXEIRA *et al.*, 2008). A desvantagem do uso desse combustível são os produtos de oxidação emitidos durante a sua combustão, tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos que têm um papel importante nos processos de foto-oxidação na atmosfera, fato associado à presença de oxigênio. Esses COVs quando na presença de NOx, são responsáveis por uma série de reações fotoquímicas atmosféricas, que têm como uma das consequências, a baixa visibilidade atmosférica, fenômeno conhecido como smog fotoquímico. A ausência de catalisadores, ou a utilização de catalisadores ineficientes em veículos movidos a etanol ou misturas gasolina/álcool, leva a um aumento nos níveis das emissões

destes poluentes, por isso o impacto do uso de etanol também deve ser avaliado (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Santos *et al.* (2012) relataram que a produção do etanol a partir da cana de açúcar é o único combustível com índice de emissões baixo, com capacidade de atender à crescente demanda por energia renovável. Relataram ainda que as emissões gasosas com a queima do etanol são 60 % menores quando comparadas com a queima da gasolina. Além disso, o consumo de CO₂ no processo de crescimento da matéria-prima deve compensar a sua emissão durante a queima em motores veiculares.

O etanol no Brasil é usado intensivamente na frota de veículos leves, seja na forma de etanol hidratado, com 95 °GL, ou como etanol anidro, sem a necessidade de uma nova regulação dos motores. Porém, o uso do etanol em motores do ciclo diesel ainda não é uma realidade, isto porque a aplicação direta do etanol exige mudanças na constituição do motor para melhorar a ignição, diferentemente do biodiesel, que pode ser usado puro ou como aditivo devido suas características físicas e químicas serem semelhantes ao diesel fóssil (GUARIEIRO *et al.*, 2011).

O etanol hidratado teve sua demanda projetada pelo comportamento de oferta interna, o qual determina a preferência de abastecimento dos usuários de veículo *flex fuel*. De acordo com o PDE 2023, estima-se um crescimento de 7,6 % ao ano desta demanda, sendo que seu volume em 2023 deverá atingir 28,8 milhões de litros (Tabela 3).

Tabela 3 - Demanda projetada pelo PDE 2023, para o etanol hidratado.

Ano	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Centro-Oeste	Brasil
	Milhões de litros					
2014	168	816	1.239	8.404	1.793	12.420
2018	280	1.372	1.660	13.941	3.042	20.296
2023	441	2.105	2.158	19.671	4.433	28.807
Período	Variação no Período (milhões de litros)					
2013-2023	251	1.190	691	10.316	2.449	14.898
Período	Variação no Período (% a.a)					
2013-2018	8,1	8,5	2,5	8,3	8,9	7,9
2018-2023	9,5	8,9	5,4	7,1	7,8	7,3
2013-2023	8,8	8,7	3,9	7,7	8,4	7,6

Fonte: Plano Decenal de Expansão Energética (EPE 2023).

Em 2014, o consumo no Brasil de etanol anidro foi de 12 milhões de litros, considerando-se o teor obrigatório de 25 % adicionado à gasolina. Estima-se que, para o restante do período decenal, o teor de anidro na gasolina seja mantido em 5 %. Deste modo, em 2023, a demanda de etanol anidro atingirá o valor de 14 milhões de litros, como mostram os dados da Tabela 4.

Tabela 4 - Demanda projetada pelo PDE 2023, para o etanol hidratado.

Ano	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Centro-Oeste	Brasil
	Milhões de litros					
2014	750	2.217	2.335	5.051	1.093	11.446
2018	975	2.823	2.810	4.937	1.185	12.730
2023	1.188	3.386	3.124	5.014	1.288	14.000
Período	Variação no Período (milhões de litros)					
2013-2023	569	1.551	1.160	630	373	4.283
Período	Variação no Período (% a.a)					
2013-2018	9,5	9,0	7,4	2,4	5,3	5,6
2018-2023	4,0	3,7	2,1	0,3	1,7	1,9
2013-2023	6,7	6,3	4,8	1,4	3,5	3,7

Fonte: Plano Decenal de Expansão Energética (EPE 2023).

2.1.4. Armazenamento de Combustíveis

O período de armazenamento é um dos fatores limitantes para manter a qualidade de qualquer combustível, o tempo percorrido desde a sua produção até o consumidor final pode promover a degradação dos combustíveis. O combustível diesel é considerado quimicamente mais estável do que o biodiesel e suas misturas, sendo estes mais susceptíveis à degradação durante armazenamentos prolongados (DODOS *et al.*, 2012). No entanto, mesmo o diesel sendo favorecido por suas características estáveis, o seu manuseio e armazenamento requerem cuidados. Compostos que fazem parte da fração leve, cujas temperaturas de ebulição são menores, apresentam riscos de inflamabilidade, e os que fazem parte da fração mais pesada apresentam dificuldades na volatilização, podendo contribuir para emissões de poluentes resultantes da combustão incompleta (IÇINGÜR & ALTIPARMAK, 2003).

A reação de degradação do diesel é complexa e envolve espécies precursoras que são hidrocarbonetos com heteroátomos de enxofre ou nitrogênio (TOTTEN *et al.*, 2003).

Para o biodiesel, as alterações durante o armazenamento são acentuadas pelas reações de auto oxidação dos ésteres insaturados, por estes serem mais reativos com o oxigênio do ar. Os produtos formados são instáveis e se decompõem em compostos de elevada massa molecular que podem promover o aumento da viscosidade e densidade (LEUNG *et al.*, 2006).

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada às mudanças das propriedades físicas, sendo a condição de armazenamento um dos principais fatores que influenciam na estabilidade (JAIN & SHARMA, 2010). Alguns autores consideram que propriedades, como densidade, índice de acidez, viscosidade e a estabilidade oxidativa, deveriam ser monitoradas durante o armazenamento, pois podem ser bons indicativos para avaliar a perda de qualidade dos combustíveis (JAIN & SHARMA, 2010; KNOTHE, 2007). Portanto, a necessidade de minimizar a exposição do biodiesel ao ar e a temperaturas elevadas é recomendada a toda extensão do ciclo de vida deste biocombustível. Essas propriedades podem ser influenciadas tanto pela origem da oleaginosa, quanto pelo período de armazenamento.

A baixa viscosidade pode causar vazamento no sistema de combustível e a alta viscosidade provoca mau fluxo de combustível na câmara de combustão do motor durante curso de admissão e leva muito tempo para se misturar com o ar (ASHRAFUL *et al.*, 2014). Este cenário resulta em um retardo na combustão, e ainda pode causar depósitos de resíduos no motor devido à combustão incompleta. Um combustível com menor densidade e viscosidade irá melhorar a eficiência da atomização e formação da mistura de ar/combustível, logo a mudança de densidade do combustível poderá afetar a potência de saída do motor, devido à diferente massa de combustível injetado. A alta densidade pode provocar um aumento nas emissões de MP e de NO_x em motores a diesel (WAN GHAZALI *et al.*, 2015).

O poder calorífico do biodiesel é menor do que o de diesel de petróleo, um estudo relatou que a taxa de consumo do biodiesel de soja e biodiesel de gordura animal foi 7 % maior comparada ao diesel de petróleo (ZHANG *et al.*, 2011).

Qualquer variação nas propriedades dos combustíveis pode levar a perfis de emissão muito diferentes dos obtidos em veículos com uso do combustível diesel padrão. O sistema de injeção age como se estivesse trabalhando com diesel, mas na verdade está injetando um combustível com características diferentes, isto

pode ser observado na Tabela 5, que mostra as propriedades físicas e químicas para o biodiesel de soja, mistura binária B5 e diesel puro.

Tabela 5 - Principais propriedades físicas e químicas encontradas na literatura para biodiesel de soja, diesel com 5 % de biodiesel e diesel comercial.

Propriedades	Biodiesel de soja	B5	Diesel puro
Densidade a 20 °C (kg m ⁻³)	882	841,3	838,5
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² s ⁻¹)	4,32	3,53	3,5
Número de cetano	57,8	50,7	45,7
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,8	0,61	0,53
Teor de enxofre (%m/m)	0	0,111	0,134
Poder calorífico superior (MJ/kg)	42,61	48,54	50,99

Fonte: Souza *et al.*, 2009

Moser (2011) estudou a influência de um longo armazenamento nas propriedades do biodiesel de colza, palma, soja e girassol. Os resultados mostraram que a acidez e a viscosidade aumentaram e a estabilidade oxidativa teve redução significativa.

As principais propriedades de qualidade para os biocombustíveis foram reportadas no trabalho de Karavalakis *et al.* (2010). A densidade do biodiesel de soja, palma e biodiesel oxidado, envelhecido durante o armazenamento a longo prazo, foram de 0,885 g cm⁻³, 0,887 g cm⁻³ e 0,882 g cm⁻³. A viscosidade foi de 4,20 mm² s⁻¹, 3,74 mm² s⁻¹ e de 4,64 mm² s⁻¹ e em relação à estabilidade oxidativa os resultados apresentados foram de 6,3 horas, 9,6 horas e 0 horas, respectivamente.

Os processos oxidativos para o biodiesel de soja metílico e etílico antes e durante o armazenamento foram monitorados. Os resultados do PI antes do armazenamento foram de 3,88 e 3,58 horas respectivamente. No final de 12 meses o PI foi menor que 1 hora para ambos (VALE, 2011).

A estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sem antioxidantes e com os antioxidantes TBHQ e BHA foi avaliada no estudo realizado por Machado (2010). O valor de PI foi de 2 horas para o biodiesel sem antioxidante e 3 horas para o biocombustível com 500 ppm de antioxidante. Porém, quando a concentração dos antioxidantes foi de 1000 ppm o valor do PI foi de 7 horas para TBHQ e 4 horas

para de BHA, corroborando que o tipo de antioxidante e a concentração podem influenciar no valor do PI.

Melo (2009) avaliou o índice de acidez e a estabilidade oxidativa dos biodieseis de soja e mamona durante o armazenamento por 30 e 60 dias. Os resultados mostraram que os índices de acidez variaram de 0,28 mg KOH g⁻¹ a 0,57 mg KOH g⁻¹ de biodiesel de soja e 0,42 KOH g⁻¹ a 0,56 KOH g⁻¹ para o de mamona no período de 60 dias de armazenamento. A estabilidade oxidativa foi de 0,69 a 0,60 hora para o biodiesel de soja e de 6,70 a 2,19 horas para o de mamona. O autor atribui à baixa estabilidade do biodiesel de soja a presença do ácido linoleico na sua composição.

Apesar das vantagens citadas com o uso do biodiesel, a sua natureza química o torna mais sensível à oxidação do que o diesel de petróleo quando armazenado por longo tempo. A estabilidade à oxidação, um parâmetro que descreve a degradação do biodiesel, é de grande importância no contexto de possíveis problemas com peças do motor (VALE, 2011).

Vários estudos têm mostrado o impacto do biodiesel nas emissões de escape; no entanto, muito pouca informação está disponível até o momento para caracterizar as emissões de poluentes regulamentados e não regulamentados de misturas de diesel/biodiesel oxidados (KARAVALAKIS *et al.*, 2011; MCCORMICK *et al.*, 2010; MONYEM & VAN GERPEN, 2001).

Um dos primeiros estudos foi realizado por Monyem e Van Gerpen (2001) para avaliar as alterações químicas dos biocombustíveis oxidados, não oxidados e misturas binárias no desempenho do motor e nas emissões. O motor foi utilizado em estado estacionário com velocidade constante de 1400 rpm na carga de 20 % e 100 %. O desempenho do motor com o biodiesel puro e suas misturas foi semelhante ao do combustível diesel com a mesma eficiência térmica, mas com maior consumo para o biocombustível. Em relação às emissões de CO, os resultados mostraram que o motor emitiu mais em menor carga. No entanto o biodiesel oxidado emitiu 26 % menos CO comparado com biodiesel não oxidado e 55 % menos quando comparado ao diesel. Os hidrocarbonetos (HC) tiveram comportamento similar, apresentando maior emissão para menor carga, e o biodiesel oxidado reduziu as de HC em 21 % em comparação com o biodiesel não oxidado.

Mccormick *et al.* (2010) estudaram o armazenamento de biodiesel com e sem antioxidante, misturas binárias e diesel puro com teor de aromáticos variando

de 8,2 % a 36,2 % por 12 semanas a 43 °C. As amostras de biodiesel sem antioxidantes sintéticos oxidaram imediatamente durante o armazenamento. Amostras de biodiesel com antioxidantes degradaram em 4 semanas. Já as misturas binárias B5 apresentaram teor de peróxido significativo, indicando ocorrência de degradação. Todas as amostras diesel foram estáveis por 8 semanas, com exceção da amostra com menor teor de aromáticos que apresentou degradação em 12 semanas. O teor de aromático foi considerado como um parâmetro importante para este estudo, porque os combustíveis com maior teor de aromático podem prontamente solvatar moléculas de biodiesel oxidado, que ao contrário iriam precipitar como depósitos de combustíveis com baixo teor de aromático.

No trabalho de Karavalakis *et al.* (2011) foram observados aumentos acentuados nas emissões de HPA com a aplicação de biodiesel. Estes aumentos eram particularmente notáveis com a utilização das misturas oxidadas, um fenômeno que está relacionado com o tipo e a qualidade deste combustível.

2.2. Poluição Atmosférica de Origem Veiculares

Define-se poluente atmosférico “qualquer forma de energia ou matéria com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, causando danos aos materiais, à flora e a fauna, prejuízos à segurança, ao uso e ao gozo das propriedades de atividades normais da comunidade” (CONAMA, 1990).

Diversos compostos ou partículas modificam a composição natural da atmosfera. Para distinguir quantitativamente e qualitativamente esses compostos, é necessário considerar algumas características, tais como fonte, origem, tempo de residência, tamanho e composição. Entende-se por fontes qualquer processo natural ou antropogênico que possa emitir ou liberar poluentes para a atmosfera. Classificam-se em:

- Fontes estacionárias – Subdividida em dois grupos: Processos não industriais, representados pelos poluentes emitidos de hospitais, padarias, hotéis e queimadas, e processos industriais de características significativas.

- Fontes móveis – Representadas pelos meios de transportes aéreos, marítimos e terrestres.

As emissões veiculares podem ser classificadas em dois tipos: os que não causam danos à saúde, ou seja, CO₂, N₂, H₂O e O₂ e os que causam danos à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada (CO, SO_x, NO_x, O₃, material particulado e hidrocarbonetos totais), e aqueles que ainda não estão sob regulamentação, tais como: BTEX, HPA e aldeídos (KARAVLAKIS *et al.*, 2009; SADIKTSIS *et al.*, 2014).

Vários fatores são relevantes para o estudo das emissões de origem veiculares para cada tipo de poluente, dentre estes pode-se citar: tipo de veículo, combustível, tecnologia do motor e suas modificações, manutenção e o tipo de percurso. Se o motor não é ajustado periodicamente, as emissões aumentam, assim como o consumo de combustível (CORRÊA & ARBILLA, 2006).

No entanto, outros fatores devem ser considerados para o estudo das emissões originadas de motores movidos a biocombustíveis, como a origem da matéria prima, as propriedades físicas e químicas, tais como: viscosidade, densidade, poder calorífico, conteúdo de oxigênio, a auto oxidação etc. Essas propriedades podem influenciar na eficiência do motor e no perfil das emissões dos poluentes.

Sendo assim, esse trabalho visa colaborar com uma comparação nos perfis das concentrações dos poluentes regulamentados como material particulado e não regulamentados (BTEX, HPA, metais, hidrocarbonetos alifáticos e aldeídos) originados por um motor do ciclo diesel utilizado do modo estacionário movido com bicomcombustíveis e diesel comercial. Uma revisão da literatura sobre estes poluentes associados a emissões veiculares será abordada a seguir.

2.2.1. Material Particulado (MP)

Material particulado (MP) ou aerossóis são os termos utilizados para designar as partículas sólidas ou gotículas suspensas no ar, com dimensões menores que 100 µm, originadas de processos industriais, incineradores e veículos, etc. (ALVES, 2005).

O MP primário é originado de processos mecânicos, como ressuspensão de poeiras pelo vento. Estas partículas se depositam facilmente na superfície

(QUEIROZ *et al.*, 2007; WILSON & SUH, 1997). O MP secundário é obtido por reações químicas dos poluentes primários com os componentes naturais da atmosfera ou por mecanismo de nucleação e condensação de vapores quentes, seguido de coagulação e aglomeração. Também é formado a partir de reações químicas entre gases (processos de conversão gás partícula), como por exemplo, sulfatos formados a partir do SO₂, nitratos, metais em níveis de traços e material carbonáceo (SEINFELD, 1989; SEINFELD *et al.*, 2016).

O tamanho do material particulado (diâmetro aerodinâmico, Da) é outro aspecto relevante, pois ele influencia no tempo de residência no ar, nas propriedades ópticas (espalhamento e absorção da luz), no balanço energético da Terra e também reflete na variação setorial do sistema respiratório no qual a partícula de diferente diâmetro será depositada (GIODA *et al.*, 2011; PHALEN, 1998; WILSON & SUH, 1997). As partículas inaláveis grossas (MP₁₀) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 µm a 10 µm. As partículas finas ou respiráveis (MP_{2.5}) são as inferiores a 2,5 µm e as partículas com o Da menores que 100 nm são denominadas de nano partículas (FREITAS & SOLCI, 2009).

Estudos revelam que partículas mais finas causam maior impacto na saúde. Alguns autores afirmaram que a exposição a MP_{2.5} podem causar efeitos de longo prazo para a saúde humana, tais como a morte prematura, aumento de sintomas de doenças respiratórias, alterações no tecido do pulmão e diminuir o mecanismo de defesa da estrutura do trato respiratório (ARBEX *et al.*, 2004; SILVA & MENDES, 2006). Isto se deve, principalmente, ao maior grau de penetração no sistema respiratório e maior tempo de permanência na atmosfera.

A principal fonte de aerossóis carbonáceos, mistura complexa que contém carbono orgânico (CO), carbono carbonatado (CC), carbono negro (CN) ou carbono elementar (CE), é a queima de combustíveis fósseis. Essas partículas também são denominadas “fuligens” por produzir impactos relevantes, efeitos adversos ao meio ambiente e ser o principal constituinte do MP, principalmente em áreas urbanas, o conhecimento desses aerossóis são essenciais para avaliação da qualidade do ar (ALVES, 2005).

Se torna cada vez mais necessário avaliar e caracterizar este poluente citado como o maior causador dos efeitos adversos saúde e ao meio ambiente. Em relação à emissão de material particulado originado do escapamento dos veículos, estudos relatam que:

A alta emissão de material particulado originada de motores do ciclo diesel pode estar diretamente relacionada ao modo pelo qual o combustível é injetado na câmara de combustão e queimado. Nos motores a diesel entra mais tarde do que nos motores a gasolina. Um motor a gasolina comprime a uma taxa de ar 8:1 a 12:1, enquanto um motor a diesel comprime de 14:1 a 25:1. A taxa de compressão mais alta do motor a diesel leva a uma eficiência maior e a ignição ocorre espontaneamente sob pressão e altas temperaturas. Com isso, a razão ar/combustível não ocorre totalmente antes da ignição. No entanto, a concentração de compostos químicos associados ao material particulado depende de parâmetros operacionais como a velocidade, a carga, tipo do motor, bem como da composição do combustível, temperatura ambiente e umidade relativa (GUARIEIRO *et al.*, 2011).

O uso do biodiesel e misturas binárias ao diesel fóssil em motores do ciclo diesel é claramente citado na literatura por vários autores, que reportam a redução da emissão do material particulado com uso do biocombustível, fato que está relacionado à presença de oxigênio no biocombustível que melhora a mistura combustível/ar que contribui para uma combustão completa e conseqüentemente a redução da emissão deste poluente (DI *et al.*, 2009; HAAS *et al.*, 2001; KADO & KUZMICKY, 2003). É necessário um excesso de oxigênio para melhorar a conversão de partículas de carbono em CO₂, o que é uma grande vantagem do biocombustível.

No entanto, poucos estudos não encontraram diferenças significativas das emissões do material particulado comparando o B0 com B100. Este caso pode estar atribuído à redução da fração insolúvel do material particulado, composta basicamente de fuligem que foi compensada com um forte aumento da fração orgânica solúvel, aumento que provavelmente é gerado pela baixa volatilidade de hidrocarbonetos não queimados, que favorece a condensação e adsorção de partículas na superfície (GRIGORATOS *et al.*, 2014a; LAPUERTA *et al.*, 2008). Pouquíssimos autores encontraram resultados maiores de material particulado emitidos pelo uso do biodiesel (SADIKTSIS *et al.*, 2014).

Existe relatos de emissões superiores de material particulado originadas de motores do ciclo diesel movidos a B100 e misturas binárias comparadas ao diesel (BAKEAS *et al.*, 2011; CHEIKH *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2007). As justificativas dos autores para este aumento são consistentes. Eles sugerem que as condições operacionais do motor devem ser bem ajustadas para a queima do biodiesel (LIN *et al.*, 2007); outro fator relevante mencionado no estudo de Bakeas *et al.* (2011)

é que a combustão pobre na partida a frio, principalmente, pode estar relacionada a alta viscosidade e densidade do biocombustível ocasionando uma vaporização inferior do biodiesel a baixa temperatura. Cheikh *et al.* (2016) relataram que é necessário um olhar mais atento para explicar algumas divergências relatados na literatura eles revelaram que o desempenho do biodiesel não é quantitativamente regido por uma variação em uma propriedade específica do combustível, mas também resulta de uma competição de diferentes mecanismos.

As emissões de MP de um motor movido a B100 foram superiores em comparação com diesel puro e misturas binárias B80, B50 e B20, testados nas velocidades 1000 rpm, 1600 rpm e 2000 rpm. A maioria dos combustíveis que continha o biodiesel emitiu mais MP do que o diesel puro nas velocidades de 1000 rpm e 2000 rpm. De acordo com os autores estes resultados sugerem que o biodiesel puro utilizado no motor do ciclo diesel para emitir menos partículas deve estar em uma condição bem ajustada (LIN *et al.*, 2007).

De acordo com estudo para as emissões originadas pelo ciclo de condução NEDC e ARTEMIS (urbano, rural e rodoviário) para o diesel baixo teor de enxofre misturas binárias com biodiesel de soja/diesel na proporção B30, B50 e B80, concluíram que os resultados obtidos em relação aos benefícios de emissões de material particulado são questionáveis quando se utiliza alta concentração de biodiesel na mistura ao longo de um ciclo de condução de arranque a frio. Estes resultados sugerem que o efeito combinado do arranque a frio e a menor volatilidade do biodiesel influencia negativamente nas de emissões de MP durante o NEDC. Isto poderia ser uma consequência da combustão pobre, devido à não-ideal viscosidade do óleo do motor, e inferior vaporização do biodiesel a baixa temperatura (BAKEAS *et al.*, 2011).

Um estudo foi realizado para investigar os efeitos da velocidade e da carga, em toda a faixa operacional de um motor de ignição por compressão e injeção direta, quando abastecido com biodiesel. O mapa de emissões mostrou que é necessário um olhar mais atento para explicar algumas divergências relatados na literatura. Os resultados revelaram que o desempenho do biodiesel não é quantitativamente regido por uma variação em uma propriedade específica do combustível, mas também resulta de uma competição de diferentes mecanismos. O aumento da velocidade com uma a carga específica levou ao aumento de CO e material particulado com o motor abastecido com o biocombustível (CHEIKH *et al.*, 2016).

No entanto, também foram citados na literatura redução do MP em motores do ciclo diesel movidos a biodiesel e misturas binária comparados ao diesel (DWIVEDI *et al.*, 2006; GOMES *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2011). Os autores atribuíram esta redução a presença do oxigênio no biocombustível e misturas binárias originando uma queima mais completa, mas as condições operacionais também foram mencionadas como fator importante para redução do MP.

Gomes *et al.* (2013) verificaram na concentração do material particulado proveniente da emissão gasosa de diesel e de biodiesel de soja sob diferentes condições de carga do motor (0,5 e 1,5 kW). Os autores observaram uma redução de aproximadamente 50 % na concentração de material particulado com o uso do biodiesel. Também observaram que quanto maior a carga, maior a emissão de partículas para ambos combustíveis.

Dwivedi *et al.* (2006) utilizaram em um motor diesel puro e misturas diesel/biodiesel (B20) variando a carga mostraram uma redução de MP apenas 22,7 % para carga de 0 % e de 18,6 % para carga de 100 % do diesel comparado a mistura binária B20. Para o diesel e B20 na carga de 0 %, os autores observaram uma concentração de 22 mg m⁻³ e 17 mg m⁻³, enquanto que na carga de 100 % a concentração foi de 59 mg m⁻³ e 48 mg m⁻³, respectivamente.

A taxa de emissão de MP_{2,5} do motor abastecido com diesel aumentou com elevada carga e velocidade e para biodiesel de soja e o biodiesel de gordura animal a taxa de emissão diminuiu com o aumento da carga sob elevada velocidade do motor. As taxas de emissões de pico para MP_{2,5} em biodiesel e petróleo diesel foram obtidos a 2300 rpm, 25 % de carga e 2300 rpm, carga de 75 %, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2011).

Em relação ao material particulado emitidos com uso do etanol, os resultados são consistentes, este combustível tem uma tolerância à combustão com excesso de ar que origina uma queima completa, com menor emissão de CO. A sua menor complexidade molecular possibilita uma combustão com pequena formação de partículas de carbono, o que resulta em emissão desprezível de material particulado (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

2.2.2. Metais

A avaliação das emissões de metais traço de origem veiculares é de uma grande importância para o meio ambiente e a saúde. O material particulado de origem veicular é a principal fonte de metais em ambientes urbanos. Metais de transição associados ao material particulado, dependendo do tamanho da partícula pode apresentar maior nível de penetração causando mudanças nas atividades das estruturas celulares aumentando o estresse oxidativos (GIODA & GIODA, 2006).

A toxicidade dos metais aos organismos vivos e ao ambiente está diretamente relacionada ao nível de concentração. De acordo com a abundância e a toxicidade os metais são classificados levando em consideração três critérios:

1. Metais não críticos (Na, K, Ca, Mg, Al e Fe);
2. Metais raros, insolúveis e tóxicos (W, Ti, Zr e Ba);
3. Metais muito tóxicos e relativamente disponíveis (Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg e Pb).

Alguns metais como Fe, Cu e Zn são essenciais aos seres vivos, pois atuam em rotas metabólicas importantes, mas em concentrações elevadas podem ser prejudiciais aos animais e plantas. Outros metais como Pb, Cr e Hg não apresentam função biológica podendo ser altamente tóxicos aos organismos e ao ambiente (FERREIRA, 2003).

A determinação da concentração de metais no material particulado pode fornecer informações úteis sobre a especiação de vários elementos, sua origem a partir de fontes de emissão específicas e sua biodisponibilidade (MAGALHÃES, 2005).

Na literatura estudos relataram a presença traço de metais no material particulado associados as atividades antrópicas, tais como emissões veiculares (BRAIT & ANTONIOSI FILHO, 2010; LOYOLA *et al.*, 2012). As origens desses metais podem estar relacionadas a fontes diversas. Alguns metais são utilizados na construção de tanques para estocagem e podem ser transferidos para os combustíveis durante o transporte e armazenagem e para o material particulado durante a queima, como o Fe, Cu e o Zn (JESUS, 2008). A presença do Ca e Mg no MP também estão associados aos processos de combustão, estes metais

foram encontrados tanto em veículos do ciclo diesel (LOYOLA *et al.*, 2009), como em veículos ciclo otto movidos a etanol (LOYOLA *et al.*, 2012).

Silva (2007) determinou a concentração de metais em motor do ciclo otto movido a gasolina pura e etanol anidro e de um motor do ciclo diesel movido a diesel. Os metais majoritários emitidos pelo veículo do ciclo Otto movido a gasolina pura foram Fe, Al, Si e Ca; e para o etanol anidro foram Fe, Ca, Si e K; para o veículo do ciclo diesel movido a diesel foram Ca, Si, Al, Fe, Zn e Cu.

A presença de metais nos biocombustíveis foi atribuída a absorção de metais presentes no solo durante o cultivo da semente e do uso de pesticidas e fertilizantes (CHAVES, 2008; GHISI, 2011).

Pillay *et al.* (2012) avaliaram a concentração de metais traços por ICP-MS em B100 padrão consumidor (B100 C) e B100 de refinaria (B100 R), ambos foram digeridos em meio levemente ácido (< 3 % de HNO₃ solução aquosa), utilizando um forno de micro-ondas de grau industrial. Os autores observaram que os metais Al e Zn apresentaram concentrações mais elevada para os dois biodieséis. A razão entre os principais elementos (Na/Mg) foi praticamente a mesma para os dois biodieséis. Os metais de transição não apresentaram resultados consistentes, apresentaram elevada flutuação que foi atribuído ao processo de produção de cada combustível, fator de relevância para avaliar níveis de metais nos combustíveis.

A Resolução Nº 7 de 19/03/ 2008 da ANP, destaca os elementos Ca, Mg, P e S como contaminantes do processo produtivo que podem ser encontrados no biodiesel, e estabelece limites para estes elementos. A concentração de P não deve exceder 10 mg kg⁻¹ o limite máximo é de S 50 mg kg⁻¹, e em relação à presença de Ca e Mg a soma da concentração de ambos não deve exceder a 5 mg kg⁻¹ este limite é o mesmo estabelecido para o somatório da concentração de Na e K (LÔBO *et al.*, 2009).

Saber a concentração desses metais é importante para garantir uma boa qualidade do biocombustível, já que estes podem acelerar os processos catalíticos levando-o a degradação e o controle das emissões veiculares, principal fonte de metais traços para atmosfera (KNOTHE & DUNN, 2003). A presença dos metais de Na e K estão associadas ao processo produtivo, mas são indesejáveis devido a formação de sabões nos filtros (JESUS, 2008).

Poucos trabalhos mencionam a determinação de metais em etanol. A presença de metais no biocombustível pode estar relacionada à produção, ao

cultivo da cana de açúcar, armazenamento e transportes (BERGAMINI *et al.*, 2006).

Dentro desta problemática, se torna necessário e oportuno a determinação da concentração dos elementos metálicos presentes nos combustíveis, biocombustíveis e nas emissões originadas pelo o seu uso. Devido à importância desses elementos tanto do ponto de vista ambiental como para o melhor desempenho do motor.

2.2.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA

HPA constituem um grande grupo de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis amplamente distribuídos no ambiente. São formados e liberados a partir de fontes naturais e antropogênicas, tais como vulcões, florestas, incêndios e da queima de combustíveis fósseis (AYDIN *et al.*, 2014). Estes compostos são encontrados praticamente em todos os tipos de matrizes ambientais como água, sedimentos, solo e adsorvido no material particulado através de mecanismos de condensação e adsorção.

Os HPA podem ser provenientes de fontes petrogênicas, diagenéticas ou de processos pirolíticos que incluem as atividades industriais, incineração de resíduos sólidos, processos de combustão veicular. Os processos antropogênicos são responsáveis por mais de 90 % da emissão dos HPA na atmosfera (ACHTEN & HOFMANN, 2009; CALLÉN *et al.*, 2011). A combustão incompleta nos veículos automotores é a principal fonte desses compostos em áreas urbanas, são formados durante a decomposição térmica dos compostos orgânicos em temperaturas elevadas ou pela degradação lenta em temperaturas mais baixas (SANTOS *et al.*, 2007).

A presença de HPA na exaustão de motores movidos a diesel, ou misturas binárias, está relacionada tanto com os processos de combustão, considerados HPA de origem pirogênica, como os provenientes do combustível não queimado, neste caso, considerados de origem petrogênica (CASAL *et al.*, 2014). A pirólise de HPA de 2 ou 3 anéis presentes naturalmente no diesel contribui para emissão de HPA de 5 ou mais anéis, esta reação é favorecida por condições deficientes de oxigênio. Além disso, hidrocarbonetos com massa molecular muito baixa, incluindo até mesmo o metano, podem atuar como precursores para os compostos

aromáticos policíclicos, através de uma reação de síntese em temperaturas elevadas em que ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono são quebradas para formar radicais livres. Estes radicais podem sofrer desidrogenação e combinar quimicamente para formar estruturas de anel arilo que são resistentes à degradação térmica (MANAHAN, 1994).

O naftaleno é o HPA de menor massa molecular, possui dois anéis, e é o mais abundante, principalmente, na fase vapor na atmosfera. HPA de 3 a 5 anéis podem ser encontrados tanto na fase vapor ou adsorvidos no material particulado. Compostos contendo 5 ou mais anéis tendem a estar adsorvidos sobre as partículas na atmosfera. A presença de HPA na partícula ou na fase gasosa está também relacionada com a volatilidade que diminui com o aumento da massa molecular, logo os compostos de baixa massa molecular além de mais voláteis, apresentam maiores pressões de vapor. Devido a essas características os HPA são amplamente distribuídos tanto na fase gasosa como no material particulado. A concentração de cada componente em cada fase é em função de sua volatilidade e afinidade pelas superfícies das partículas (CARVALHO, 2008).

Esses compostos são resistentes à biodegradação e tendem a persistir em diferentes matrizes ambientais como o material particulado (MAIOLI *et al.*, 2011). Devido a esta característica os efeitos dos HPA sobre a saúde humana estão diretamente associados a inalação de aerossóis atmosféricos (LOPES & ANDRADE, 1996). Segundo Cauwenbergue (1985), a mutagenicidade de ação direta das partículas ambientais está associada ao tamanho dos particulados respiráveis as quais os HPA acumulam preferencialmente através de processos de condensação.

O HPA formado durante os processos de combustão dependerá das condições operacionais do motor e do tipo de combustível utilizado. Quanto maior a temperatura e o tempo de reação, maior será a formação de estruturas mais condensadas (LIMA, 2004).

Durante a partida a frio (900 rpm e carga 0 %) a concentração de todos os HPA foram maiores, especialmente para os compostos de elevada massa molecular para um motor do ciclo diesel funcionando do modo estacionário (BARRÁS *et al.*, 2009).

Vários estudos relataram os efeitos do biodiesel nas emissões de HPA (CORRÊA & ARBILLA, 2006; BAKEAS *et al.*, 2011; GUARIEIRO *et al.*, 2014) mas os efeitos são muitas vezes contraditórios (KARAVLAKIS *et al.*, 2010). Além

disso, os dados são escassos, têm baixa repetitividade e muitas vezes são questionadas pelos próprios autores (LAPUERTA *et al.*, 2008).

Zou e Atkinson (2003) avaliaram as emissões de um motor do ciclo diesel movido com biodiesel de óleo de canola, misturas binárias e diesel. Os HPA detectados na fase gasosa apresentaram níveis mais elevados do que os associados ao material particulado para todos os combustíveis. O biodiesel puro apresentou reduções para HPA gasosos menos tóxicos, como naftaleno, mas as emissões de HPA associados ao material particulado, que têm mais implicações para efeitos adversos à saúde, não apresentaram reduções significativas quando comparadas ao diesel.

Resultados semelhantes foram encontrados por De Souza e Corrêa (2015) no motor movido a B5 (diesel S10/biodiesel) onde o naftaleno, fenantreno e o fluoranteno foram encontrados em níveis mais elevados na fase gasosa respectivamente e os HPA associados ao material particulado em níveis muito mais baixo para ambos combustíveis (Figura 4).

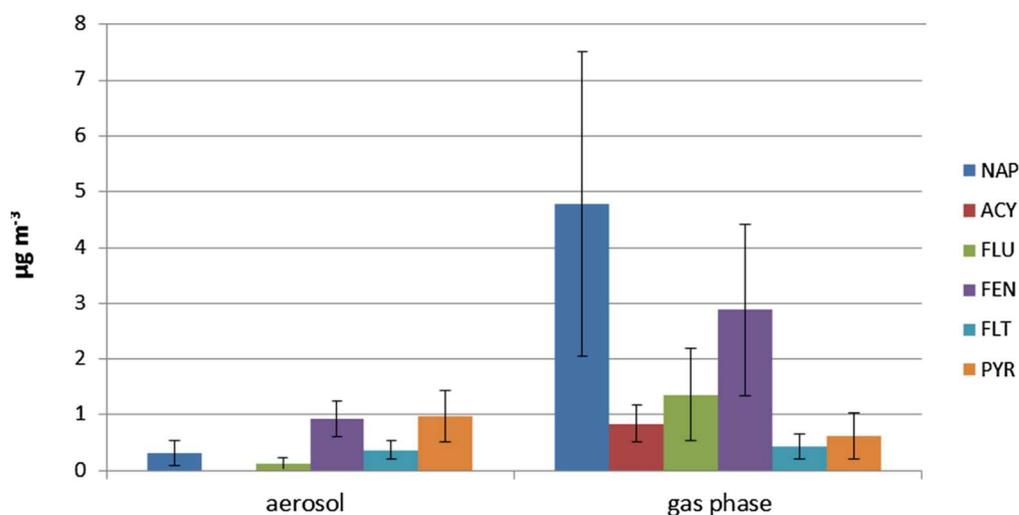


Figura 4 - Concentração dos HPA majoritários encontrados na fase gasosa de um motor movido a B5 (diesel S10/biodiesel).

Fonte: De Souza e Corrêa (2015).

Vários HPA têm sido identificados oriundos de processos naturais ou antropogênicos (ACHTEN & HOFMANN, 2009; Callén *et al.*, 2011). No entanto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) incluiu 16 desses poluentes na lista de contaminantes orgânicos prioritários (Tabela 6). A toxicidade dos HPA, em média, aumenta com o aumento da sua massa molecular e é significativa para aqueles que possuem mais de 4 anéis. O benzo (a) pireno (BaP) é considerado o HPA potencialmente mais tóxico (GUARIEIRO *et al.*, 2014).

Tabela 6 - Características físicas e químicas dos 16 HPAs considerados contaminantes orgânicos prioritários pela US EPA.

Composto /Abreviatura	Nº de anéis	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor Pa, a 25°C
Naftaleno (NAF)	2	128,2	81	217,9	10,4
Acenaftileno (ACY)	3	152,2	92-93	265-275	8,9 x 10 ⁻¹
Acenafteno (ACE)	3	154,2	95	279	2,9 x 10 ⁻¹
Fluoreno (FLU)	3	166,2	115-116	295	8,0 x 10 ⁻²
Fenantreno (PHE)	3	178,2	100,5	340	1,6 x 10 ⁻²
Antraceno (ANT)	3	178,2	216,4	342	8,0 x 10 ⁻⁴
Fluoranteno (FLT)	4	202,3	108,8	375	1,2 x 10 ⁻³
Pireno (PYR)	4	202,3	150,4	393	6,0 x 10 ⁻⁴
Benzo (a) antraceno (BaA)	4	228,3	160,7	400	2,8 x 10 ⁻⁵
Criseno (CRY)	4	228,3	253,8	448	8,4 x 10 ⁻⁵
Benzo (b) florentino (BbF)	5	252,3	168,3	481	6,7 x 10 ⁻⁵
Benzo (k) fluoranteno (BkF)	5	252,3	215,7	480	1,3 x 10 ⁻⁸
Benzo (a) pireno (BaP)	5	252,3	178,1	496	7,3 x 10 ⁻⁷
Dibenzo (a,h) antra ceno (DBA)	5	278,4	266,6	524	1,3 x 10 ⁻⁸
Indeno (1,2, 3-c, d) pireno (IND)	6	276,3	163,6	536	1,3 x 10 ⁻⁸
Benzo (g,h,i) perileno (BgP)	6	276,3	278,3	545	1,4 x 10 ⁻⁸

Fonte: Finlayson-Pitts e Pitts, 2000.

Karavalakis *et al.* (2011) avaliaram as emissões originadas pelo ciclo de condução NEDC e ARTEMIS (urbano, rural e rodovia) para o diesel e misturas binárias com biodiesel de soja/diesel na proporção B10, B20 e B30. Neste estudo foram identificados 12 HPAs, sendo que os dominantes, para todos os combustíveis em todos os ciclos de condução, foram fenantreno, antraceno, fluoranteno e o pireno. Outra observação neste estudo foi que o aumento do biodiesel ao diesel apresentou resultados discordantes: HPA leves apresentaram níveis de emissões mais elevados com a adição do biodiesel.

Bakeas *et al.* (2011) avaliaram as emissões originadas da queima do diesel com baixo teor de enxofre e de misturas binárias B30, B50 e B80 para diesel com baixo teor de enxofre/biodiesel de soja, palma e biodiesel de óleo usados de frituras oxidado por longo período de armazenamento. O estudo foi realizado no ciclo de condução NEDC e ARTEMIS (urbano, rural e rodovia). Os autores relataram que a mistura binária de biodiesel de palma reduziu drasticamente as emissões de HPA comparadas com diesel com baixo teor de enxofre. As reduções

médias foram na ordem de 29 % a 54 % em relação NEDC e ARTEMIS para todos os ciclos. Enquanto que para as misturas binárias com o biodiesel de soja as reduções foram de 5 %, 14 % e 20 % em relação ao NEDC, ARTEMIS (ciclo rural e rodoviário) para o ciclo urbano não foi observado uma redução significativa. Em relação às misturas binárias de biodiesel de óleo usados em frituras oxidado, foi observado uma forte tendência para o aumento das emissões de totais HPA, particularmente sobre o NEDC legislado. As misturas de B30, B50 e B80 emitiram 15 %, 21 % e 40 % a mais do que o combustível diesel.

O perfil dos HPA, principalmente aos associados ao material particulado, é alterado significativamente em função de suas fontes de emissão, logo, o conhecimento das fontes de emissão de HPA para a atmosfera tem sido alvo de alguns estudos (AZEVEDO *et al.*, 2013), fato que pode contribuir para implementação de estratégias de controle desses poluentes.

2.2.4. BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos)

Os monoaromáticos fazem parte do grupo dos compostos orgânicos voláteis (COV) que são derivados de produtos químicos, imiscíveis com a água, mas miscíveis com solventes orgânicos. Eles têm um forte odor característico e são altamente inflamáveis. Como são, geralmente, encontrados juntos, utiliza-se a expressão BTEX como uma referência genérica para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (LEUSCH & BARTKOW, 2010). Esses compostos são apolares e hidrofóbicos, propriedade caracterizada pelo coeficiente de partição n-octanol-água, K_{ow} (definido como a razão da concentração de um composto orgânico dissolvido entre o octanol e a água, em equilíbrio). Quanto maior esta relação, menor será a concentração do composto dissolvido na fase aquosa. Os BTEX possuem um anel aromático e massas moleculares de 78,11 g para o benzeno, 92,13 g para o tolueno e 106,17 g para o etilbenzeno e xilenos.

Esses compostos são encontrados, tipicamente, em derivados do petróleo como gasolina e diesel, através das emissões evaporativas, por vazamentos e volatilização em postos de abastecimento e pela oxidação incompleta dos combustíveis fósseis (KHODER, 2007).

Esses hidrocarbonetos constituem uma preocupação particular, quando comparados aos restantes dos COV, por causa de sua elevada toxicidade, pelos efeitos adversos a saúde humana e contribuição significativa na formação de oxidantes, como ozônio e nitratos de peroxiacetilo (PAN) (AZEVEDO *et al.*, 2013).

Dentre os BTEX, o benzeno é o composto mais tóxico, e é classificado como carcinogênico pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (ZHANG *et al.*, 2011). Os demais compostos não produzem os mesmos efeitos para medula óssea, mas exposições a concentrações elevadas e/ou longos períodos podem causar efeitos adversos como irritações nas mucosas, náuseas e problemas em todo trato respiratório superior. Ainda dentre estes compostos podemos destacar os xilenos que são considerados as espécies mais reativas quando comparados com o etilbenzeno, e são precursores de ozônio (AZEVEDO *et al.*, 2013).

Estudos toxicocinéticos realizados com humanos e com animais indicam que esses compostos são consideravelmente absorvidos por tecidos ricos em lipídios e vascularizados como cérebro, medula e tecido adiposo, mas são facilmente eliminados pelo metabolismo (MAZZEO, 2005).

Estudos relataram que esses poluentes são difíceis de serem degradados, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central (ALVAREZ & HUNT, 2002).

O pulmão é a principal via de absorção desses compostos com índices de retenção para o homem entre 30 a 80 %. Por via oral, a absorção do BTEX é rápida, entre 80 a 97 % da dose ingerida. A absorção de vapores desses hidrocarbonetos pela pele é menos significativa do que por via pulmonar e oral (MAZZEO, 2005).

Para estabelecer uma relação entre as possíveis fontes desses compostos alguns estudos sugerem as razões realizadas entres eles (BOIAN *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2007; MARTINS *et al.*, 2007). No entanto, estas razões dependem da origem do combustível, condições operacionais do motor e do tráfego de condução.

A razão benzeno/tolueno (B/T) foi de 0,62 encontrada no túnel no Rio de Janeiro (MACHADO *et al.*, 2007), 0,23 em uma região urbana com alto fluxo de veículos leves (MARTINS *et al.*, 2007) e 0,2 e 0,3 em duas regiões distintas no estado de São Paulo próximo ao polo petroquímico (BOIAN *et al.*, 2015). De acordo com os autores esta razão pode ser usada para estimar a origem das fontes, se variar de 0,2 a 0,5 às emissões podem ser consideradas de origem veicular (MARTINS *et al.*, 2007).

As razões entre as concentrações de m, p-xileno e etilbenzeno (X/E) são utilizadas para investigar o grau de reatividade fotoquímica destes compostos na atmosfera (BOIAN *et al.*, 2015; HSIEH *et al.*, 2003), isto porque o etilbenzeno tem um tempo de vida longo (cerca de 1,6 dia), sendo menos reativo em contraposição aos xilenos que são os mais reativos (tempo de vida entre 11-20h). Esta razão também é utilizada para indicar a distância entre o ponto de coleta e a fonte. Em dois pontos diferentes em São Paulo os valores médios para estas razões foram 2,2 e 1,8, indicando uma pluma jovem do ponto de vista fotoquímico e que as fontes de emissão estão próximas ao local de medida. Estas razões foram mencionadas no estudo realizado em 2015 em áreas urbanas da cidade de Salvador, os resultados variaram de 0,6 a 1,76 para o período seco e de 0,66 a 1,52 para o período chuvoso (SANTOS, 2015).

A emissão de BTEX em geral diminui com aumento do teor de biodiesel ao diesel, porque aromáticos estão praticamente ausentes no biocombustível. No entanto estudos observaram que os perfis das emissões veiculares desses poluentes são influenciados por fatores relacionados às condições operacionais do motor (carga, velocidade, temperatura de ignição) e à qualidade e ao tipo de combustível (FERREIRA *et al.*, 2008; GOMES *et al.*, 2013; TORRES *et al.*, 2006).

Estudo realizado em um motor do ciclo diesel movido com diesel e mistura B20 variando a carga do motor, resultou em emissões de benzeno de 4,2 mg kW⁻¹ h⁻¹ para diesel e 6,8 mg kW⁻¹ h⁻¹ para B20. No entanto as emissões de tolueno e xileno apresentaram reduções de 77,1 % e 63,4 %, respectivamente (TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004).

As emissões de benzeno foram superiores em um motor agrícola movido com B100 de colza comparadas com diesel fóssil. Este aumento foi atribuído à presença de insaturações no biocombustível, indicando que compostos insaturados podem formar quantidades maiores de compostos aromáticos (KRAHL *et al.*, 2002).

As emissões de BTEX, também foram comparadas a partir de um Motor de 4 cilindros com velocidade de 1800 rpm variando a carga, utilizando biodiesel originado de óleo de cozinha usado (B100), misturas (B20, B40, B80) e diesel com baixo teor de enxofre. Resultados mostraram que as emissões do benzeno para misturas e B100 puro de óleo de cozinha foram superiores ao diesel com baixo teor de enxofre em todas as cargas. Mas com o aumento da carga do motor, as emissões de BTX (benzeno, tolueno e xileno) diminuem por causa da temperatura de combustão (DI *et al.*, 2009).

Sendo assim, a queima de combustíveis contribui consideravelmente para emissão de BTEX para atmosfera, contribuindo para a degradação do ar e a formação do ozônio troposférico.

2.2.5. Hidrocarbonetos alifáticos

Os n-alcenos fazem parte dos COV, são importantes constituintes do petróleo e, por isso, estão presentes nos combustíveis fósseis, como gasolina e óleo diesel. Eles também podem ser sintetizados por fontes biológicas como, por exemplo, as plantas ou os seres marinhos. Estes compostos são caracterizados por apresentarem perfis de distribuição distintos, os n-alcenos de fontes biológicas apresentam séries homólogas ímpar-par com forte predominância dos homólogos ímpares, enquanto que os derivados de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) mostram um perfil onde não existe predominância de homólogos ímpares ou pares (MARTINS *et al.*, 2008). Pela determinação do homólogo de carbono com concentração máxima, é possível reconhecer na série dos n-alcenos e as fontes. Os n-alcenos originados de combustíveis fósseis apresentam $n-C < 21$, com predominância de n-C15 e n-C17 (KANZARI *et al.*, 2012). Além disso, os n-alcenos petrogênicos são mais vulneráveis a degradação (YUNKER & MACDONALD, 2003).

Wang *et al.* (2006) caracterizaram hidrocarbonetos alifáticos no material particulado fino. As concentrações de n-alcenos apresentaram os maiores valores em áreas urbanas de tráfego intenso, onde as principais fontes desse poluente foram originadas de veículos abastecidos com uma mistura de diesel e gasolina.

Lim *et al.* (2015) observaram no MP respirável originados da emissão do motor movido a diesel, que os compostos n-alcenos quantificados atingiu o pico entre n-C19- n-C25 e exibiram uma distribuição bimodal. Entre as 17 espécies identificadas, o n-C19 exibiu a maior concentração em todas as condições de condução, exceto para o motor carga e velocidade máxima.

As emissões de n-alcenos originadas de veículos do ciclo diesel de pequeno, médio e grande porte abastecidos com diesel, foram identificados 25 compostos. Os autores observaram que o veículo de pequeno porte apresentou emissões superiores de n-alcenos comparados aos veículos de médio e grande

porte, mostrando que as características dos motores podem influenciar nas emissões de n-alcenos (YAO *et al.*, 2015).

2.2.6. Aldeídos

Os compostos carbonílicos ou aldeídos e cetonas fazem parte dos COV com presença de oxigênio e estão entre as substâncias orgânicas classificadas como poluentes não regulamentados emitidos durante a combustão de biocombustíveis e combustíveis. Estes compostos podem ser originados diretamente de uma fonte ou formados a partir de reações fotoquímicas com hidrocarbonetos provenientes de fontes móveis ou estacionárias. Os mais abundantes aldeídos são o formaldeído e o acetaldeído que podem chegar em média de 90 % dos aldeídos totais (OLIVEIRA, 2010).

Os aldeídos são precursores importantes do ozônio e de outros produtos tóxicos, como peroxiacilnitratos (PAN) (GROSJEAN *et al.*, 2002). Os compostos acetaldeído e formaldeído são classificados pela Agência Internacional de Investigação do Câncer (IARC) como prováveis compostos carcinogênicos (WENG *et al.*, 2009).

Em áreas urbanas as fontes primárias de aldeídos são os processos de combustão incompleta originadas de motores movidos com diesel, biodiesel ou misturas diesel/biodiesel (PENG *et al.*, 2008). A principal fonte de acetaldeído são automotores movidos a etanol, dada pela reação de oxidação do álcool como apresentado na figura 5.

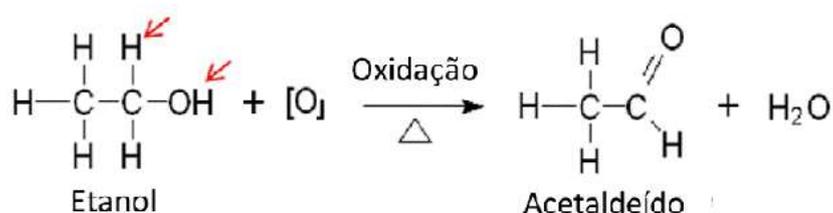


Figura 5 - Formação do acetaldeído a partir da reação de oxidação do etanol.

No entanto, o perfil das emissões desses poluentes ainda é contraditório na literatura. Alguns estudos relataram que eles são formados quando se inicia o

processo de reação de pré-combustão em baixas temperaturas, sendo assim as emissões máximas desses poluentes ocorrerá na partida a frio e o motor funcionando em carga baixa (MELO *et al.*, 2014).

As emissões de aldeídos totais em motores do ciclo diesel com o uso do biodiesel e ou misturas binárias diesel / biodiesel têm sido relatadas nos últimos anos, de acordo com estudos a concentração destes compostos no ambiente urbano tem sido associada a formação de compostos secundários, principalmente ozônio (HE *et al.*, 2009; HIRAI, 2009; TAN *et al.*, 2012).

Estudos relataram que a adição de biodiesel ao diesel aumenta a emissão aldeídos totais, mas o aumento da percentagem de biodiesel adicionado ao combustível diesel pode causar maior aumento da emissão de formaldeído que as emissões de acetaldeído (HIRAI, 2009; CORRÊA & ARBILLA, 2008). Além disso, algumas características da qualidade do biodiesel em relação ao perfil de ácidos graxos e grau de pureza pode desempenhar um papel determinante nas emissões de aldeídos.

Corrêa e Arbilla (2008) avaliaram as emissões de compostos carbonilados emitidos por um motor do ciclo diesel, típico da frota brasileira de ônibus urbano, com 6 cilindros, injeção direta movido a diesel, B2, B5, B10 e B20 variando a velocidade 1000,1500 e 2000 rpm em estado estacionário. O aumento de biodiesel ao diesel foi proporcional ao aumento dos compostos carbonilados e o perfis foram similares em todas as velocidades. O formaldeído e o acetaldeído foram os compostos mais abundantes e apresentaram aumentos significativos (2,6 a 35,5 %) comparados ao diesel.

Hirai (2009) realizou um estudo comparativo das emissões de aldeídos totais originadas de um motor do ciclo diesel movido com diesel comercial com 2 % de biodiesel (B2) e 100 % de biodiesel de soja (B100). Os resultados mostraram que com o uso B2 o percentual de emissão de formaldeído foi de 48 % e para o acetaldeído foi de 29 %, representando juntos 77 % dos aldeídos totais. Para o B100 a emissão foi de 57 % para o formaldeído e 23 % para o acetaldeído, representando 80 % dos aldeídos totais.

As emissões de aldeídos foram observadas em um motor do ciclo diesel movido a biodiesel de soja (B100) e diesel puro (D) nas velocidades de 1400 rpm e 2300 rpm e cargas de 50 %, 75 % e 100 %. Autores relataram que os efeitos das condições operacionais do motor para as emissões de aldeídos são semelhantes tanto com o motor alimentado com biodiesel quanto com diesel. As

emissões de aldeídos em velocidades altas do motor foram consideravelmente superiores a baixa velocidade tanto para biodiesel quanto para o diesel. Em relação à carga as emissões dos compostos carbonilados apresentaram um leve aumento dos compostos carbonílicos com o aumento da carga (HE *et al.*, 2009).

Tan *et al.* (2012) avaliaram as emissões de formaldeído e acetaldeído em seis combustíveis em um motor do ciclo diesel: diesel, B5, B10, B20, B50 e B100. As emissões de formaldeído foram superiores para o B100 em baixa carga do motor. Em cargas elevadas as emissões reduziram significativamente para todos os combustíveis. Em relação às emissões de acetaldeído o comportamento foi similar. A este fato foi atribuído a temperatura baixa do cilindro de combustível, mistura ar/combustíveis pobre e baixa carga que podem juntas conduzir a formação de aldeídos, pois com aumento da carga do motor, a temperatura do cilindro subiu, a combustão foi melhorada, e as emissões reduziram.

Outro fato pouco mencionado na literatura são as razões e as correlações entre os aldeídos majoritários, esses dados podem ajudar a revelar as principais fontes destes poluentes. De um modo geral, a razão entre acetaldeído/formaldeído é de uma proporção média de 1,1, em áreas urbanas (CORRÊA *et al.*, 2003).

Estudo dos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo encontrou razão média de 1,25 de formaldeído/acetaldeído, com a menor razão de 0,8 no horário das 6 às 8 horas. Neste horário, a luz solar é baixa e a principal fonte de formaldeído é veicular. A maior razão de 1,7 foi encontrada no horário das 10 às 12 horas, neste horário há a contribuição primária (emissão veicular) e secundária (fotoquímica) (ALVIM *et al.*, 2011).

Ferramentas estatísticas foram utilizadas para observar as correlações entre a concentração de formaldeído e acetaldeído e a razão formaldeído/acetaldeído com dados de locais impactados por veículos do ciclo diesel abastecidos por diesel, misturas diesel/biodiesel e biodiesel. Os resultados mostraram forte relação entre o tipo de combustível e a concentração desses compostos. Dois fatores principais foram observados aplicando a técnica do PCA (Análise dos Componentes Principais). O primeiro componente principal, PC1, explicou 59,5 % da variância total dos dados e o PC2 37,1 %. Os autores relataram que a concentração variada de formaldeído e a razão formaldeído/acetaldeído tem uma contribuição negativa para o PC2 e a concentração acetaldeído tem uma contribuição positiva. Em outras palavras, pode ser possível separar locais

impactados por veículos do ciclo diesel, que utilizam diferentes combustíveis, através da concentração e da razão das emissões dos compostos formaldeídos e acetaldeído (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Estudos realizados em bancadas com dinamômetros foram utilizados para avaliar o perfil das emissões dos compostos carbonilados de diferentes combustíveis fixando ou alterando alguns parâmetros de teste (rotação e potência). Os combustíveis utilizados foram misturas binárias (diesel/biodiesel) e ternárias (diesel/etanol/biodiesel ou óleo vegetal). Dentre os compostos carbonilados estudados, formaldeído e acetaldeído foram emitidos em maiores concentrações. Estes compostos apresentaram uma tendência de redução de sua emissão à medida que se adiciona maiores concentrações de biodiesel e etanol ao diesel. Quando a mistura combustível continha óleo vegetal, foi observada uma forte tendência para aumentar a emissão de acetaldeído e reduzir a emissão de formaldeído (GUARIEIRO *et al.*, 2009).

O trabalho de Hirai (2009) avaliou a concentração de aldeídos emitidos em um motor ciclo Otto movido a gasolina pura e etanol hidratado. As emissões de aldeídos (formaldeído + acetaldeído), com o motor abastecido com álcool etílico hidratado apresentaram resultados médios de 0,255 g km⁻¹ e abastecido com gasolina padrão de 0,047 g km⁻¹; mas quando o veículo usava catalisador os resultados médios reduziram para 0,019 e 0,005 g km⁻¹, respectivamente.

A determinação deste poluente é importante pois pode causar danos para a flora, incluindo hortaliças e fauna e ainda ser envolvido em reações químicas na atmosfera. No homem pode causar problemas respiratórios e a exposição prolongada pode causar câncer nasal (NOMI *et al.*, 2010).

2.2.7. Dióxido de carbono (CO₂)

As emissões de CO₂ originadas dos processos de combustão dos biocombustíveis podem ser consideradas praticamente nulas caso toda a matéria-prima para sua produção seja de origem renovável, como o etanol e o biodiesel, pois o carbono liberado durante a queima destes biocombustíveis já foi fixado pela planta pelo processo de fotossíntese, anteriormente. Dessa forma, ao queimar em um motor um biocombustível ao invés de um combustível fóssil, é considerado

que se deixa de emitir certa quantidade de carbono para atmosfera (CARVALHO, 2012).

Nwafor (2004) relatou em seu estudo que a combustão de biocombustíveis também produz CO₂, mas os níveis de CO₂ são mantidos em equilíbrio devido ao cultivo da oleaginosa. O B100 e as misturas (B75, B50 e B25) mostraram emissões de CO₂ elevadas em comparação com os valores obtidos para o diesel. É uma indicação de uma combustão eficiente. É desejável no processo de combustão que a concentração CO₂ seja mais elevada e que as emissões de HC e CO sejam reduzidas, a isto está associado à eficiência da combustão.

Lin *et al.* (2007) mostraram que a concentração de CO₂ foi diretamente proporcional ao aumento da velocidade do motor para os combustíveis diesel, B100, B80, B50 e B20. Dentre estes o B50 foi o que emitiu a maior concentração de CO₂ que os outros combustíveis para todas as velocidades do motor, exceto a 2000 rpm, onde o B20 apresentou maior nível de emissão deste poluente.

O CO₂ é um produto originado da queima de combustíveis, mas se a temperatura e a concentração de oxigênio dentro do cilindro não forem suficientes haverá a formação de CO que para ser totalmente oxidado para depende fortemente desses fatores.

3

Justificativa e importância deste estudo

A queima de combustível pela frota veicular é uma das principais fontes de poluição do ar, principalmente, em áreas urbanas. Os efeitos dos biocombustíveis nas emissões de motores do ciclo diesel são de grande interesse. A falta de informações inviabiliza a avaliação dos efeitos e dos impactos nos parâmetros de qualidade do ar.

Pesquisas anteriores relataram que o uso do biodiesel em motores de ignição pode reduzir as emissões HC, CO, e material particulado, mas o NO_x pode aumentar (HAAS et al., 2001; LEUNG et al., 2006). No entanto as porcentagens de emissões para o uso de biodiesel, em comparação com diesel em motores de ignição, são diferentes para diferentes experimentos. Os motivos explicados por diversos pesquisadores também são diferentes. A heterogeneidade nos resultados e explicação obtida por diferentes autores também pode ser creditada a alterações na origem de biodiesel, juntamente com as características e formas operacionais do motor (carga e rotação).

Dentre as diversas variáveis envolvidas para reduzir as emissões de poluentes, a qualidade do combustível é a variável principal, por isso este estudo utilizou o biodiesel de soja, por ser o mais usado e disponível no Brasil e o diesel comercial, com 5 % de biodiesel, usado até o momento deste estudo.

Este projeto visou determinar os perfis das concentrações dos principais poluentes regulamentados e não regulamentados originadas da queima de biodiesel de soja, etanol anidro e diesel comercial (diesel com 5 % de biodiesel) em um motor do ciclo diesel utilizado no estado estacionário, rotação constante de 1800 rpm e carga 0 %. Os perfis das concentrações dos biocombustíveis (biodiesel de soja com e sem antioxidante) e do diesel comercial foram determinados antes e após a oxidação acelerada a 40 °C por 21 dias. Os perfis dos poluentes foram comparados com outros estudos citados na literatura para emissão originadas de motores do ciclo diesel considerando rotações similares e cargas baixas ou sem carga, colaborando para obter um perfil mais homogêneo, principalmente para biocombustíveis oxidados pouco citado na literatura.

4 Objetivos

4.1. Objetivo Geral

Avaliar e comparar os perfis das concentrações dos poluentes regulamentados, como MP, e não regulamentados, como metais, BTEX, aldeídos e HPA, diferentes combustíveis: biodiesel (B100), biodiesel aditivado (B100 adt), etanol aditivado e mistura binária diesel/biodiesel (B5), originados de um motor do ciclo diesel, utilizado no modo estacionário, considerando os possíveis efeitos à saúde e ao meio ambiente.

4.2. Objetivos Específicos

- Identificar as principais bandas de absorção no espectro de infravermelho médio, em termos das vibrações de deformação das ligações em grupamentos químicos presentes no biodiesel (B100 e B100 com aditivo) e na mistura binária (B5) e comparar com a literatura, observando as alterações durante o armazenamento;
- Analisar o biodiesel (B100 e B100 com aditivo) pelo método PetroOXY para avaliar o período de indução (PI) durante o armazenamento;
- Avaliar a influência da estabilidade oxidativa do biodiesel (B100 e B100 com aditivo) nas emissões dos poluentes regulamentados e não regulamentados;
- Avaliar e comparar os perfis das concentrações do material particulado emitidos por todos os combustíveis estudados por análise gravimétrica;
- Avaliar e comparar os perfis das concentrações de metais no biodiesel (B100 e B100 com aditivo) e na mistura binária (B5) por análise por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e comparar com os perfis das concentrações de metais associados ao material particulado;

- Avaliar e comparar os perfis das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais na fase gasosa e associados à MP por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) para todos os combustíveis estudados;
- Avaliar e comparar os perfis das concentrações dos compostos orgânicos voláteis (BTEX e hidrocarbonetos alifáticos) por cromatografia gasosa por detecção de ionização de chama (CG-DIC) para todos os combustíveis estudados;
- Avaliar e comparar os perfis das concentrações de aldeídos (formaldeído e acetaldeído) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para todos os combustíveis estudados;
- Verificar os possíveis efeitos toxicológicos, devido à exposição ao MP da exaustão de todos os combustíveis estudados, utilizando células de linhagem epitelial brônquica (BEAS-2B);
- Verificar se há diferenças significativas das emissões dos poluentes analisados quantitativamente, utilizando o teste t de Student para comparação entre duas médias e ANOVA para comparação dos poluentes para cada combustível e entre os combustíveis.

5 Parte Experimental

Nesta pesquisa foram analisadas as emissões originadas de um motor do ciclo diesel utilizado no modo estacionário nas condições constantes de rotação e carga.

As amostras de material particulado (MP) provenientes da queima da mistura binária (diesel/biodiesel) e dos biocombustíveis foram coletadas em filtros de membrana de policarbonato de 0,4 µm de poro e 37 mm de diâmetro colocados em ciclones. Todos os filtros foram pesados em uma balança de alta precisão com 6 casas decimais, antes e depois da amostragem.

As amostras de MP foram extraídas e analisadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-EM) para a determinação da concentração de HPA. Para determinação de metais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), os filtros foram extraídos com ácido nítrico bidestilado. Para as amostragens de compostos na fase gasosa foram utilizados cartuchos específicos para cada analito. Para a coleta de BTEX foram utilizados cartuchos de carvão ativado. Para amostragem dos hidrocarbonetos alifáticos e dos HPA na fase gasosa foram utilizados cartuchos de XAD-2. Os compostos adsorvidos nestes cartuchos foram extraídos com diclorometano e analisados por cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (CG-DIC) e CG-EM, respectivamente. Para amostragem dos aldeídos foram utilizados cartuchos impregnados com solução de 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) e determinação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A seguir estão descritos detalhadamente os equipamentos e as especificações dos materiais utilizados e as etapas do processo experimental.

5.1. Sistemas de Amostragem

O sistema de amostragem foi planejado a fim de não diluir as emissões do motor e evitar a contaminação com o ambiente externo. Para atender essas

especificações foi confeccionada uma câmara de acrílico, de 8,0 mm de espessura, transparente, com superfície lisa, medindo aproximadamente 1 m³ e com tampa de encaixe, para facilitar o manuseio dos coletores. A câmara foi planejada com orifícios na parte superior (tampa), para inserir os sensores, filtros e cartuchos de coleta, e inferior (lateral), para entrada das emissões provenientes do motor. A conexão entre o motor e a câmara foi feita com tubo de PVC (Figura 6).



Figura 6 - Câmara de acrílico transparente de 8,0 mm utilizada para concentração das emissões durante as emissões.

Além da câmara de acrílico, o sistema continha um “manifold” (tubo de vidro com 3 saídas laterais), bombas de vácuo para sucção do ar, medidores de fluxo, sensores (CO₂, temperatura e umidade relativa), filtros e cartuchos como coletores. Os filtros e cartuchos foram ligados a bombas de vácuo por meio de mangueiras e conectados a medidores de fluxos. Os sensores realizaram medidas em tempo real durante a queima do combustível no motor.

5.1.1. Motor

Para avaliar as emissões de cada combustível foi utilizado um motor da marca Toyama, Modelo T6000 CXE3, 10HP, partida manual, frequência 60 Hz, potência máxima de 5,8 KVA e potência nominal de 5,2 KVA (Figura 7). Geradores Toyama são equipados com motores diesel 4 tempos peso-leve, refrigerados a ar, com injeção direta de combustível. Na impossibilidade de se usar um dinamômetro de bancada, os testes foram conduzidos em modo estacionário a com rotação constante de 1800 rpm e carga 0 %.

A cada troca de combustível o motor foi “rinsado”, funcionando com o combustível a ser utilizado, por aproximadamente 10 minutos, sendo estas emissões descartadas. O motor foi deixado a arrefecer por cerca de 30 minutos antes de se iniciar o teste com o combustível escolhido. O volume consumido de biodiesel para os tempos de coleta de 15, 30 e 60 minutos foram aproximadamente de 160 mL, 300 mL e 600 mL, respectivamente. Para a mistura binária B5, os volumes foram de 160 mL, 290 mL e 560 mL respectivamente. Em relação ao etanol aditivado o volume consumido foi de 480 mL.



Figura 7 - Motor acoplado ao Gerador Toyama, Modelo T6000 CXE3, 10 HP, partida manual, frequência 60 Hz, potência máxima de 5,8 KVA e potência nominal de 5,2 KVA.

5.2. Combustíveis

Neste estudo foram utilizados quatro tipos de combustíveis:

- 1) Biodiesel de soja – (B100);
- 2) Biodiesel de soja aditivado com butil hidroxitolueno (BHT) - (B100 adt);
- 3) Mistura binária de diesel/biodiesel (B5) – é uma mistura binária constituída de diesel comercial (S500) e 5 % de biodiesel. Foi adquirido em postos de distribuição de combustíveis no município de João Pessoa;
- 4) Etanol aditivado (etanol adt) – Este combustível foi preparado a partir de etanol hidratado 91,06 % (v/v), aditivado com nitrato do álcool tetraidrofurfurilico (NTHF)), 7,92 % (v/v) e óleo de mamona 0,99 % (v/v).

As amostras de B100 e B100 adt foram fornecidas pelo Núcleo de Biodiesel do Centro de Tecnologias e Estratégicas do Nordeste (CETENE), do estado de Pernambuco. O CETENE reúne os núcleos de pesquisa e desenvolvimento que compreendem os laboratórios estruturados em Recife e o Centro de Bioenergia em Caetés, no agreste Pernambucano (Figura 8).



Figura 8 - Centro de Tecnologias e Estratégicas do Nordeste (CETENE), do estado de Pernambuco. Usina experimental de Biodiesel de Caetés.

Os biocombustíveis (B100 e B100 adt) e a mistura binária (B5) foram utilizados na forma não oxidados e oxidados. Os não oxidados correspondem aos combustíveis que não foram armazenados no laboratório. Esses combustíveis foram chamados de T0 (tempo zero de armazenamento) e foram utilizados inicialmente para avaliar o período de funcionamento do motor. As amostras coletadas das emissões destes combustíveis foram identificadas como B100/15, B100/30, B100/60; B100 adt/15, B100 adt/30, B100 adt/60 e B5/15, B5/30, B5/60, onde 15, 30 e 60 se referem ao tempo, em minutos, de operação do motor de coleta das emissões. Os biocombustíveis oxidados foram preparados transferindo um volume de aproximadamente 900 mL dos biodieseis e da mistura binária B5 para frascos âmbar de 1 L, previamente limpos e secos, colocados em estufa à temperatura de 40 °C e submetidos a diferentes tempos de armazenagem: T1: 7 dias (B100-T1; B100 adt-T1; B5-T1); T2: 14 dias (B100-T2; B100 adt-T2; B5-T2); e T3: 21 dias (B100-T3; B100 adt-T3; B5-T3). O etanol aditivado não passou pelo processo de oxidação e foi amostrado apenas no período de 30 minutos de funcionamento do motor.

5.3. Amostragem das emissões

As coletas dos compostos gasosos (BTEX, HC, HPA e aldeídos) e material particulado (MP) foram realizadas através de amostragem ativa, em que o ar é aspirado com o auxílio de uma bomba de vácuo, cuja vazão segue controlada por rotômetros, e passa pelos coletores onde os analitos são retidos nos substratos específicos.

O sistema de amostragem utilizado para a determinação do MP consistiu de uma bomba de vácuo (INALAR, São Paulo, SP, Brasil), com vazão de $10,0 \text{ L min}^{-1}$, em filtros de membrana de policarbonato, de $0,4 \mu\text{m}$ de poro e 37 mm de diâmetro (Millipore, Modelo HTTP 03700, Belford, MA, EUA) (Figura 9), apoiados em porta-filtros de plástico de 37 mm (SKC Inc, Eighty Four, PA., EUA Cat. no. 225-3).

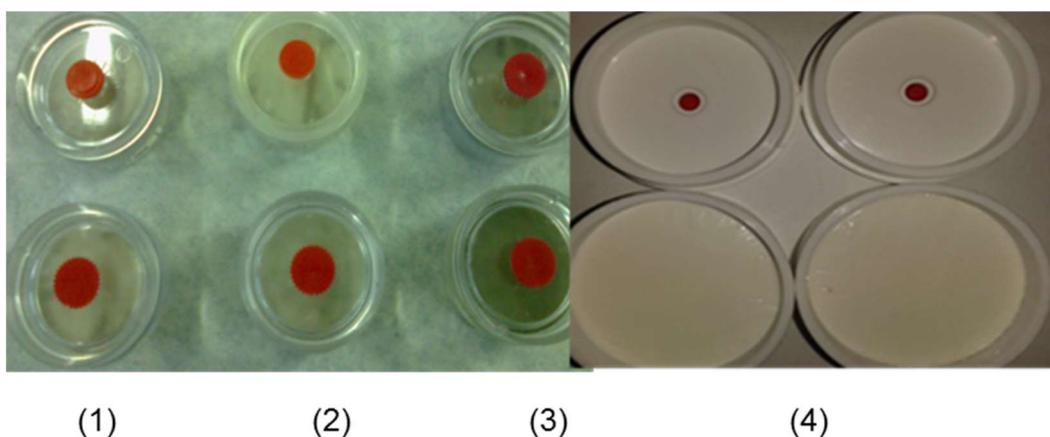


Figura 9 - Cassetes e filtros contendo amostras de material particulado referentes às emissões de (1) B100, (2) B100 adt, (3) B5 e (4) etanol adt.

Uma segunda bomba coletora de ar, com vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ foi utilizada para a coleta dos compostos orgânicos voláteis (COV). Conectada a ela, estava um tubo Tygon e um tubo de vidro com 3 saídas laterais paralelas (“manifold”). Cada saída possuía uma torneira de Teflon ligada por tubo Tygon a um medidor que controlava o fluxo chamado de rotômetro (Gilmont Inst.m Barrington, II EUA, Compact Flowmeter tube size nº 12). Na primeira entrada, foi conectado um cartucho de carvão ativo (SKC Inc., Lote 2000, Eightyn Four, PA, EUA, cat. Nº 226-01) contendo 100 mg de adsorvente no leito principal e 50 mg de adsorvente no leito secundário (Figura 10a), conectado em série a um cartucho de XAD-2 (SKC

Inc. Eigthyn Four, cat. N° 226-30, EUA) contendo 400 mg de adsorvente no leito principal e 200 mg de adsorvente no leito secundário (Figura 10b). A amostragem de COV baseou-se no compêndio da US EPA (1999). Na segunda entrada, foi conectado o cartucho impregnado com solução de 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) (SKC Inc. Eigthyn Four, Cat. No. 226-119, EUA), também com dois leitos, o primeiro com 300 mg de material adsorvente e o outro com 150 mg (Figura 10c), para amostragem de aldeídos. Em todas as coletas foram levados cartuchos e filtros excedentes que não foram utilizados, mas que permaneceram no local durante o período de amostragem, a fim de se monitorar uma eventual contaminação das amostras durante a coleta, transporte ou estocagem chamados de controles.

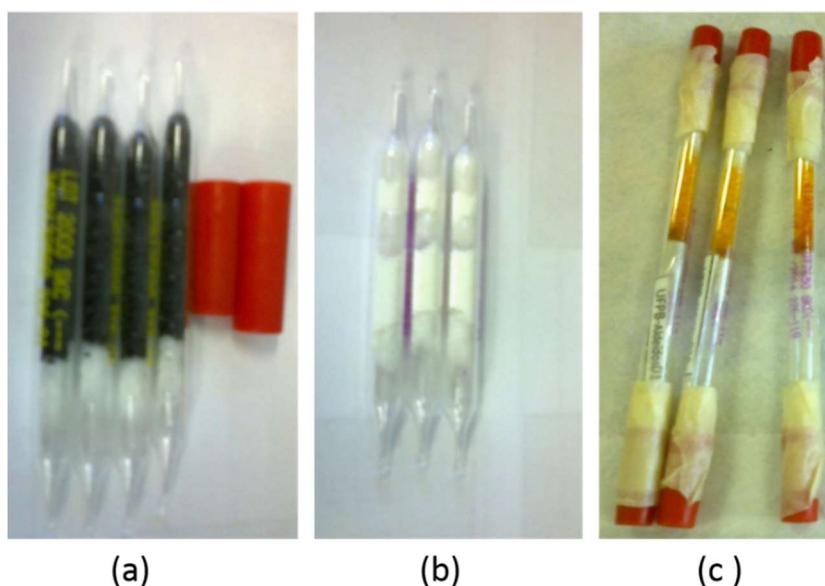


Figura 10 - Cartuchos utilizados para coleta dos compostos orgânicos: (a) cartuchos de carvão ativado utilizado para amostragem dos HC e BTEX; (b) cartuchos de XAD-2 para amostragem dos HC e HPA; (c) Cartuchos impregnados com DNPH para amostragem dos aldeídos.

Após a amostragem, os cartuchos de vidro contendo o material adsorvente foram vedados nas extremidades com tampa de Teflon, fornecida pelo fabricante junto com os cartuchos, envolta por filme de Teflon e papel alumínio e então acondicionada separadamente em saco plástico com zíper. As amostras foram imediatamente armazenadas em caixa de isopor refrigeradas, transportadas até o laboratório e guardadas em congelador, a menos de 0 °C, para posteriores extrações e análises. Os filtros de policarbonato foram colocados em um dessecador para posterior medida gravimétrica.

Para avaliar a influência da câmara e do ambiente externo nas concentrações dos analitos de interesse, foram realizadas coletas dentro e fora da câmara com o motor desligado. Estas amostras foram identificadas como brancos da câmara e brancos externos respectivamente e foram coletadas por 60 minutos em triplicatas.

5.4. Parâmetros físico-químicos

Dióxido de carbono, temperatura e umidade relativa foram medidos a cada 10 minutos de funcionamento do motor, para amostragens de 30 e 60 minutos e a cada 5 minutos para as amostragens realizadas no período de 15 minutos. Para a determinação de CO₂ foi utilizado um sensor da Testo (modelo 535, São Paulo, Brasil) com faixa de medição de 0 a 9.999 mg L⁻¹ de CO₂, precisão de 0 a 5000 mg L⁻¹ a 23 °C e resolução 0,001 %. A temperatura e umidade relativa foram medidas utilizando um sensor da Cole Pamer Thermohygrometer (modelo 37951-00, EUA), na faixa de 0 % a 100 % para umidade relativa e resolução de 0,1 %. Faixa de Temperatura (NTC): -22 a 212 °F (-30 a 100 °C) e resolução de temperatura (NTC): 0.1 °F/C.

5.5. Instrumentação e Parâmetros analíticos

5.5.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

A análise na região do infravermelho das absorções características de grupos funcionais foi utilizada para investigar os compostos formados e possíveis contaminantes durante o processo de transesterificação do óleo de soja, e também a influência do período de armazenamento sobre a estabilidade dos combustíveis usados. Os combustíveis B5, B100 e B100 adt, após o armazenamento em estufa a 40 °C, processo utilizado para oxidação acelerada, foram analisados na região do infravermelho utilizando um espectrofotômetro da Thermo Scientific Nicolet (modelo Avatar 330 FT-IR, EUA) com refletância atenuada (ATR) e porta amostra de cristal de germânio (Pike, EUA) de 80 mm de comprimento, 10 mm de largura e 4 mm de espessura. A região selecionada para

análise foi o infravermelho médio (MID-IR). Os biocombustíveis e a mistura binária (B5) foram analisados colocando-se na cubeta 0,2 mL de cada mistura. Os espectros obtidos foram comparados com resultados encontrados na literatura (ALISKE, 2010).

5.5.2. Estabilidade à oxidação PetroOXY

Para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel foi utilizada a norma ASTM D 7545-2009 e o equipamento Petrotest 413, modelo PetroOXY. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba. Este método fundamenta-se na avaliação do consumo de oxigênio ocasionado pelo processo de oxidação com pressão em torno de 700 kPa e temperatura de 110 °C. O período de indução é observado quando uma mudança de 10 % da pressão máxima (dependente da natureza da amostra) inicialmente alcançada for detectada pela curva de pressão em função do tempo. A aceleração se dá em virtude dos processos oxidativos atingirem a fase de propagação, etapa mais importante desse processo onde os radicais livres formados atuam como propagadores da reação que favorece a polimerização e a formação de outros compostos oxigenados, produtos da cisão e rearranjo dos peróxidos como epóxidos, compostos voláteis e não voláteis (MELO, 2009).

5.5.3. Análise Gravimétrica

A massa de MP presente nos filtros foi determinada por análise gravimétrica. Os filtros foram acondicionados em dessecador com solução de glicerol 80 % (v/v) por, no mínimo, 24 horas antes e depois da amostragem. Os mesmos foram pesados, a peso constante, até apresentarem desvio padrão igual ou inferior a 0,00002 g em uma balança analítica (Mettler Toledo, modelo XP 205, SP, Brasil), com 0,00001 g de precisão, calibrada pelo Laboratório de Calibração (LabCal – LADETEC-IQ/UFRJ).

5.5.4. Análise dos poluentes associados ao MP

5.5.4.1. Metais

Os perfis das concentrações dos metais associados ao MP foram analisados utilizando dois filtros dos tempos de 15, 30 e 60 minutos, e dos períodos T1, T2, T3 para os combustíveis B100, B100 adt e B5 e para o etanol aditivado do período de 30 minutos. Os metais presentes no material particulado foram extraídos com 3,00 mL de ácido nítrico bidestilado, digerido por 2 horas a 95 °C e resfriados a temperatura ambiente. Em seguida, o extrato ácido foi centrifugado para separar o material insolúvel e diluído com água nano pura até o volume de 50,0 mL. Neste extrato foram determinados os elementos Al²⁷, V⁵¹, Cr⁵³, Mn⁵⁵, Fe⁵⁷, Ni⁶⁰, Cu⁶⁵, Zn⁶⁶, Ga⁶⁹, Se⁸², Cd¹¹⁴, Sb¹²¹, Pb²⁰⁸, Ti⁴⁸, Ba¹³⁸, Na²³, Mg²⁴, Ca⁴⁰, Co⁵⁹ e K³⁹.

As soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções padrão multielementar 1000 µg L⁻¹ (Perkin Elmer 29 e Merck Titrisol) e acidificadas com ácido nítrico bidestilado. As concentrações da curva analítica variaram de 5,0 µg L⁻¹ a 80,0 µg L⁻¹, e o padrão interno de calibração foi Rh na concentração de 10,0 µg L⁻¹.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados a partir das equações 1 e 2 (MILLER & MILLER, 1989). A calibração realizada com o uso do padrão interno (PI), e o modelo estatístico adotado na regressão linear pelo método dos mínimos quadrados foi do tipo $y = ax + b$.

1. $LD = 3x (DP/S)$

2. $LQ = 10x (DP/S)$

Onde: DP representa os desvios padrão da leitura de 10 brancos e S é a sensibilidade da curva analítica (coeficiente angular).

O equipamento utilizado foi um ICP-MS da Perkin Elmer/Sciex, Modelo Nex Ion 300 X, EUA, cujas condições e características estão descritas na Tabela 7.

Para avaliar a eficiência do processo de extração, uma amostra de referência (NIST SRM 1648a) de material particulado urbano (0,01 g) foi analisada em paralelo seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras. Brancos (câmara, externos, controles e brancos do lote) foram também analisados

seguindo o mesmo procedimento. Os filtros da câmara foram usados como brancos para descontos dos cálculos das amostras.

Tabela 7 - Condições operacionais utilizadas para determinação dos metais associados ao material particulado por ICP-MS.

Modelo	Nex Ion 300 X Elmer	Perkin
Potência do ICP	1200 W	
Vazão de Argônio - Plasma	17,00 L min ⁻¹	
Vazão de Argônio - Auxiliar	1,1 L min ⁻¹	
Vazão de Argônio - Nebulizador	1,02 L min ⁻¹	
Varreduras / Leituras	3	
Número de Replicatas	2	

Para avaliar as possíveis fontes dos metais estes também foram determinados nos combustíveis antes da queima no motor, com exceção do etanol. Alíquotas contendo 0,7417 g do B5, 0,7896 g do B100 adt e 0,7952 g do B100 foram extraídas com 5,0 mL de ácido nítrico bidestilado e aquecimento em bloco digestor (DAH-904, Berghof, Alemanha), utilizando frascos DAB-3 de Teflon com capacidade de 250 mL com a temperatura variando de 100 °C a 160 °C aumentando 20 °C a cada 30 minutos. Os extratos foram esfriados até a temperatura ambiente e diluídos com água nano pura até o volume final de 50,0 mL. As condições analíticas foram as mesmas descritas para determinar metais no material particulado.

5.5.4.2. HPA

Para determinar a concentração dos HPA associados ao material particulado foi analisado um filtro do período de 15 e 60 minutos, T1, T2, T3 dos combustíveis B100, B100 adt, B5 e um filtro do etanol aditivado. Brancos externos, brancos da câmara e controles foram analisados em paralelo. Os filtros foram picotados, colocados em frasco de vidro 50,0 mL com tampa e extraídos com 20,0 mL de DCM em ultrassom (UNIQUE, Modelo USC 1400, SP, Brasil) por 20 minutos. Em seguida, o extrato foi filtrado com papel de filtro Whatman 40, para remoção das partículas em suspensão, e coletado em um balão de destilação de fundo redondo

de 100,0 mL. Este procedimento foi repetido por três vezes e os extratos recolhidos em um mesmo balão. Os extratos foram evaporados em rotaevaporador (Fisatom, modelo 801, Brasil) até o volume de 1,0 mL. O volume final do extrato foi transferido para um frasco de vidro de 2,0 mL, adicionados 25,0 μL da solução de padrões internos deuterados e analisado por CG-EM. O protocolo analítico utilizado baseou-se no método EPA-8270D. Os filtros da câmara foram usados como brancos para descontos dos cálculos das amostras.

Para determinação dos HPA associados ao MP foram preparadas soluções padrão de 2,0 ng mL^{-1} , 5,0 ng mL^{-1} , 10,0 ng mL^{-1} , 20,0 ng mL^{-1} , 50,0 ng mL^{-1} , 100,0 ng mL^{-1} , 200,0 ng mL^{-1} , 400,0 ng mL^{-1} e 1000,0 ng mL^{-1} contendo os HPA listados no método EPA-8270D (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno (1,2,3-c,d)pireno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo(ghi) perileno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, dibenzotiofeno, 2,3-dimetilnaftaleno, perileno, benzo(e)pireno e os padrões internos deuterados (naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} , criseno- d_{12} e perileno- d_{12}) em concentração igual a 100 ng mL^{-1} .

A quantificação procedeu usando como base a curva do composto de mesma relação massa/carga (m/z) com o tempo de retenção mais próximo. O limite de quantificação do método foi considerado como igual à menor concentração utilizada na curva de calibração, ou seja, 2,0 ng mL^{-1} .

A Tabela 8 resume as condições instrumentais utilizadas na determinação dos HPA individuais. A quantificação procedeu usando como base a curva do composto de mesma relação massa/carga (m/z) com o tempo de retenção mais próximo. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) foi o CG – Finnigan modelo: Trace CG-EM - Thermo Scientific modelo: ITQ – Ion Trap.

Tabela 8 - Condições operacionais utilizadas para determinação dos metais associados ao material particulado por ICP-MS.

Equipamento	EM – Thermo Scientific Modelo ITQ- Ion Trap CG – Finnigan Modelo Trace GC
Coluna	DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Temperatura do injetor automático	290 °C
Programação de temperatura	50 °C durante 5 minutos; 50 °C / minuto até 80 °C; 6 °C por minuto de 80 °C a 280 °C; 280 °C por 25 minutos.
Volume de injeção	1,4 µL
Gás carreador	Hélio
Vazão do gás	1,2 mL min ⁻¹
Temperatura da fonte íons	250 °C
Temperatura da interface	300 °C
Impacto de elétrons	70 eV
Corrente de emissão	250 µA

5.5.5. Análise dos Compostos Orgânicos Associados à Fase Gasosa

Como descrito anteriormente no item 5.3, estes compostos foram amostrados em cartuchos específicos para cada tipo de analito.

Para dessorção dos compostos voláteis coletados em cartuchos de carvão ativado e XAD-2, o tubo de vidro contendo o material adsorvente foi quebrado nas extremidades, com o auxílio de um alicate apropriado, e o material adsorvente transferido para um frasco de vidro de 2,0 mL, devidamente identificado com a especificação do leito A e B. Para evitar perdas por evaporação, estes foram tampados imediatamente e acondicionados em um banho de gelo. Com auxílio de uma seringa de 2,0 mL foram adicionados, lentamente, 1,5 mL de diclorometano (99,9 %, Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil) aos frascos contendo carvão ativado e 2,0 mL aos de XAD-2. O DCM utilizado foi mantido em banho de gelo, após este procedimento, as tampas dos frascos foram trocadas. Em seguida, os frascos foram agitados por, aproximadamente, 1 minuto em Vortex e guardados a 0 °C por 24 horas, período que garante a extração dos analitos adsorvidos. Os compostos foram agrupados de acordo com suas características (BTEX, HPA e n-alcenos) e

analisados por cromatografia em fase gasosa, porém em diferentes condições, como descrito a seguir.

5.5.5.1. HPA

Os perfis das concentrações dos HPA presentes na fase gasosa foram obtidos por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), seguindo os mesmos procedimentos analíticos para análise dos HPA associado ao MP.

Para os extratos obtidos dos cartuchos de XAD-2 foram retirados uma alíquota de 1,0 mL e adicionados 25,0 μL da solução de padrões interno deuterados. Foram analisados uma amostra de cada tempo (15, 30 e 60 minutos) e período de armazenamento (T1, T2 e T3).

5.5.5.2. BTEX

Para determinação de BTEX as figuras de mérito curva analítica, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), seletividade, repetitividade e recuperação foram consideradas. Para a determinação destes parâmetros foi utilizada planilha de validação de métodos do laboratório LADETEC (Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico) do instituto de química da UFRJ. Os valores aberrantes foram avaliados usando o teste de Grubbs.

- Curva analítica

As soluções padrões foram preparadas a partir da mistura padrão de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos de concentração 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ por analito, (Sigma-Aldrich, SP, Brasil). Inicialmente, foi preparada uma solução de trabalho de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ que foi usada na preparação da curva analítica nas concentrações de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 50,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 100,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano. As soluções correspondentes a cada ponto da curva foram preparadas em balão volumétrico de 1,0 mL, devidamente calibrados, em triplicata e analisadas em triplicata real.

- Linearidade

A linearidade do método é obtida pela relação entre a concentração do analito de interesse (x) e a medida da resposta (y) que se ajusta em uma equação linear ($y = ax + b$) onde (a) é o coeficiente angular e (b) o coeficiente linear (INMETRO, 2007). Construiu-se uma curva com a média dos resultados das triplicatas para cada nível de concentração. Relacionando a resposta do equipamento em função das várias concentrações do analito.

- Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três vezes ao ruído do equipamento, corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser medida, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato (INMETRO, 2007). O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis (INMETRO, 2007).

O LD e o LQ foram obtidos através dos coeficientes da equação da reta de cada replicata.

Foi efetuada a média dos valores de a (coeficiente angular da reta) e o desvio padrão entre os valores de b (coeficiente linear da reta) para cada replicata e então efetuado o cálculo conforme a equação 3 e 4:

3. $LD = 3,3 \times b/a$
4. $LQ = 10 \times b/a$

- Seletividade

A matriz (cartucho de carvão ativado) pode conter interferentes que podem alterar o sinal do analito. A seletividade é dada comparando o sinal da amostra certificada, ou padrão, na presença da matriz com o sinal da mesma concentração sem a matriz (INMETRO, 2007). Neste método a seletividade foi obtida comparando o resultado analítico de três extratos de cartuchos isentos de amostras, com três extratos de cartuchos fortificados com 100 μL da mistura de padrão 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

- Repetitividade

É a concordância entre os resultados de medições sucessivas, realizadas sob as mesmas condições, procedimento, analista, instrumentação, dentro de um curto período de tempo, chamadas de condições de repetibilidade (INMETRO, 2007). Para avaliar este parâmetro, foram preparadas 10 soluções do padrão de $30,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ da curva analítica e injetados no mesmo dia e em dias diferentes as mesmas soluções.

- Recuperação

A recuperação é dada pela relação experimental obtida entre uma amostra fortificada com uma quantidade conhecida do analito, e o valor teórico desta quantidade fortificada. Esta relação deve ser linear, assim, estima-se a capacidade do método em desviar-se linearmente da recuperação ideal (100 %). A recuperação constitui uma das figuras de mérito mais utilizadas para validação de processos analíticos (RIBANI *et al.*, 2004).

A recuperação foi realizada fortificando a matriz (cartuchos brancos) com uma solução de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ e extraído após agitação de 30 minutos no ultrassom (UNIQUE, Modelo USC 1400, SP, Brasil) com 1,5 mL de diclorometano. Este procedimento foi realizado em triplicata e analisado no CG - DIC em triplicata. As condições de análise estão descritas na Tabela 9. Para o perfil quantitativo da concentração do BTEX foi utilizado um Cromatógrafo a gás da Agilent Technologies, modelo Hewlett-Packard 7890, Series II, Palo Alto, CA, EUA, equipado com amostrador automático com detector por ionização de chama (CG-DIC).

Tabela 9 - Condições operacionais utilizadas para determinação de BTEX por cromatografia a gás por detecção de ionização de chama (CG-DIC).

Cromatógrafo Hewlett-Packard 7890, Series II (Palo Alto, CA, EUA)	
Injetor	Automático
Coluna	Innowax (25 m x 0,2 mm x 0,4 μm df)
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	250 °C
Programação da temperatura	40 °C / 4 °C min até 53°C/ 40 °C/min até 200 °C
Gás carreador	Hidrogênio
Divisão de fluxo	1:20
Volume de injeção	1 μL
Pressão	10,055 psi

Para determinação dos analitos nas amostras foram retirados dos extratos dos cartuchos de carvão ativados alíquota de 50,0 μL colocadas em “inserts”. Foram analisadas em triplicata três amostras referentes a cada tempo (15, 30 e 60 minutos) e três do período de armazenamento (T1, T2 e T3), brancos do lote de cartuchos, brancos externos da câmara e controles foram analisados.

5.5.5.3. Hidrocarbonetos Alifáticos

Dentre os meios utilizados neste estudo para adsorção dos hidrocarbonetos alifáticos, carvão ativado e XAD-2, o que apresentou o melhor resultado para detecção no CG-DIC foi o XAD-2. A identificação dos n-alcenos individuais baseou-se na comparação entre os tempos de retenção de cada n-alcenos (n-C10- n-C30) com os tempos de retenção dos componentes da mistura padrão contendo n-C10 ao n-C30 (TRPH Standard – Lote N^o: CG2870 500 \pm 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil).

A curva analítica foi preparada considerando a concentração dos pontos variando de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano de pureza 99,99 % (Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil). O padrão interno foi uma solução de tolueno deuterado D8 (99,6 %, Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil) preparada na concentração de 100,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Para cada ponto da curva foi adicionado padrão interno tolueno D8 na concentração de 600,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, como descrito na Tabela 10. Os padrões foram preparados em duplicatas e injetados em duplicatas, os mesmos procedimentos foram utilizados para os brancos do lote de cartuchos, brancos da câmara e controles todos injetadas em duplicatas.

Tabela 10 - Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) das soluções padrão e volumes (μL) das soluções utilizadas para o preparo da curva analítica para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos.

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Volume do padrão (n-C10- n-C30)	Volume do Padrão interno	Volume de DCM
10,0	20,0 μL	600,0 μL	380,0 μL
25,0	50,0 μL	600,0 μL	350,0 μL
50,0	100,0 μL	600,0 μL	300,0 μL
100,0	200,0 μL	600,0 μL	200,0 μL
200,0	400,0 μL	600,0 μL	

A quantificação foi baseada no fator de resposta relativo (FRR) dos n-alcenos individuais calculado pela (equação 1), onde: A_c = área do composto alvo; A_{pi} = área do padrão interno (D8); C_c = concentração do composto alvo e C_{pi} = concentração do padrão interno (D8).

$$\text{Equação 1: } FRR = A_c/A_{pi} \times C_{pi} / C_c$$

O LD e LQ foram obtidos através dos coeficientes da equação da reta de cada replicata e então efetuado o cálculo conforme a equação 3 e 4 descritas no item 5.5.5.2. As condições de análise estão descritas na Tabela 11.

Foi efetuada a média dos valores de a (coeficiente angular da reta) e o desvio padrão entre os valores de b (coeficiente linear da reta) para cada replicata. Estes compostos foram identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC) analisados no Cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, Series II (Palo Alto, CA, EUA).

Tabela 11 - Condições operacionais utilizadas para determinação de hidrocarbonetos alifáticos (HC) por cromatografia a gás por detecção de ionização de chama (CG-DIC).

Cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, Series II (Palo Alto, CA, EUA)	
Injetor	Automático
Coluna	HP-VOC, 100 % Metilpolisiloxano (60 m x 0,2 mm x 1,12 µm df)
Temperatura do injetor	260 °C
Temperatura do detector	280 °C
Programação da temperatura	40 °C /3 °C min até 280 °C
Gás carreador	Hidrogênio
Velocidade do gás	50 cm/s
Divisão de fluxo	1:20
Volume de injeção	1 µL
Pressão	10,055 psi

Para a determinação quantitativa do perfil da concentração dos hidrocarbonetos (n-C10 ao n-C30), foram utilizadas alíquotas de 400,0 µL dos extratos dos cartuchos de carvão ativado, transferidas para um frasco de vidro de 2,0 mL e adicionados 600,0 µL da solução de padrão interno de tolueno deuterado D8 (99,6 %, Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil) na concentração de 100 µg mL⁻¹ em diclorometano. Repetiu-se o mesmo procedimento para os extratos obtidos dos cartuchos de XAD-2. Foram analisadas duas amostras de cada tempo (15, 30

e 60 minutos) e duas amostras referentes ao período de armazenamento (T1, T2 e T3) e ao etanol aditivado.

5.5.5.4. Aldeídos

Para determinação de aldeídos as figuras de mérito curva analítica, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), seletividade, repetitividade e recuperação foram consideradas. Os valores aberrantes foram avaliados usando o teste de Grubbs.

- Linearidade

O padrão utilizado para as curvas analíticas foi uma mistura de carbonilas (formaldeído, acetaldeído, acetona + acroleína, propionaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído, o, m, p-tolualdeído, isovaleraldeído, valeraldeído, hexaldeído + 2,5-dimetilbenzaldeído) na concentração de $15,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ por analito (Supelco, referência 011 / IP 6A aldeído / acetona- DNPH). A partir da solução de trabalho $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada uma curva analítica com 7 soluções padrão: $0,012 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,024 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,060 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,120 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,240 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,360 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,600 \mu\text{g mL}^{-1}$. Cada solução padrão foi preparada em triplicata e injetada três vezes. A curva de cada carbonilas foi construída baseada na média de cada nível de concentração.

- Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O LD e LQ foram obtidos através dos coeficientes da equação da reta de cada replicata e então efetuado o cálculo conforme a equação 3 e 4 descritas no item 5.5.5.2.

- Seletividade

Neste método, a seletividade foi obtida por análise dos extratos de três cartuchos em branco com 5,0 mL de acetonitrila, em comparação com três cartuchos fortificados com 500,0 μL da solução padrão de concentração $0,240 \mu\text{g mL}^{-1}$ e 4,5 mL de acetonitrila.

- Recuperação

O clássico teste de recuperação não pode ser realizado, devido à dificuldade de encontrar material de referência certificado na forma de gás. Alternativamente, foi adicionado a 300 mg do material adsorvente (referente ao leito a do cartucho) 500,0 µL de solução-padrão de 0,240 µg mL⁻¹ e 4,5 mL de acetonitrila. O ensaio em branco foi realizado da maneira semelhante, utilizando 300 mg de adsorvente e 5,0 mL de acetonitrila. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

- Repetitividade

Para este parâmetro 10 soluções padrão de 0,240 µg mL⁻¹ foram injetados em dois dias diferentes.

O perfil quantitativo da concentração de aldeídos foi determinado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um equipamento da Agilent Technologies, modelo 1100 Series (CA, EUA), com detector de arranjo de diodos DAD (G1315B). O software Chemstation Agilent Technologies foi utilizado para aquisição e processamento de dados. A separação cromatográfica foi realizada através da coluna Zorbax Eclipse XDB (4,6 mm x 150 mm x 5 µm).

Os parâmetros do método cromatográfico estão especificados na Tabela 12, e a programação de eluição foi realizada com acetonitrila e água ultrapura, na Tabela 13.

Tabela 12 - Condições operacionais utilizadas para determinação dos compostos carbonilados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Parâmetros Cromatográficos	
Coluna	Zorbax Eclipse XDB
Temperatura do termostato	30 °C
Fase móvel	<u>Eluente A: H₂O</u> <u>Eluente B: Acetonitrila</u>
Vazão	1,2 mL min ⁻¹
Volume de injeção	10 µL

Tabela 13 - Programas de eluição utilizado para determinação dos compostos carbonilados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Programa de eluição		
Etapas	Tempo (minuto)	% do eluente B
0	0	65
1	4,0	65
2	9	100
3	10	100
Condicionamento	2	65

Após avaliar o desempenho do método, foram realizadas as extrações e análise dos compostos carbonilados emitidos durante a queima dos combustíveis e biocombustíveis, considerando operação do motor e os períodos de armazenamento. Foram analisadas três amostras de cada tempo. Para a extração dos compostos carbonilados, os cartuchos foram quebrados nas extremidades, com auxílio de um alicate apropriado, e o material adsorvente foi transferido para um frasco de vidro de 8,0 mL, devidamente identificado com a especificação do leito A e B (Figura 11). A estes frascos foram adicionados 5,0 mL de acetonitrila grau HPLC/SPECTRO (Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil) com auxílio de uma pipeta automática. Os frascos contendo as amostras foram submetidos a agitação em ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, 1,0 mL de cada extrato foi transferido para frascos âmbar de 2,0 mL e submetido à análise cromatográfica nas mesmas condições.



Figura 11 - Frascos de 8,0 mL contendo os extratos dos cartuchos de aldeídos impregnados com DNPH para determinação dos compostos carbonilados por CLAE.

5.5.6. Análise toxicológica

Para os ensaios toxicológicos, os filtros contendo MP foram sequencialmente extraídos usando hexano (solvente apolar) e acetona (solvente polar) grau de pureza 99,99 % da Tedia Brasil, Rio de Janeiro, Brasil.

Os filtros foram cortados em pedaços pequenos e colocados em um frasco de vidro com tampa e adicionado o mínimo de hexano suficiente para cobrir o filtro aproximadamente 3,0 mL e foi realizado o extrato por uma hora no ultrassom. Em seguida, o extrato foi separado coletado em um outro frasco. Este procedimento foi repetido por três vezes e os extratos resultantes foram secos totalmente sob uma corrente suave de gás nitrogênio. Após a extração com hexano o mesmo processo foi repetido no mesmo filtro utilizando acetona. Para este procedimento filtro branco foi preparado da mesma maneira e em paralelo com as amostras.

As massas dos extratos foram determinadas por gravimetria, os resíduos obtidos foram dissolvidos em dimetil sulfóxido (DMSO) obtendo uma solução estoque de 100 mg mL⁻¹.

Para exposição e cultura foram selecionadas linhagem de células BEAS-2B como um modelo, porque as partículas tendem a depositar na região brônquica e nas vias respiratórias (BECKER *et al.*, 2002; MUELLER-ANNELING *et al.*, 2004). Este tipo de célula é facilmente afetado pela interação, deposição e efeitos tóxicos da poluição do material particulado. Elas também têm sido utilizadas para descrever um papel importante de exposição superficial microbiana e como modelo promissor para avaliar a sensibilização respiratória de compostos químicos.

Células epiteliais brônquicas humanas da linhagem BEAS-2B foram obtidas a partir da American Type Culture Collection (ATCC®CRL-9609™). As células foram cultivadas de acordo com protocolos ATCC com uma ligeira modificação com o meio de crescimento de queratinócitos (KGM-2, Lonza, Walkersville, MD, EUA), a 37 °C em atmosfera úmida com 5 % de CO₂ como relatado por Rodríguez-Cotto *et al.* (2014). As células foram cultivadas em placas de 96 poços e incubou-se durante 24 horas. Os extratos foram diluídos em meio de células a concentrações que variavam de 10 a 100 ng mL⁻¹. Todos os tratamentos foram realizados a uma concentração final de 0,01 % de DMSO como veículo. Um conjunto adicional de células foram simultaneamente pré tratadas com um quelante para metais para minimizar a influência desses elementos. O quelante utilizado foi mesilato de deferoxamina (DF, Sigma-Aldrich, SP, Brasil, Cat

N D9533) a uma concentração final de 50 m mol L⁻¹. O mesilato deferoxamina tem sido utilizado como quelante para metais como Pb, Cd, Ca, Mg de forma moderada (FARKAS *et al.*, 2008), no entanto, apresenta maior afinidade com o ferro trivalente Fe (FLORA & PACHAURI, 2010) e Al. É usado para desintoxicação clínica desses dois elementos.

Os sobrenadantes das células foram recolhidos depois de cada exposição e utilizados para análises de citocinas, enquanto que as células que aderiram às placas foram processadas para avaliar a viabilidade celular.

O teste de viabilidade celular foi realizado de acordo com descrito por Rodríguez-Cotto *et al.* (2013). As células que aderiram foram incubadas com corante de vermelho neutro (Sigma-Aldrich, SP, Brasil, N ° Cat N2889) a uma concentração final de 100 ng mL⁻¹, durante 3 horas. Após este período o corante foi então removido, as células foram fixadas em 1 % de cloreto de cálcio, 0,5 % de formaldeído, lavou-se com solução salina tamponada com fosfato e lisadas usando 1 % de ácido acético e 50 % de etanol. A viabilidade celular foi determinada espectrofotometricamente em 540 nm utilizando um leitor de microplacas Ultramark (Bio Rad, Richmond, CA, EUA). Triton-X 25 µg mL⁻¹ foi utilizado como um controle positivo para a toxicidade celular. Os seguintes controles foram utilizados simultaneamente em cada experimento: meios com deferoxamina (DF) e água.

As análises de citocinas (IL-6, IL-8 e IL-10) foram realizadas utilizando um Kit de perfil Fluorokine de múltiplos analitos a partir de R & D Systems, (Minneapolis, MN, EUA) de acordo com as instruções do fabricante. Lipopolissacarídeo (LPS), foi utilizado como controle positivo a uma concentração de 10 µg mL⁻¹. Os mesmos controles utilizados para viabilidade celular foram empregues. As concentrações de citocinas foram determinadas usando o analisador de fluxo de laser duplo Luminex 200 (Luminex Corp, Austin, TX, EUA). As curvas padrão para cada citocinas foram traçados utilizando um ajuste logístico de 5 parâmetros.

5.5.7.

Análise estatística dos resultados

Considerando que as concentrações dos poluentes determinados quantitativamente (MP, formaldeídos, acetaldeído, benzeno, tolueno e etilbenzeno), apresentaram uma distribuição normal comprovado pelo o teste *Shapiro-Wilk* (ROYSTON, 1972) utilizou-se o Teste t de Student para verificar se

havia diferenças significativas entre as médias das concentrações de poluentes emitidos pelos combustíveis B100, B100 adt e B5, o teste t de Student foi aplicado um nível de confiança de 95 % (MARTINEZ e FERREIRA, 2007). O conjunto de hipótese foi definido como sendo:

H0: Não existem diferenças significativas entre as médias das concentrações dos poluentes emitidos entre os combustíveis.

H1: Existem diferenças significativas entre as médias das concentrações dos poluentes emitidos entre os combustíveis.

Para a comparação entre várias médias das emissões dos poluentes para cada combustível foi utilizado o teste de análise de variância (ANOVA). Ela deve seguir algumas condições, como apresentar os dados com distribuição normal e haver homogeneidade das variâncias.

- Se o valor de F (observado) for menor que o valor crítico (F_{CRIT}), não pode rejeitar a hipótese nula (H_0). Quando isso ocorre, pode-se dizer que não existem evidências estatísticas de que as médias sejam diferentes.
- Caso contrário, se F for maior que o valor crítico (F_{CRIT}), rejeitamos H_0 . Neste caso existem diferenças estatisticamente significativas entre as médias.

Outra observação equivalente para aceitar a hipótese nula é usar a probabilidade de significância do p-valor, a qual é calculada pela maioria dos programas estatísticos. O p-valor representa a probabilidade de ser obtida uma observação da distribuição F graus de liberdade maior ou igual ao valor observado pelo F calculado:

- Se p-valor for maior que α (0,05) não podemos rejeitar H_0 ;
- Caso contrário, se p-valor for menor que α (0,05) rejeitamos H_0 .

Para os ensaios toxicológicos as diferenças entre grupos individuais foram avaliadas por meio do teste t de *Student* não pareado. O critério de significância estatística foi fixado em $p \leq 0,05$.

6 Discussão dos Resultados

6.1. Espectros de Infravermelho do Biodiesel e da Mistura Binária (B5)

De acordo com a literatura, a espectrometria no infravermelho permite a rápida identificação das principais bandas de absorção ou de transmitância no espectro de infravermelho médio, em termos das vibrações de deformação das ligações em grupamentos químicos presentes nas amostras. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica não-destrutiva que permite a determinação rápida, direta e segura de diversas propriedades, sem pré-tratamento da amostra.

As bandas de transmitância no infravermelho médio foram avaliadas e as Figuras 12 e 13 ilustram que através dessas medidas existem regiões do espectro que podem ser características do biodiesel. A banda na região de 1700 a 1800 cm^{-1} , é característica de ésteres alifáticos saturados, onde o máximo ocorre, aproximadamente, em 1740 cm^{-1} e se deve às vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonilas). Picos próximos à região de 1200 cm^{-1} são referentes à deformação axial da ligação C-C (=O) -O do éster, enquanto picos em torno de 1183 cm^{-1} podem ser relacionados à deformação axial assimétrica da ligação O-C-C. A região contendo números de onda entre 900 e 1300 cm^{-1} é conhecida como a “impressão digital” da amostra. Resultados similares foram encontrados em trabalhos anteriores representados na Figura 15 (ALISKE, 2010; GUARIEIRO *et al.*, 2008).

Outra observação importante é a ausência de banda referente à vibração de estiramento da ligação O-H em 3500-2500 cm^{-1} para os biocombustíveis e a mistura B5, isto indica baixo teor de umidade (água).

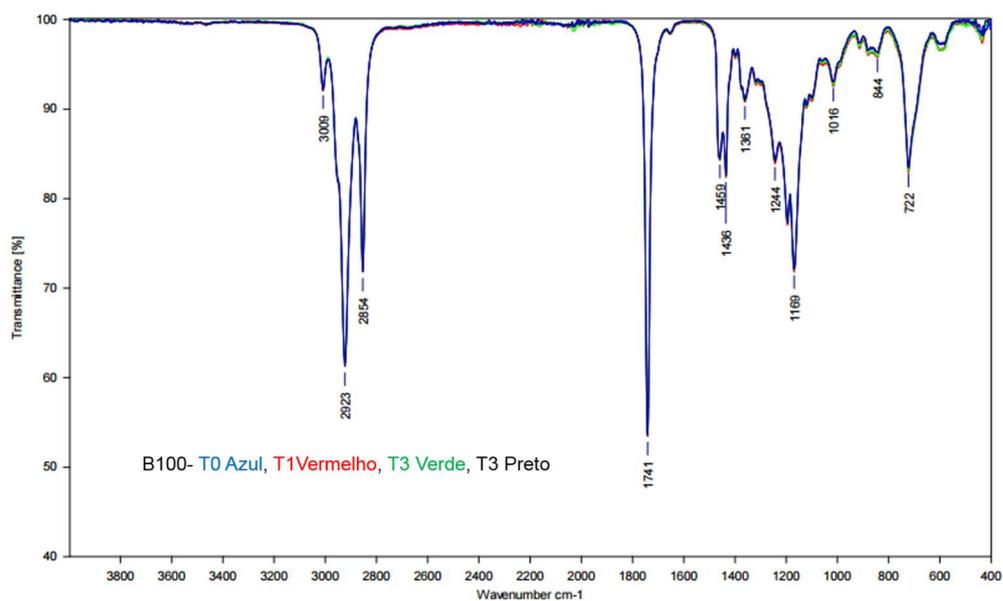


Figura 12 - Espectro de absorção no infravermelho para B100.

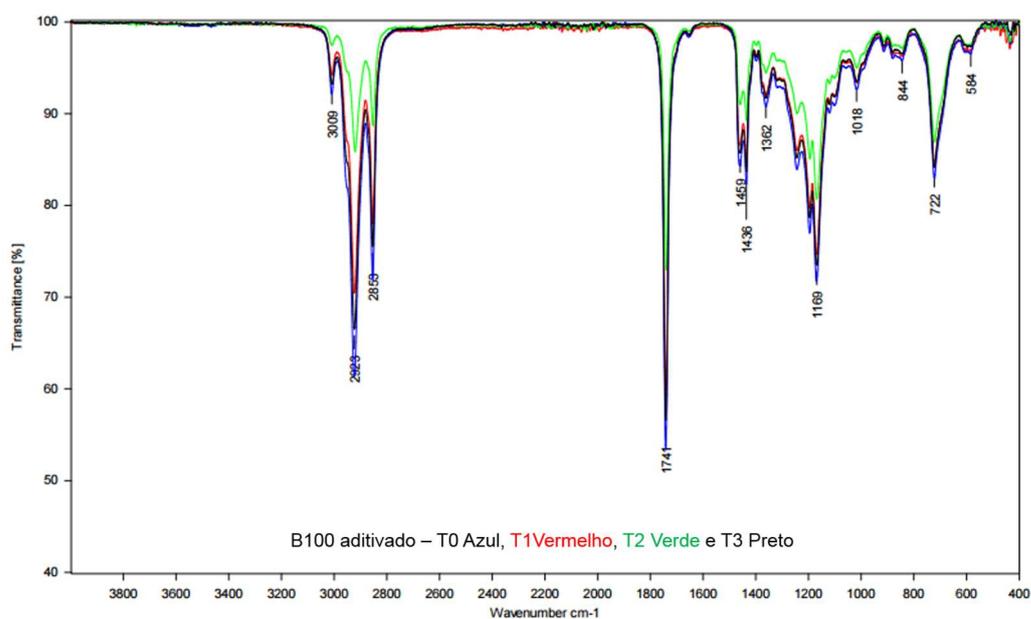


Figura 13 - Espectro de absorção no infravermelho para B100 aditivado.

Os biocombustíveis e o B5 (Figura 14) apresentaram bandas fortes na região $2962 - 2853 \text{ cm}^{-1}$ de vibrações de deformação axial da ligação C-H. A banda na região 2923 cm^{-1} é atribuída para simétrico estiramento CH_3 e a banda em torno de 2850 cm^{-1} atribuída a estiramento simétrico CH_2 , sendo mais intensa para o B5.

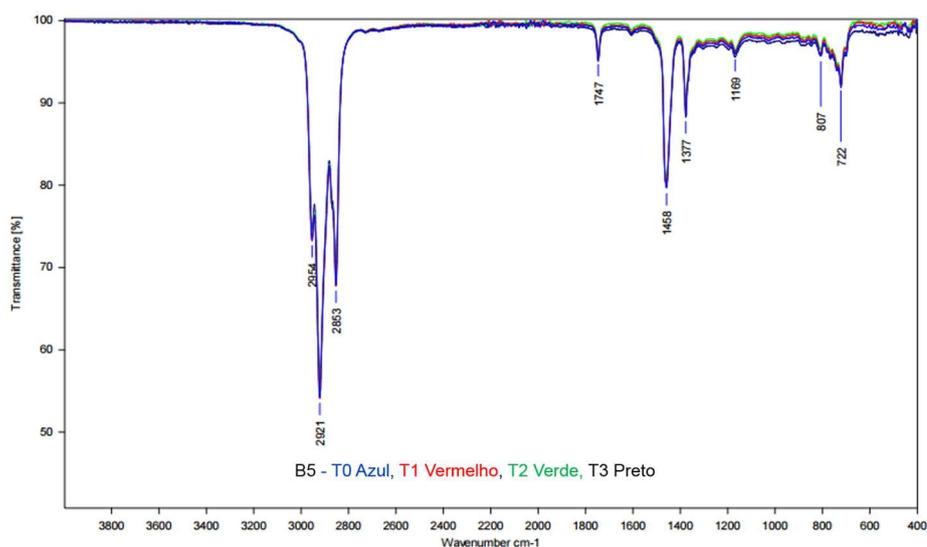


Figura 14 Espectro de absorção no infravermelho para o B5.

Os espectros dos biocombustíveis sugerem que estes foram produzidos a partir da rota metílica, caracterizado pela presença de absorção com três bandas que se destacam na região de 1169 a 1244 cm^{-1} . Este intervalo abrange a região da “impressão digital”. No espectro dos ésteres metílicos tem-se um padrão de absorção com três bandas que sobressaem nesta região. No mesmo intervalo de números de onda, para o espectro dos ésteres etílicos, sobressaem duas bandas (ALISKE, 2010). Esta característica também pode ser observada pela absorção da banda do grupo carbonilas que para biocombustíveis obtidos a partir da rota metílica a intensidade desta banda é em torno de 1740 a 1742 cm^{-1} e para rota etílica 1738 cm^{-1} . Neste trabalho, como ilustra as Figuras 12 e 13, a banda de absorção característica de carbonilas está em 1741 cm^{-1} para os biocombustíveis.

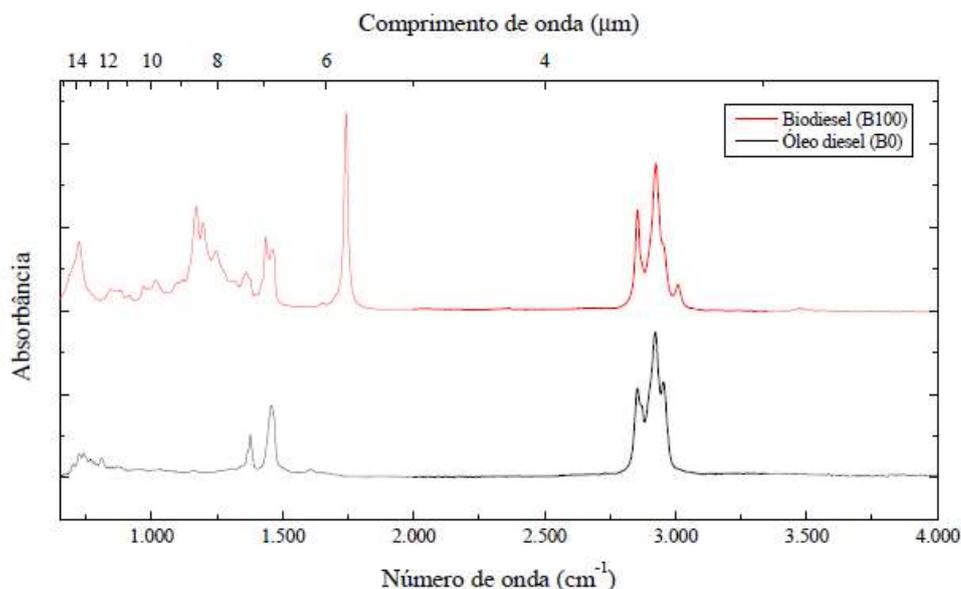


Figura 15 - Espectros no infravermelho para amostras de óleo diesel e de ésteres metílicos de óleo de soja.

Fonte: Aliske, 2010

O armazenamento poderia causar modificações na formulação se fosse por um tempo de um ano ou superior, caso as condições não fossem adequadas (ALISKE, 2010). Neste trabalho foi avaliado os espectros de absorção no infravermelho para os combustíveis antes e após o armazenamento para o B5, B100 e B100 adt. Os espectros apresentaram-se similares para o biocombustível B100 e para mistura binária B5 (Figura 14) comprovando que não houve diferenças relevantes nas amostras armazenadas. Para o B100 aditivado foram observadas pequenas diferenças nas intensidades.

6.2. Estabilidade Oxidativa para B100 e o B100 aditivado – PetroOXY

A estabilidade à oxidação é um parâmetro que merece especial atenção, sobretudo em climas quente, pois é relevante para assegurar que, mesmo depois de algumas semanas de armazenamento em condições normais, o produto não tenha sido degradado.

A estabilidade oxidativa do biodiesel (B100 e B100 adt) foi monitorada pelo método PetroOXY. Os resultados deste parâmetro nos períodos T0, T1, T2 e T3 estão apresentados na Figura 16. As amostras de B100 e B100 adt apresentaram

um período de indução (PI) fora do limite mínimo estabelecido pela Resolução N° 7 de 19/03/2008 ANP que é de 6 horas.

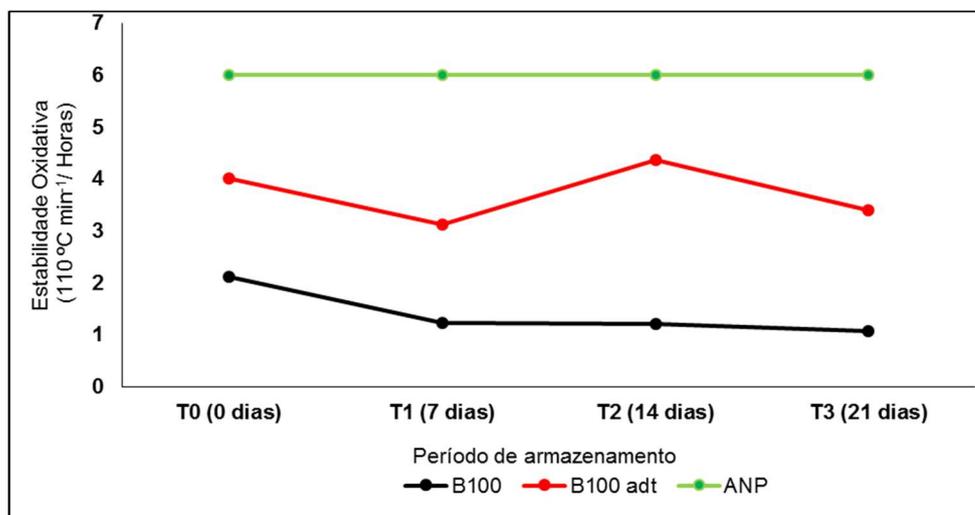


Figura 16 - Variação da estabilidade oxidativa das amostras de B100 e B100 aditivado analisadas por PetroOXY antes e durante o armazenamento a 40 °C e o valor de referência (6 horas) estabelecido pela ANP

Esses resultados podem estar relacionados com a presença dos ácidos oleico, linoleico e linolênico, que são os que mais contribuem na composição do óleo de soja, podendo favorecer a sua oxidação. Os ácidos graxos insaturados atuam como sítios de desestabilização da molécula, ou seja, são pontos de entrada para ação do oxigênio. Moser (2011) também observou a redução da estabilidade oxidativa para biodieseis armazenados por um longo período. Mas outros fatores podem acelerar a autooxidação do biodiesel ao longo de sua produção e armazenamento, como contato com ar, temperaturas elevadas, presença de metais, entre outros (ALMEIDA *et al.*, 2011; BERRIOS *et al.*, 2012). Recentemente estudos reportaram que traços de metais, como ferro, cobre, manganês, etc., catalisam a oxidação de biodiesel ocasionando a redução do período de indução (JAIN & SHARMA, 2011; SARIN *et al.*, 2010).

Entre os biocombustíveis analisados o que apresentou maior PI foi o B100 adt. Esse fato pode ser atribuído à presença do antioxidante sintético butil hidroxitolueno. Os resultados variaram de 3,1 a 4,3 horas e estão de acordo com os encontrados na literatura para biodiesel de soja (MACHADO, 2010; VALE, 2011).

6.3. Perfis das concentrações dos poluentes

Os resultados apresentados neste estudo foram utilizados para traçar os possíveis perfis das concentrações dos poluentes originados da queima de biocombustíveis (biodiesel de soja e etanol) e uma mistura binária (diesel/biodiesel), por isso as amostragens das emissões não foram diluídas dentro da câmara, sendo difícil a comparação de valores de concentrações dos poluentes com outros estudos. Além disso, a comparação numérica dos resultados entre os estudos de emissões originadas de motores do ciclo diesel movido a diesel e biodiesel é difícil e pode gerar conclusões erradas já que as condições experimentais são muito variadas, como ciclos de operação, origem dos combustíveis, tipo de motor e mesmo as dimensões do recipiente e outras variáveis da coleta.

Os perfis das concentrações dos poluentes foram avaliados levando em consideração o tempo de operação do motor para as emissões dos combustíveis (biodiesel e diesel/biodiesel) antes do armazenamento (T0) para os períodos de amostragem de 15, 30 e 60 minutos e para os períodos de armazenamento a 40 °C (T1, T2 e T3) e do etanol aditivado amostrados no período de 30 minutos, respectivamente com o motor funcionando nas mesmas condições de carga e velocidade (0 % e 1800 rpm).

6.3.1. Perfil da concentração do Material Particulado

Os níveis de MP variaram com o tempo de funcionamento do motor. Nos primeiros 15 minutos as concentrações de MP foram mais elevadas para todos os combustíveis, variando de $9104 \pm 1056 \mu\text{g m}^{-3}$ para o B100 puro, $6309 \pm 1848 \mu\text{g m}^{-3}$ e $4752 \pm 278 \mu\text{g m}^{-3}$ para o B5 (Tabela 14), com a exceção de etanol com aditivo. A elevada emissão de partículas nos instantes iniciais está provavelmente relacionada com o fato do motor ainda estar frio, não atuando em condições ideais de funcionamento, por conseguinte, conduzindo a uma combustão incompleta dos combustíveis. De acordo com Tavares (2011) a temperatura na qual se inicia o arranque do motor é inferior à temperatura normal, resultando numa baixa volatilidade do combustível.

Para os instantes seguintes, 30 e 60 minutos, houve uma pequena variação na concentração do MP. Comparando o período de coleta de 30 e 60 minutos entre o B100 e o B100 aditivado, verificou-se uma variação de 6 % e 2 %, respectivamente. Para o B5 a diferença foi de 6 % para o mesmo período. Estes percentuais foram maiores quando comparados com a variação no período de 15 e 30 minutos, que foi de 61 % para o B100, de 23 % para o B100 adt e 17 % para o B5 (Tabela 14). A redução de poluente (CO e HC) para biodiesel oxidado foi observada no estudo pioneiro de Monyem e Van Gerpen (2001), porém neste estudo não foi notado diferenças significativas para emissões de MP comparando o B100 com o B100 adt.

Tabela 14 - Concentração média e desvio padrão do MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15, 30 e 60 minutos, e as diferenças percentuais entre 15 e 30 min e entre 30 e 60 min.

Combustível	Média (μgm^{-3})	DP (μgm^{-3})	%	Diferença % 15 e 30 (Min)	Diferença % 30 e 60 (Min)
B100/15	9104	1056	100	61	6
B100/ 30	3515	838	39		
B100/60	2945	27	32		
B100 adt/15	6309	1848	69	23	2
B100 adt/30	4256	729	47		
B100 adt/60	4087	206	45		
B5/15	4752	278	52	17	6
B5/30	3237	511	36		
B5/60	2759	101	30		
Etanol adt	1271	205	14		
Máximo	9104				

Os biodieseis apresentaram maiores emissões de MP do que o B5. Vários fatores na literatura são discutidos para justificar o aumento do material particulado quando comparados os biocombustíveis com combustível fóssil ou misturas binárias dentre estes pode-se citar:

A maior viscosidade e densidade do biodiesel podem afetar os processos de volatilização e atomização na câmara de combustão. Esta explicação foi atribuída para justificar os aumentos das emissões de partículas e opacidade de fumaça de um motor movido a B100 de semente de algodão comparado com as emissões nas mesmas condições do motor movido a misturas binárias B75, B50,

B20, B5 e diesel puro. Nesse estudo, a fumaça foi significativamente reduzida nas misturas B20 e B50 na velocidade média de aproximadamente 1800 rpm. Este fato foi atribuído a maior estabilidade do biodiesel, a uma queima mais completa e o maior número de oxigênio na mistura (AYDIN & BAYINDIR, 2010).

Tabela 15 - Concentração média e desvio padrão do MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) considerando o os períodos de armazenamentos T1, T2 e T3 e as diferenças percentuais entre T1 e T2 e entre T2 e T3.

Combustível	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	DP ($\mu\text{g m}^{-3}$)	%	Diferença % T1e T2	Diferença % T2 e T3
B100-T1	4970	225	100	38	0
B100-T2	3069	360	62		
B100-T3	3104	410	62		
B100 adt -T1	4381	1052	88	16	1
B100 adt -T2	3574	515	72		
B100 adt -T3	3544	23	71		
B5- T1	2467	258	50	7	7
B5- T2	2143	385	43		
B5- T3	1785	344	36		
Etanol adt	1271	205	26		
Máximo	4970				

Em relação ao armazenamento foi observado perfis similares para o B100 e o B100 adt. apresentando maior percentual de emissão para MP no período de 7 dias de armazenamento caracterizado T1 (Tabela 15) e para o B5 o maior percentual de emissão foi no período T0, antes do armazenamento (Figura 17). Este resultado sugere que o armazenamento destes combustíveis no tanque dos veículos, ou nos postos de distribuição, pode causar oxidação, mesmo em condições adequadas, resultando em uma redução das emissões de partículas, significando melhora na combustão, por gerar compostos mais ricos em oxigênio. O B100 em relação ao B100 adt apresentou uma maior redução, resultado esperado pois este não possui o agente oxidante BHT, em relação ao B5 a menor redução pode estar associada ao fato deste combustível apresentar em sua maior parte o diesel do petróleo que apresenta hidrocarbonetos mais estáveis em sua estrutura.

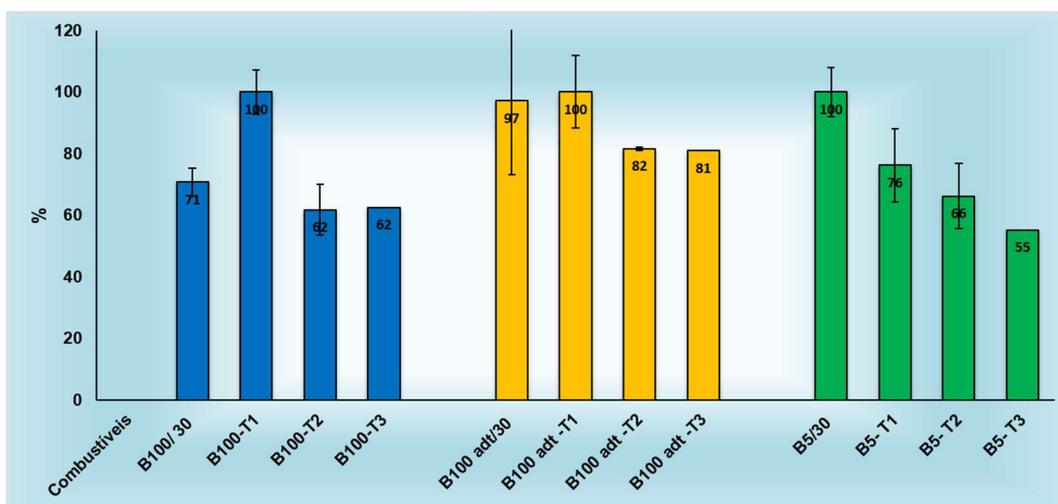


Figura 17 - Perfil percentual de MP para B100, B100 adt e B5 no período de amostragem de 30 minutos antes (T0) e após o armazenamento (T1, T2 e T3).

A maioria dos autores relata uma redução significativa de material particulado, quando comparado o uso do biodiesel com o diesel e suas misturas binárias (DI *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2013; KADO & KUZMICKY, 2003). Mas existe uma pequena parte de pesquisadores que não observaram diferença, ou ainda constataram um pequeno aumento de emissões de MP para o biodiesel em relação ao diesel (GRIGORATOS *et al.*, 2014b; LAPUERTA *et al.*, 2008). Estudos relatam que as condições operacionais do motor, tais como, carga, velocidade, tempo de injeção e partida a baixa temperatura desempenham um papel significativo nas emissões de partículas originadas de motores movidos a biodiesel e misturas binárias (DWIVEDI *et al.*, 2006; MIRANDA, 2007; ZHANG *et al.*, 2011).

A influência da carga foi observada em um estudo de 2011 em um motor movido a diesel, biodiesel de soja e biodiesel de óleo de fritura. As emissões de $MP_{2,5}$ com o motor com a velocidade de 1400 rpm e 100 % de carga, foram $84,2 \text{ mg min}^{-1}$, $68,5 \text{ mg min}^{-1}$ e $65,2 \text{ mg min}^{-1}$, respectivamente. Quando a carga foi reduzida para 50 %, as emissões de $MP_{2,5}$ foram de $24,9 \text{ mg min}^{-1}$, 58 mg min^{-1} e 53 mg min^{-1} , respectivamente (ZHANG *et al.*, 2011). Fato que pode ser observado neste estudo onde a mistura B5 apresentou a menor emissão de MP, para o motor funcionando a 1800 rpm e carga 0 %.

O impacto da injeção foi observado no estudo de Armas *et al.* (2010), onde os autores relataram emissões elevadas de partículas para o B100 de soja quando comparados com diesel com baixíssimo teor de enxofre. Este fato foi atribuído ao aumento do diâmetro das partículas que facilita a adsorção de HC ou de

combustíveis não queimados, aumentado desta forma as emissões de massa do MP para o B100.

Em outro trabalho foi observado que o material particulado do B20 consistia nos mesmos tipos de clusters do óleo diesel, nas mesmas condições operacionais do motor (TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004).

De acordo com a revisão de Lapuerta *et al.* (2008), a emissão de material particulado observada em dois veículos do Novo Ciclo Europeu de Condução (NEDC), movidos a biodiesel puro de óleo de girassol (B100) não apresentaram reduções significativas na emissão de material particulado quando comparado com as emissões dos veículos movidos com B5 e B10 nas mesmas condições de funcionamento.

Em relação a emissão de partículas, para fins de qualidade do meio ambiente, dos quatro combustíveis testados (B100, B100 adt, B5 e etanol aditivado), o etanol aditivado, que só foi amostrado no período de 30 minutos, apresentou a menor concentração de MP ($1270 \pm 205 \mu\text{g m}^{-3}$) (Tabela 14 e 15). Isto se deve, provavelmente, à estrutura molecular simples e a isenção de outros componentes na mistura o que contribui para que este combustível gere uma queima mais completa e limpa (VIANNA *et al.*, 2008). Por outro lado, a concentração de MP foi maior para o B100 adt e para B100 puro. Isto pode ser atribuído a outros fatores relacionados à queima do biodiesel, como aspectos operacionais do motor, rota da síntese do biodiesel e origem da oleaginosa (KARAVALAKIS *et al.*, 2011).

Os resultados obtidos com o teste t-Student, considerando o grau de liberdade e o nível de confiança de 95 %, para comparar as médias das emissões de MP originadas do motor movido a B100 e B100 aditivado, mostraram que há diferenças significativas para as emissões nos períodos de 15 minutos do B5/15 *versus* B100/15 e no período de 60 minutos período para o B100 adt/ 60 *versus* B5/60. Estas diferenças podem ser observadas nos dados adicionais e nas tabelas do anexo 1. Comparando os biodieseis as diferenças foram observadas apenas no período de 60 minutos, onde o B100 oxidado emitiu menos MP.

Durante o armazenamento as diferenças foram estatisticamente significativas no T1, T2 e T3 do B5 *versus* B100 e B100 adt.

O Teste ANOVA fator único foi aplicado a um nível de significância de 5 % por ser uma técnica estatística que revela as diferenças significativas entre as médias dos grupos e entre os grupos. O teste ANOVA enuncia que quando o valor

calculado de F for menor do que o valor crítico, e o valor de p for superior a 0,05 não existe diferença significativa entre as concentrações da espécie determinada num grupo de amostras, ao nível de confiança aplicado (95%). Os resultados apresentados para o período de amostragem de 30 minutos para o B100 adt (T0, T1, T2 e T3) apresentaram o F calculado menor que F crítico, significando que não há diferença significativa entre as médias para estes grupos (Tabela 16).

Tabela 16 - Resultado da ANOVA fator único para verificar diferença entre as médias dos grupos para concentração de MP para o B100 adt/30, T1, T2 e T3

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
B100 adt/T0	3	12766,6	4255,5	531522,6		
B100 adt-T1	3	13144,4	4381,5	1107325,1		
B100 adt-T2	3	10722,2	3574,1	265308,6		
B100 adt-T3	3	10633,3	3544,4	535,0		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl ²	MQ	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	1754526,7	3	584842,2	1,2	0,36	4,07
Dentro dos grupos	3809382,7	8	476172,8			
Total	5563909,5	11				

¹SQ - Soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (Entre e dentro das amostras);

²gl- grau de liberdade;

³MQ - Média quadrática (entre e dentro das amostras).

Tabela 17 - Resultado da ANOVA fator único para verificar diferença entre as médias dos grupos para concentração de MP para o B5/30, T1, T2 e T3

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
B5-T0/30	3	9712,0	3237,3	261609,3		
B5-T1	3	7400,0	2466,7	66707,8		
B5-T2	4	8573,5	2143,4	148529,2		
B5-T3	3	5355,5	1785,2	118642,0		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ ¹	gl ²	MQ ³	F	p-valor	F crítico
Entre grupos	3512232	3	1170743,9	7,9	0,006	3,9
Dentro dos grupos	1339506	9	148834,0			
Total	4851738	12				

¹SQ - Soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (Entre e dentro das amostras);

²gl- grau de liberdade;

³MQ - Média quadrática (entre e dentro das amostras).

Para os grupos B5 (T0, T1, T2 e T3) e B100 (T0, T1, T2 e T3), verificou-se que existem diferenças significativas ao nível de 5 %, uma vez que os dados apresentaram F calculado maior que o F crítico, e o p-valor menor 0,05 (Tabela 17 e 18).

Tabela 18 - Resultado da ANOVA fator único para verificar diferença entre as médias dos grupos para concentração de MP para o B100/30, T1, T2 e T3.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância			
B100-T0/30	2	7029,6	3514,8	702329,8			
B100-T1	3	14911,1	4970,4	50411,5			
B100-T2	4	12274,0	3068,5	129588,5			
B100 -T3	3	9311,1	3103,7	168436,2			
ANOVA							
Fonte da variação	SQ	gl ²	MQ	F	p-valor	F crítico	
Entre grupos	7508225	3	2502742	13,1	0,001	4,1	
Dentro dos grupos	1528791	8	191098,8				
Total	9037016	11					

¹SQ - Soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (Entre e dentro das amostras);

²gl- grau de liberdade;

³MQ - Média quadrática (entre e dentro das amostras).

6.3.2.

Perfil dos metais e compostos orgânicos associados ao material particulado

O MP além de poluente atua como veículo de disseminação de outros poluentes, por apresentar espécies químicas adsorvidas em sua superfície, como metais e compostos orgânicos de baixa pressão de vapor que podem causar danos à saúde e ao meio ambiente. Desta forma, se torna relevante a caracterização dos perfis das espécies associadas ao MP, mesmo que a legislação não determine seu monitoramento.

6.3.2.1.

Metais

Na Tabela 19 estão relacionados coeficientes de linearidade (R^2), os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) encontrados na determinação de metais por ICP-MS.

Na tabela 20 encontram-se os resultados de recuperação obtidos pela amostra de referência (NIST SEM 1648^a).

Tabela 19 - Parâmetros analíticos obtidos para análises de metais pela técnica de ICP-MS: R² (coeficiente de linearidade), LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação).

Elemento	R ²	LD (µgL ⁻¹)	LQ (µgL ⁻¹)
Al ²⁷	0,9996	0,086	0,288
V ⁵¹	0,9998	0,009	0,029
Cr ⁵³	0,9996	0,597	1,990
Mn ⁵⁵	0,9997	0,003	0,010
Fe ⁵⁷	0,9979	11,585	38,616
Ni ⁶⁰	0,9999	0,026	0,088
Cu ⁷⁰	0,9999	0,031	0,104
Zn ⁶⁶	0,9998	0,333	1,111
Se ⁸²	0,9996	2,194	7,312
Cd ¹¹⁴	0,9998	0,019	0,063
Sb ¹²¹	0,9998	0,000	0,000
Pb ²⁰⁸	0,9997	0,006	0,020
Ti ⁴⁷	0,9999	0,073	0,243
Ba ¹³⁸	0,9999	0,001	0,005
Na ²³	0,9999	0,484	1,615
Mg ²⁴	0,9998	0,051	0,171
K ³⁹	0,9998	0,103	0,345
Ca ⁴⁴	0,9996	8,537	28,455
Co ⁵⁹	0,9999	0,000	0,001

Devido à complexidade da matriz do biodiesel e seu alto conteúdo orgânico, a digestão por via úmida com oxidante forte como HNO₃ no forno de micro-ondas é ideal para oxidação completa da amostra. O HNO₃ é o ácido normalmente empregado no preparo das soluções para análise por ICP-MS, pois apresenta o mínimo de interferências.

A fim de garantir uma boa verificação do método proposto foram realizados testes de recuperação utilizando Material de Referência Certificado (MCR). Os resultados obtidos foram comparados com os valores certificados. O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. Para calcular a quantidade percentual recuperada pelo processo foi utilizada a fórmula:

$$\% \text{ Rec.} = \frac{[\text{Valor obtido} - \text{Valor real}]}{\text{Valor real}} \times 100$$

A Tabela 20 mostra os resultados do MRC em porcentagem e mg kg^{-1} comparados com os resultados encontrados neste trabalho. Os metais Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Mg e Fe, apresentaram recuperações na faixa de 69 % para o Fe e 147 % para Pb. Os intervalos aceitáveis de recuperação estão entre 70 e 120 %, com precisão de até $\pm 20\%$. Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120 %, com precisão de até $\pm 15\%$ (RIBANI *et al.*, 2004).

Tabela 20 - Resultados da amostra de referência (NIST SRM 1648a) e a recuperação em relação ao valor médio.

Elementos	Concentração encontrada (MCR) mg kg^{-1}	Concentração MCR mg kg^{-1}	Porcentagem de recuperação (%)
Al	6101,1	34300	17
V	84,0	127	66
Cr	1,5	402	0,4
Mn	783,5	790	99
Fe	27131,8	39200	69
Ni	83,7	81,1	103
Cu	632,9	610	104
Zn	5105,2	4800	106
Cd	98,7	73,7	134
Sb	22,9	45,4	50
Pb	9610,0	6550	147
Ti	259,7	4021	6
Na	995,1	4240	23
Mg	6263,9	8130	77
Ca	23796,3	58400	41
K	3280,5	10560	31

Para identificar as fontes de metais associadas ao material particulado, foram analisadas amostras líquidas dos combustíveis. A presença de metais nos biocombustíveis está diretamente relacionada com a matéria prima utilizada e com o processo de obtenção. O perfil dos metais nos combustíveis B100, B100 aditivado e B5 analisados por ICP- MS, seguindo os mesmos parâmetros dos metais associados ao material particulado, encontra-se na Figura 18. Os metais mais abundantes nos combustíveis B100 e B100 aditivado foram Fe, K, Ca e Al. Estudos prévios também apontam a presença destes metais no biodiesel. Al e Fe

foram os mais abundantes em biodiesel de soja, enquanto Mg e Al em biodiesel de babaçu. Entretanto, metais como Pb, Ba e V não apresentaram concentrações significativas (GHISI, 2011). Para a mistura binária B5, os mais abundantes foram Al, Cu, Ca e Zn. Em relação aos metais traços, Ni e Cr apresentaram concentrações mais elevadas no B100 e Pb e Mg no B5.

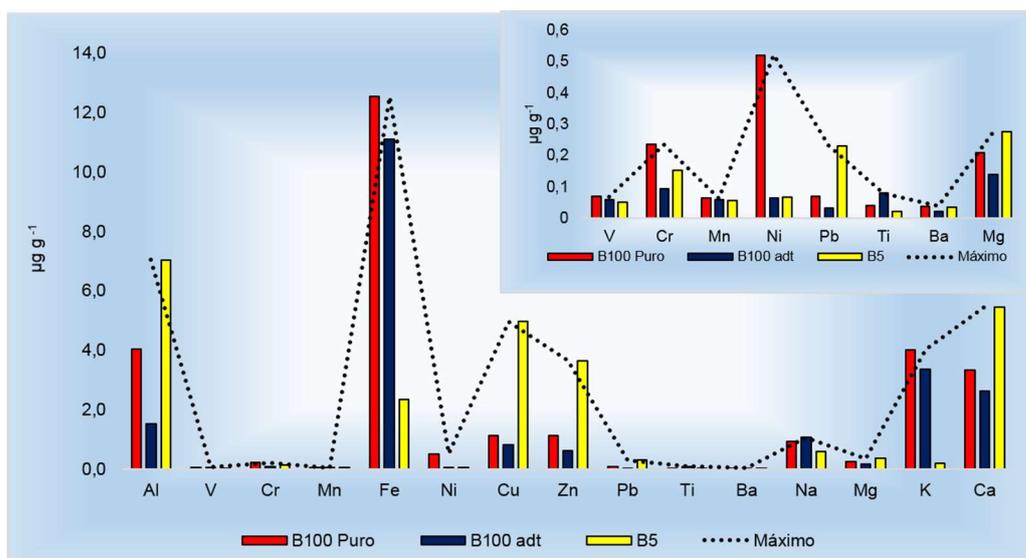


Figura 18 - Perfil percentual de MP para B100, B100 adt e B5 no período de amostragem de 30 minutos antes (T0) e após o armazenamento (T1, T2 e T3).

Os metais podem ser incorporados aos combustíveis e biocombustíveis durante os processos de produção, devido à presença destes elementos nos equipamentos de refino, destilação, transporte e estocagem.

A presença de metais no biodiesel, em maior ou menor concentração, pode ser em função da disponibilidade dos metais no solo onde a soja foi cultivada, devido ao uso de fertilizantes e pesticidas, mas também pode estar relacionada com a utilização de complexos contendo alguns metais para melhorar a eficiência do processo de transesterificação dos óleos vegetais. Estudos comprovam que a adição de Fe^{3+} combinado com a presença de Cu^{2+} e Zn^{2+} no biodiesel acelera o processo de degradação do biodiesel, diminuindo o PI durante o armazenamento (TAGLIABUE *et al.*, 2005). A soma dos metais de Na e K para o B100 e o B100 adt foram de 4,95 e 4,43 $\mu g g^{-1}$ e de Ca e Mg de 3,62 e 2,82 $\mu g g^{-1}$, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANP que é de 5,0 $mg kg^{-1}$, mas não há limites estabelecidos para demais metais.

De acordo com estudos realizados, metais como Fe, Zn, Cu, Ni e Mn, mesmo em concentrações baixas, participam do processo de degradação do biodiesel, diminuindo sua estabilidade oxidativa (SARIN, A. *et al.*, 2009). Mas no estudo realizado por (GHISI, 2011), a adição de Fe ao biodiesel de soja armazenado por 2, 10 e 30 dias apresentaram um pequeno aumento no período de indução (PI).

No diesel, a presença de metais pode ocorrer naturalmente originada do petróleo. Alguns elementos traços podem estar presentes em um determinado poço, e ser incorporados através dos processos de refino aos produtos finais. Por isso, a composição do combustível pode sofrer muitas variações devido às diferentes origens do petróleo, principal matéria-prima.

O Zn pode ser transferido durante a estocagem e o transporte (BRUM, 2011; JESUS, 2008). As concentrações dos demais metais como Al, Pb, Mg podem estar relacionados aos desgastes de partes metálicas de motores e turbinas (BURGUERA, 2003). Outros elementos metálicos como Al, Ca, Mn etc. podem ser adicionados propositalmente como aditivos para melhorar características específicas do combustível (KORN *et al.*, 2007).

Neste trabalho os metais associados ao material particulado foram determinados e avaliados também considerando o tempo de amostragem e o período de armazenamento. Os perfis das concentrações dos metais majoritários estão dispostos na Figura 19.

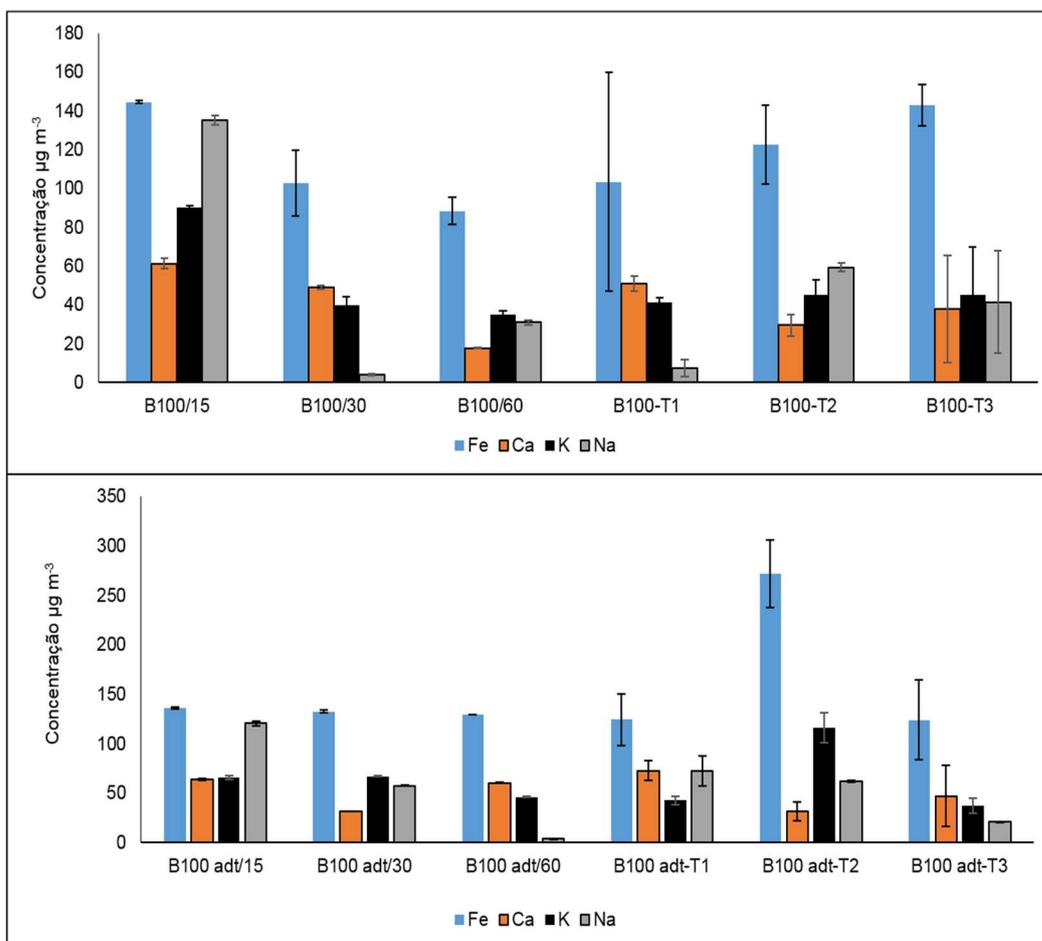


Figura 19 - Perfil das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos metais majoritários associados ao MP dos combustíveis B100 e B100 adt.

De acordo com a Figura 19 os metais majoritários encontrados nas emissões dos combustíveis B100 e B100 aditivado (Fe, Ca, K e Na) foram os mesmos encontrados em abundância nos biocombustíveis (B100 e B100adt). Este fato corrobora com estudos que afirmam que metais, mesmo em concentrações baixas podem alcançar o meio ambiente nos processos de combustão (CHAVES, 2008). No B5 os metais majoritários no MP foram Ca, Na e Zn dentre estes o Ca e o Zn também foram abundantes no combustível.

Estudos relataram que as condições operacionais do motor também podem influenciar nas emissões de metais, porque o motor em cargas baixas, pode gerar uma queima incompleta ou emitir combustíveis não queimados, principal razão para altas concentrações de metais no MP, (AGARWAL *et al.*, 2011), fato que pode explicar a presença de Fe, Ca e K no MP do motor abastecido com B100 e B100 adt e Ca e Zn para o B5.

A importância de avaliar estes elementos nos combustíveis também está relacionada com a qualidade do ar atmosférico, porque durante o processo de

combustão, uma quantidade significativa de metais pode se tornar biodisponível, afetando a saúde e o meio ambiente.

6.3.2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os resultados dos HPA associados ao material particulado são discutidos neste item. De acordo com a literatura, HPA de cinco ou mais anéis são predominantemente adsorvido em partículas. Os HPA intermediários, de 3-4 anéis, são distribuídos entre as fases particulada e gasosa (CARVALHO, 2008).

A identificação dos HPA foi realizada através dos tempos de retenção e dos espectros de massas. A quantificação foi realizada através de curva analítica com coeficientes de correlação linear maiores que 0,999. O limite de quantificação foi atribuído ao menor ponto da curva analítica (Tabela 21).

Tabela 21 - Limite de detecção e quantificação (ng mL⁻¹) dos 16 HPA considerados contaminantes orgânicos prioritários pela US-EPA.

Composto	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)
Naftaleno (NAF)	0,16	2,00
Acenaftileno (ACY)	0,32	2,00
Acenafteno (ACE)	0,16	2,00
Fluoreno (FLU)	0,28	2,00
Fenantreno (PHE)	0,44	2,00
Antraceno (ANT)	0,32	2,00
Fluoranteno (FLT)	0,16	2,00
Pireno (PYR)	0,48	2,00
B (a) antraceno (BaA)	0,72	2,00
Criseno (CRY)	0,72	2,00
B (b) fluoranteno (BbF)	0,48	2,00
B (k) fluoranteno (BkF)	0,60	2,00
B (a) pireno (BaP)	0,40	2,00
Dibenzo (a,h) antraceno	0,40	2,00
Indeno (1,2, 3-c, d) pireno (IND)	0,48	2,00
B (g,h,i) perileno (BgP)	0,36	2,00

Os compostos que mais contribuíram para o somatório dos HPA na forma particulada para os biodieseis foram fluoranteno, pireno e benzo (b) fluoranteno e antes e após o armazenamento. Para o etanol aditivado o composto mais abundantes foi o dibenzo (a,h)antraceno. O B5 apresentou a maior concentração

de HPA no tempo de coleta de 60 minutos (Figura 20), sendo os compostos que mais contribuíram foram pireno, criseno e benzo[a]antraceno. Para o período de armazenamento T1, T2 e T3 o composto que mais contribuiu foi o fenantreno. Os compostos fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno são compostos com 3 anéis e podem ser emitidos tanto na forma gasosa como associado ao material particulado (BORILLO, 2015).

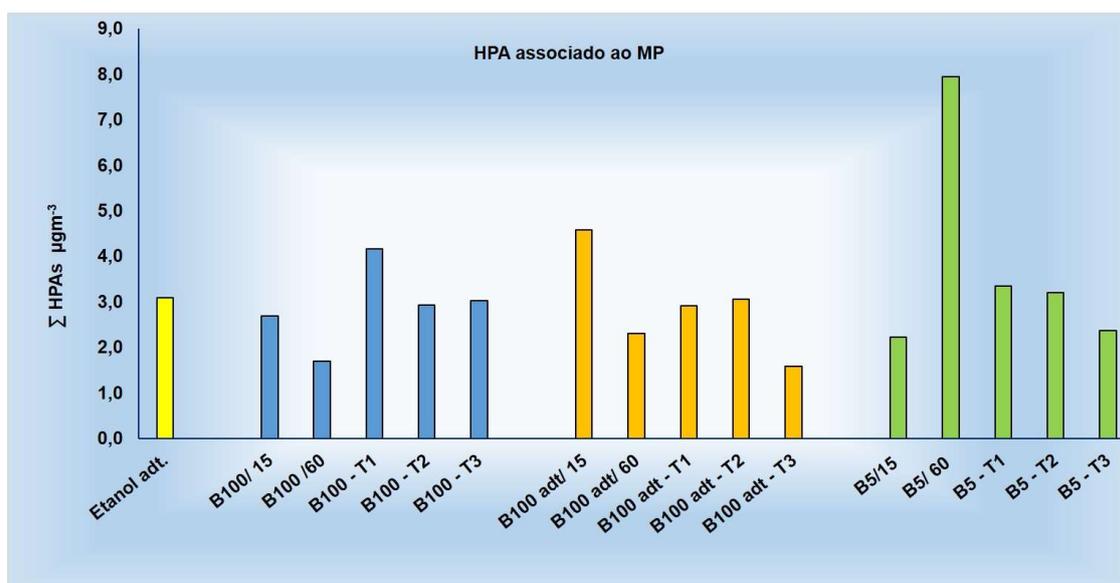


Figura 20 - Perfil da concentração do somatório dos HPA associados ao MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) para os combustíveis B100, B100 adt, etanol adt e B5, considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15 e 60 minutos e os períodos de armazenamento T1, T2 e T3 e para etanol aditivado e brancos câmara, externo e do lote ($n=1$).

Os HPA estão entre os poluentes mais estudados, alguns desses compostos apresentam atividade mutagênica e carcinogênica. Os mais danosos à saúde são encontrados na forma particulada. Os compostos benzo (a) antraceno, benzo (a) pireno e dibenzo (a,h) antraceno foram classificados como possíveis compostos carcinogênicos para seres humanos (GUARIEIRO *et al.*, 2011). Neste estudo o composto benzo (a) antraceno se destacou para o período de 60 minutos com o motor abastecido com B5 e nos biocombustíveis apresentou maior concentração no período de armazenamento T1, T2 e T3.

Em geral, o perfil de concentração de HPA pode ser utilizado para determinar a contribuição das diferentes fontes. O fenantreno é utilizado como marcador proposto para as emissões veiculares de grande porte.

6.3.3. Compostos orgânicos associados à fase gasosa

Processos de combustão originam poluentes na fase gasosa que causam impacto na qualidade do ar, na saúde humana e no clima.

6.3.3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPA detectados na fase gasosa apresentaram níveis mais elevados do que os associados ao material particulado para todos os combustíveis. Perfis semelhantes foram encontrados por DE SOUZA & CORRÊA, (2015).

Os HPA mais abundantes para o B100 e B100 adt foram o fenantreno, naftaleno, fluoranteno e pireno. Para o B5 e o etanol adt o naftaleno foi o mais abundante seguido do fenantreno (Figura 21). O perfil para o B5 está de acordo com o encontrado por De Souza e Corrêa (2015). Os perfis das concentrações para o B100 e B100 adt foram similares (Figura 21).

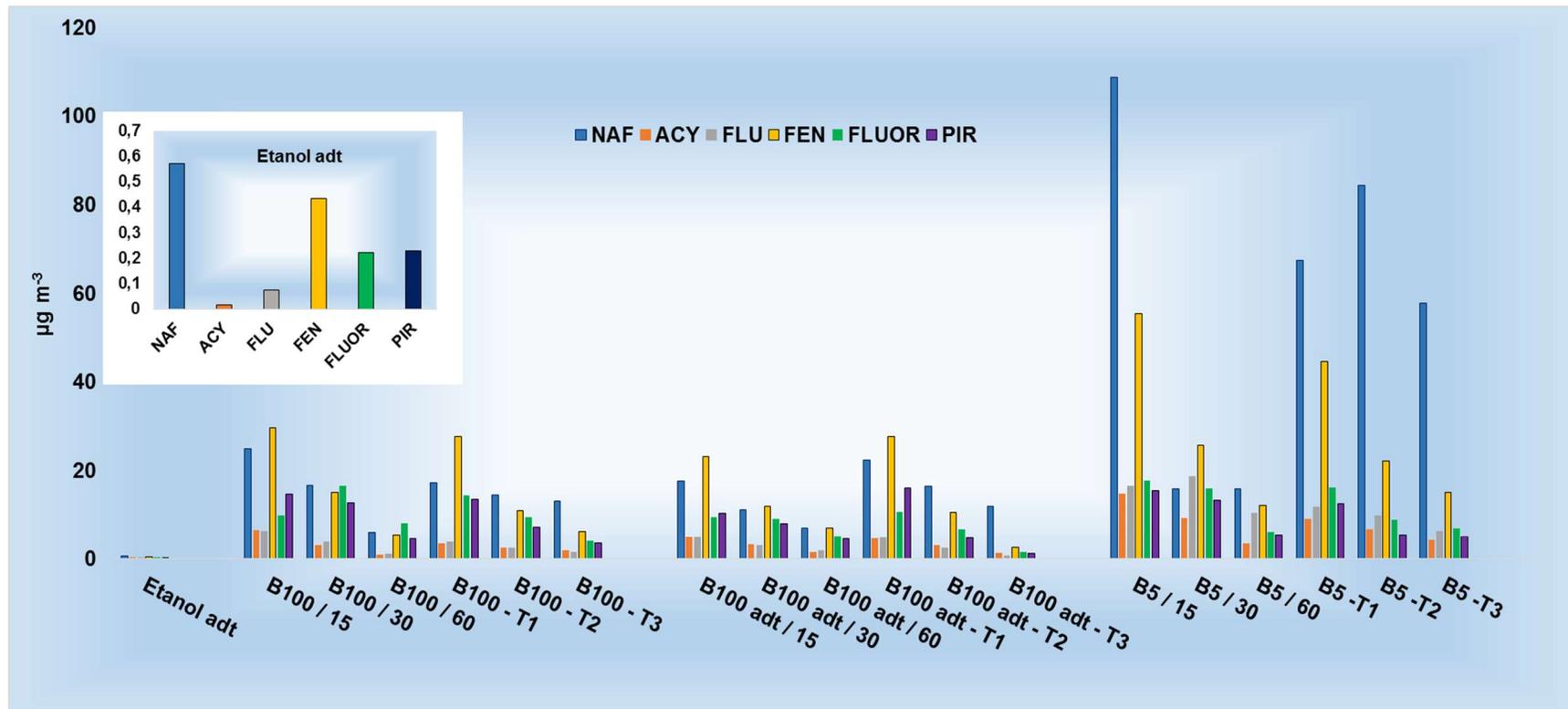


Figura 21 - Perfil da concentração dos HPA majoritários encontrados na fase gasosa B100, B100 adt, B5 e etanol adt considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15, 30 e 60 minutos e nos períodos de armazenamento T1, T2 e T3.

Veículos a diesel são fontes de HPA mais leves. Estudos relatam que em motores a diesel foram detectados HPA de 2 e 3 anéis benzênicos, como o naftaleno e o fluoranteno (AZEVEDO *et al.*, 2013), como observado neste estudo (FIGURA 21).

O somatório dos HPA em fase gasosa mostrou o mesmo perfil dos HPA associados ao MP. As maiores concentrações de HPA foram obtidas nos primeiros 15 minutos de funcionamento do motor, caracterizada pelo período de combustão incompleta, principalmente para mistura binária B5, enquanto o mais baixo foi em 60 minutos (Figura 22).

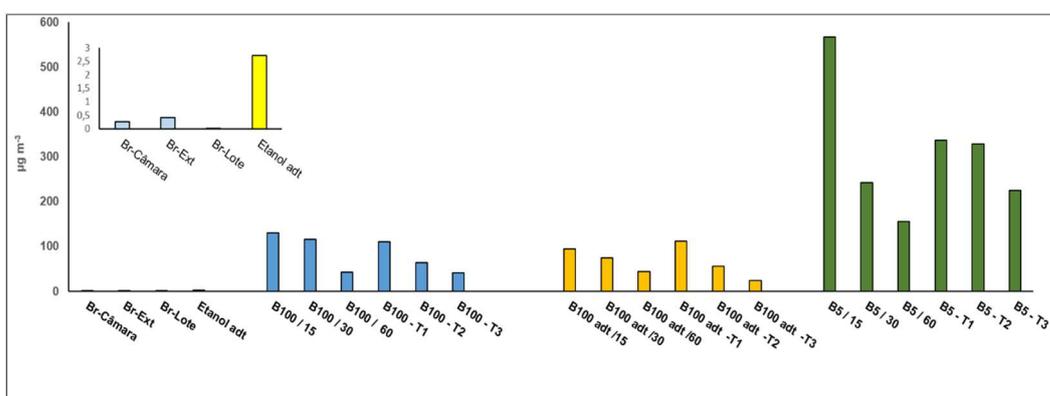


Figura 22 - Perfil da concentração do somatório de HPA gasosos ($\mu\text{g m}^{-3}$) para os combustíveis B100, B100 adt e B5, considerando o tempo de funcionamento do motor nos períodos de 15 e 60 minutos e os períodos de armazenamento T1, T2 e T3 e para etanol aditivado e brancos câmara, externo e do lote ($n=1$).

Os resultados experimentais de um estudo realizado por Karavalakis *et al.* (2010) apresentaram para o uso de biodiesel puro de soja e sua mistura com 50 % de combustível diesel, reduções de certos compostos e a formação de outros não detectados quando operando com óleo diesel. Por exemplo, os poluentes tais como o benzo (a) pireno e fenantreno foram consistentemente reduzidos, praticamente eliminados pela presença de biodiesel. Por outro lado, benzo (a) antraceno foi significativamente aumentado quando operando com biodiesel ao longo dos ciclos legislados. Esses resultados são contraditórios aos encontrados neste estudo onde fenantreno foi o HPA mais abundante na fase gasosa para todos os períodos do B100 e do B100 adt. Por outro lado, os resultados foram concordantes com o do estudo realizado por Karavalakis *et al.* (2010), onde as emissões de HPA foram mais elevadas nos momentos iniciais quando o motor ainda está frio. De acordo com o autor este resultado é esperado, inclusive o material particulado originado do mesmo veículo também atingiu um pico sob

estas condições, fato também repetido neste estudo. Além disso, a quantidade de HPA não queimado deve ser maior durante a parte inicial do ciclo a frio porque a vaporização do combustível é inferior à baixa temperatura (KARAVALAKIS *et al.*, 2010). O B5 resultou nos mais altos níveis de emissões de HPA durante a fase fria seguido do B100 que emitiu mais do que o B100 adt.

6.3.3.2. BTEX

Antes das análises por CG-DIC, procedeu-se a verificação instrumental adotado pelo laboratório LADETEC, para análise dos BTEX. Primeiramente, avalia-se a qualidade da coluna, onde é realizado o Teste de Grob (NETO & AQUINO, 1986), que indica as condições em relação à presença de sítios ácidos ou básicos. Depois foi avaliado o sistema cromatográfico nas condições do método com análise do branco da coluna e, por fim, foi analisado o branco do solvente. A Figura 23 mostra o branco do diclorometano e da solução padrão contendo BTEX utilizado neste trabalho.

Os resultados das figuras de méritos: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e coeficiente de determinação (R^2) encontrados para a validação do método para a determinação da concentração de BTEX encontram-se na Tabela 22. Os pontos da curva foram analisados em dois dias diferentes nas concentrações de $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ a $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. A linearidade foi determinada utilizando-se o método matemático conhecido como análise de regressão linear. Foram determinados os coeficientes de regressão angular (a) e linear (b), bem como o coeficiente de determinação (R^2). Este último parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. As curvas analíticas para cada analito apresentaram coeficiente de determinação maior que 0,99, indicando um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. O método apresentou-se linear para a faixa de trabalho utilizada e os resíduos da curva analítica apresentaram distribuição aleatória.

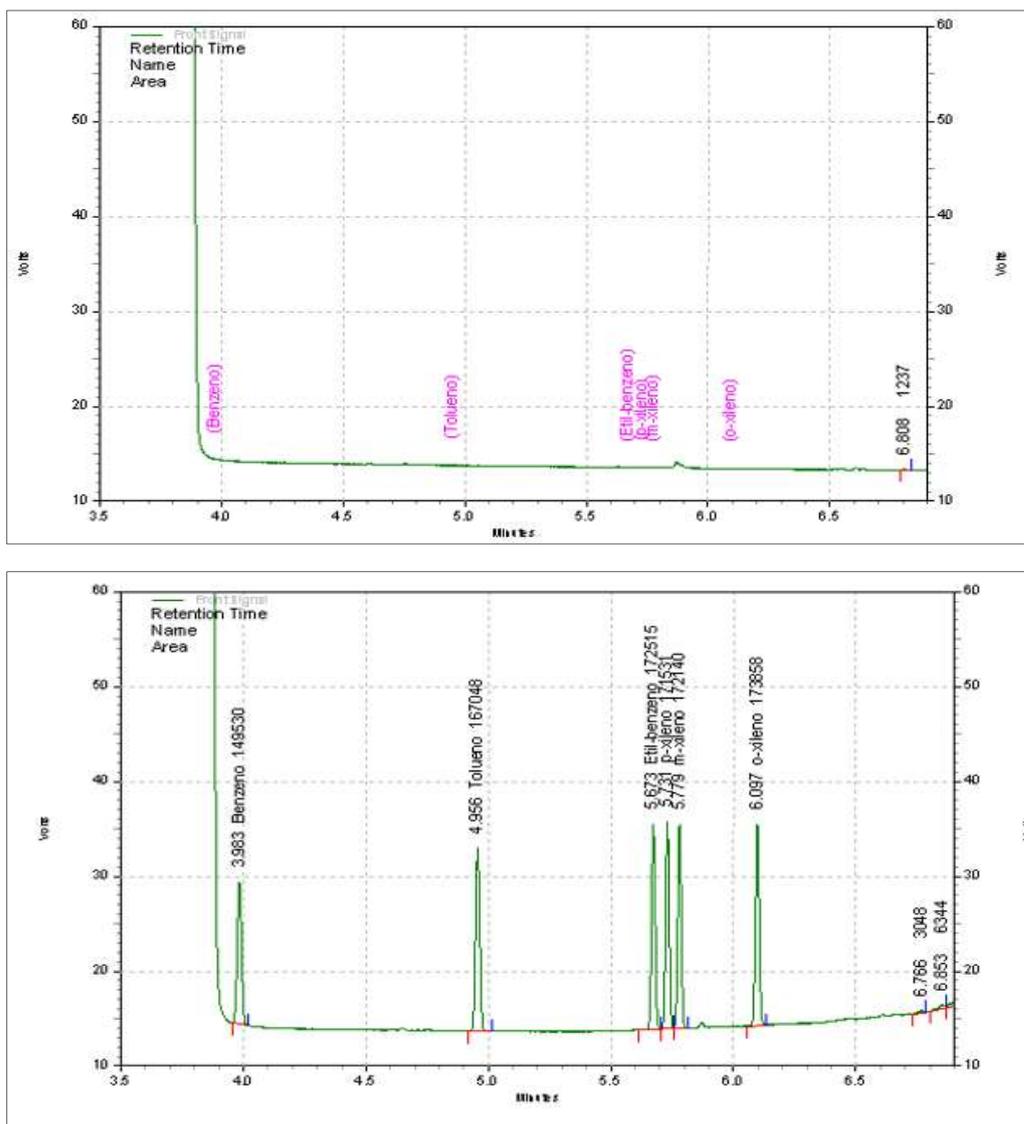


Figura 23 - Cromatogramas do solvente (diclorometano) e da solução padrão contendo os BTEX.

Tabela 22 - Valores encontrados para o limite de detecção, limite de quantificação em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e o coeficiente de determinação para cada analito

Analitos	LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	R ²
Benzeno	0,51	1,68	0,9908
Tolueno	0,30	1,01	0,9910
Etilbenzeno	0,27	0,90	0,9910
p-Xileno	0,40	1,32	0,9911
m-Xileno	0,33	1,12	0,9911
o-Xileno	0,35	1,16	0,9911

Para avaliar se os resíduos apresentavam a mesma variância foi aplicado o método dos mínimos quadrados. Na calibração isto significa que a dispersão das medidas é independente do valor da concentração. Para verificar se o sistema

é homocedástico (variâncias iguais) ou heterocedástico (variâncias diferentes) foi aplicado o Teste de Cochran. Conforme observado no anexo 3, para BTEX apresentaram comportamento homocedástico, para o 2º dia e heterocedástico para o 1º dia. Porém, este fato não foi considerado crítico porque o desvio padrão relativo (DPR) encontrado nos sistemas heterocedásticos foi semelhante ao encontrado para os sistemas homocedásticos (anexo 1).

A exatidão do método foi determinada através de ensaios de recuperação em toda a faixa de trabalho para cada analito. A recuperação foi de 62,11 % para p-xileno, 66,02 % o-xileno, 75,62 % tolueno, 84,89 % etilbenzeno, 94,11 % m-xileno e 98,86 % para benzeno. Valores aceitáveis de recuperação estão normalmente entre 70 % e 120 % com precisão de ± 20 % (RIBANI *et al.*, 2004). Portanto, os resultados encontrados estão dentro dos limites aceitos para este parâmetro.

Neste trabalho a seletividade foi avaliada somente em relação à influência dos componentes da matriz. O resultado demonstrou que o método é adequado, porque foi capaz de avaliar de forma inequívoca os analitos de interesse. Os cromatogramas do cartucho isento da amostra foram comparados com cartuchos fortificados com mistura de padrão e mistura padrão isento da matriz. A seletividade obtida garante que o pico de resposta foi unicamente dos analitos de interesse, não comprometendo a seletividade e a linearidade do método.

Os resultados obtidos para as replicatas foram tratados estatisticamente empregando o Teste de Grubbs, para a verificação dos valores aberrantes. De acordo com os conjuntos de dados para cada analito não foram observados valores suspeitos.

O resultado do ensaio de repetibilidade foi expresso como desvio padrão relativo (DPR). Todos os valores encontrados estão abaixo de 5 %, sendo considerado aceitável para o método.

Os perfis das concentrações de BTEX foram avaliados seguindo os mesmos critérios do MP, ou seja, considerando as emissões dos combustíveis no T0 para os períodos de amostragens de 15, 30 e 60 minutos e para os períodos de armazenamentos T1, T2 e T3 a 40 °C, respectivamente (Figura 24). Submetendo-se os cartuchos de branco de campo à análise, verificou-se, a partir dos resultados obtidos, que nenhum apresentou contaminação significativa.

Os resultados da quantificação dos BTEX estão expostos na Tabela do anexo 1, com os respectivos desvios padrão, em função do tipo de combustível usado.

Considerando o tempo de funcionamento do motor os biodieseis B100 e B100 adt apresentaram reduções das emissões dos compostos monoaromáticos totais de aproximadamente 23 e 40 %, respectivamente para o período de 30 minutos antes do armazenamento quando comparados ao B5. Após o armazenamento as reduções foram de 43, 44 e 45 % para o B100 e 41, 33 e 47 % para o B100 adt nos períodos T1, T2 e T3, respectivamente, comparados ao B5 no mesmo período. Reduções de monoaromáticos totais foram citados na literatura por Corrêa e Arbilla (2008), que encontraram 4,2, 8,7 e 21,5 % para o B2, B5 e B20 comparados com o diesel fóssil, respectivamente.

Estudos mostram que, em geral, independente da origem do biodiesel, as emissões de BTEX totais resultantes da queima do B100 puro, ou em misturas binárias, diminuem comparadas ao diesel fóssil (CHEUNG *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2008; MIRANDA, 2007), mas, quando os poluentes são comparados individualmente, este perfil sofre algumas modificações como apresentado neste estudo para as emissões de benzeno e etilbenzeno. Estes resultados são consistentes com os encontrados por Di *et al.* (2009), onde as emissões do benzeno para misturas e B100 puro de óleo de cozinha foram superiores ao diesel com baixo teor de enxofre em todas as cargas. Turrio-Baldassarri *et al.* (2004) relatou que as emissões de benzeno foram de 4,2 mg kW⁻¹h⁻¹ para o diesel e 6,8 mg kW⁻¹h⁻¹ para B20.

No entanto, a comparação das concentrações das emissões de compostos orgânicos é difícil, pois são facilmente influenciadas pelas condições operacionais do motor (carga, velocidade e temperatura de ignição), tipo do motor, qualidade e origem do combustível (FERREIRA *et al.*, 2008; GOMES *et al.*, 2013; TORRES *et al.*, 2006).

As emissões de BTEX, também foram comparadas a partir de um motor de 4 cilindros com velocidade de 1800 rpm variando a carga, utilizando biodiesel originado de óleo de cozinha usado (B100), misturas (B20, B40, B80) e diesel com baixo teor de enxofre. Os resultados mostraram que as emissões do benzeno, para misturas, e B100 puro, de óleo de cozinha, foram superiores ao diesel com baixo teor de enxofre em todas as cargas (Di *et al.*, 2009).

Ferreira *et al.* (2008) avaliaram as emissões do motor IDI, com quatro cilindros do ciclo diesel, abastecido com B0 e B10 variando a carga e mantendo a velocidade em 2500 rpm. Os resultados mostraram que o aumento da carga influência positivamente nas emissões desses compostos.

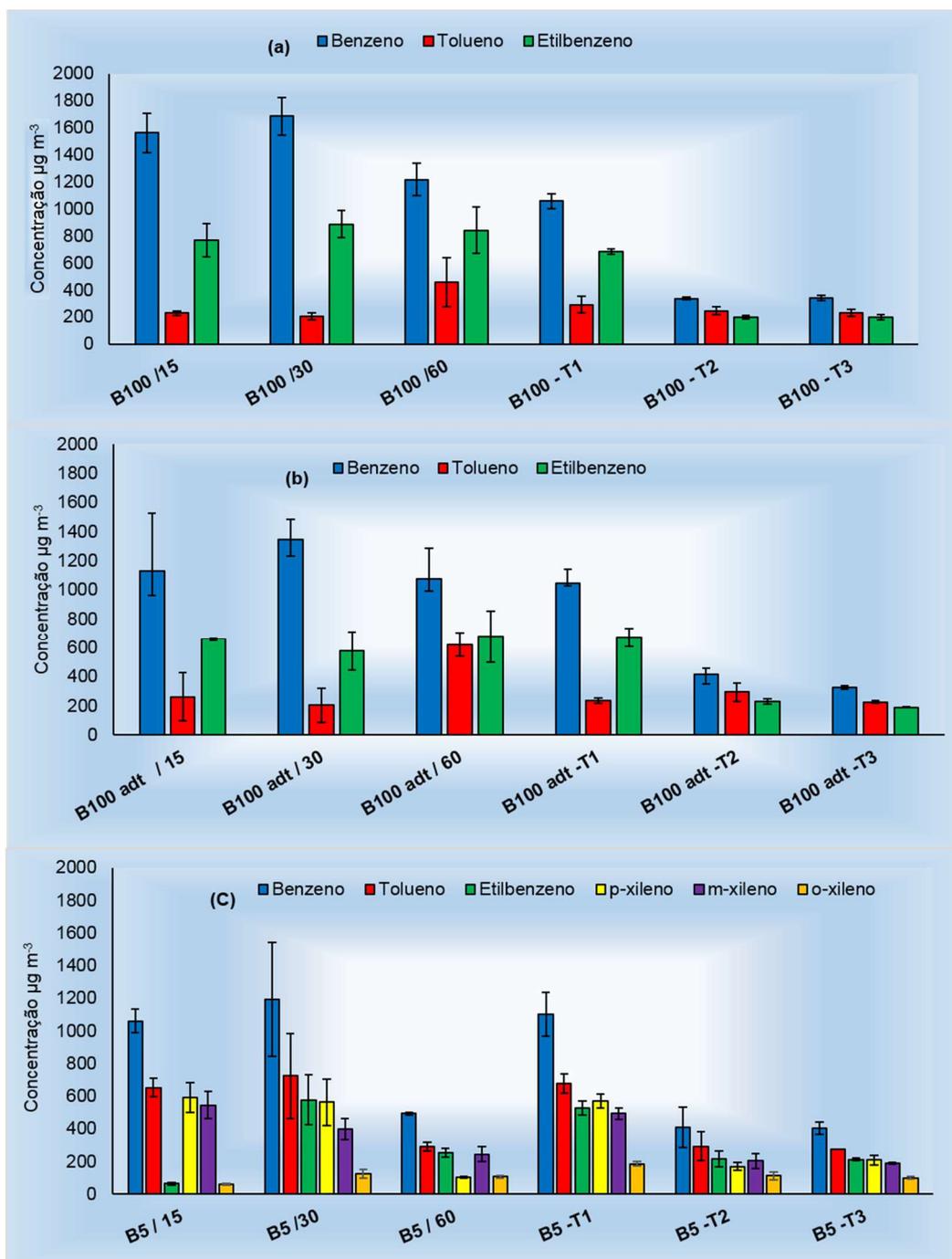


Figura 24 - Perfil da concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) de BTEX para: (a) B100, (b) B100 adt, (c) B5. Considerando o tempo de operação do motor de 15, 30 e 60 minutos, e os períodos de armazenamento de T1, T2 e T3 amostradas por 30 minutos.

Um outro fator que deve ser levado em consideração para as emissões deste grupo de poluentes é a origem da oleaginosa, que também pode influenciar nas concentrações destes compostos. Este fato pode ser observado pelo o estudo realizado por Gomes *et al.* (2013), que compararam as emissões de um motor gerador com injeção direta; modelo: BD 6500 CF 7,36 kW, movido a diesel fóssil, B100 de soja (BS 100), B100 de gordura animal (BG 100) e as respectivas misturas binárias, BG 5, BG 20, BG 50 e BS 50 variando a carga de 0,5 kW a 1,5 kW. Nestas condições, houve um decréscimo nas emissões de benzeno com o aumento da carga aplicada ao motor, este fato foi observado também por Di Yage *et al.* (2009) e Cheung *et al.* (2009). A explicação desta redução com o aumento de carga pode estar relacionada à maior temperatura na câmara de combustão atingida em cargas mais elevada. Uma outra observação neste estudo é que, em geral, o B100 de gordura animal apresentou emissões menores para estes poluentes quando comparados ao B100 de soja, corroborando de que a origem do biodiesel pode influenciar nas emissões desses compostos. As emissões de benzeno são maiores para o B100 de soja, quando comparadas ao B100 de gordura animal e com o diesel fóssil em ambas as cargas apresentadas, e estes resultados corroboram com o perfil das concentrações de benzeno encontrado neste trabalho, onde as concentrações do B100 e B100 adt para o benzeno são maiores comparadas com as concentrações encontradas nas emissões do motor movido com B5, principalmente para os biocombustíveis que não passaram pelo período de armazenamento no laboratório. Estudos indicam que a principal fonte de benzeno nestes combustíveis pode não ser das emissões de exaustão do biodiesel, mas da presença de óleos não esterificados na síntese do biodiesel (KRAHL *et al.*, 2002).

Os resultados das emissões BTEX podem ser expressos em razões de monoaromáticos. Neste estudo, as proporções foram calculadas para comparar as razões desses compostos com as encontradas na literatura (Tabela 22). A razão benzeno/tolueno (B/T) é utilizada para confirmar a fonte de emissão. No entanto, esses valores podem variar de acordo com os diferentes tipos de veículos da composição do combustível em diferentes regiões. Os resultados para esta razão neste estudo foram superiores dos encontrados em outros estudos que foram de 0,2 a 0,6 aproximadamente (MACHADO *et al.*, 2007; MARTINS *et al.*, 2007).

As razões para benzeno/etilbenzeno (B/E) apresentados na Tabela 23 estão de acordo com as encontradas na literatura para misturas binárias

biodiesel/diesel. Corrêa e Arbillá encontraram valores de 1,88 e Turrio-Baldassarri *et al.* (2004) de 2,47 para mesmas razões.

Tabela 23 - Razões entre as concentrações de tolueno e benzeno (T/B); benzeno e etilbenzeno (B/E) e m, p-xileno e etilbenzeno para B100, B100 adt e B5 considerando o tempo de funcionamento do motor e período de armazenamento.

Combustíveis /Razões	B/T	B/E	X/E
B100 /30	8,2	1,9	
B100 /60	2,7	1,4	
B100 - T1	3,6	1,5	
B100 - T2	1,4	1,7	
B100 - T3	1,5	1,7	
B100 adt / 30	6,7	2,3	
B100 adt / 60	1,7	1,6	
B100 adt -T1	4,5	1,6	
B100 adt -T2	1,4	1,8	
B100 adt -T3	1,4	1,7	
B5 /30	1,6	2,1	1,7
B5 / 60	1,7	1,9	1,4
B5 -T1	1,6	2,1	2,0
B5 -T2	1,4	1,9	1,7
B5 -T3	1,5	1,9	1,9

Neste trabalho, as razões p, m-xileno/etilbenzeno (X/E) para o motor alimentado com B5 variou 1,7-2,0, com exceção do período de 15 minutos de funcionamento do motor. As razões encontradas são semelhantes às encontradas em torno do complexo petroquímico em duas regiões de São Paulo, que foram 2,2 e 1,8, respectivamente. Estudos reportam que as emissões de xilenos podem ser influenciadas por reações fotoquímicas (BOIAN *et al.*, 2015; HSIEH & TSAI, 2003). A remoção dos xilenos através de reações químicas é aproximadamente três vezes mais rápida do que o as reações químicas de remoção do etilbenzeno. A razão (X/E) diminui com o a degradação fotoquímica (HO *et al.*, 2004).

Neste estudo o etanol aditivado foi o que apresentou melhores resultados para emissões de BTEX, fato já discutido em outros trabalhos. Niven (2005) avaliou misturas de etanol na gasolina e os resultados mostraram que o enriquecimento deste combustível reduz as emissões de poluentes atmosféricos como compostos orgânicos voláteis, emissão dos gases do efeito estufa; mas há um aumento nas emissões de formaldeídos e acetaldeído (NIVEN, 2005).

Trabalho realizado com seis motores veiculares de pequeno porte movidos à gasolina e misturas gasolina/etanol mostrou que a mistura E85 (gasolina com

85 % de etanol) apresentou redução das emissões de hidrocarbonetos totais comparados com a gasolina pura, emissões de benzeno e etilbenzeno indetectáveis e tolueno e xilenos emissões muito baixas (KARAVALAKIS *et al.*, 2012). Neste estudo o etanol aditivado apresentou emissões de benzeno em torno de 6 %, tolueno 14 % e xilenos 55 % considerando as amostragens no período de 30 minutos.

Dentre os combustíveis usados neste estudo, o B5 apresentou maior somatório de emissões para os BTEX, contribuindo, desta forma, para um maior impacto na saúde e no ambiente, já que os COV também são precursores na formação de ozônio, além de contribuir para formação de poluentes secundários.

Para comparar as diferenças entre as emissões de benzeno, tolueno e etilbenzeno entre o B100 e o B100 adt, foi aplicado o teste t de *Student*. Os resultados obtidos mostraram que não há diferenças entre esses combustíveis para emissões desses poluentes. Os t calculados apresentaram resultados absolutos menores que o t tabelado para o nível de confiança de 95 % para os períodos de funcionamento do motor e para os períodos de armazenamento dos biocombustíveis (Tabelas do anexo 1).

Comparando os biocombustíveis com o B5, os resultados apresentaram que estes combustíveis são diferentes para as emissões destes poluentes na partida a frio, período de 15 minutos de funcionamento do motor, onde o B100 emite mais benzeno e etilbenzeno que o B5. A emissão de tolueno foi mais acentuada para o B5 no período de 15 minutos e no tempo 1 de armazenamento (tabela anexo 1).

O teste estatístico de comparação entre as médias, ANOVA foi utilizada para as amostras do período de 30 minutos. As Tabelas 24 e 25 apresentam o resumo para as amostras do B100 e B100 adt (T0, T1, T2 e T3). ANOVA é um teste robusto, isto é, seus resultados são muitas vezes satisfatórios e sua aplicação pode ser adequada nessas situações.

Tabela 24. Resultados dos parâmetros ANOVA fator único para B100 /30, B100-T1, B100-T2 e B100-T3 para verificar diferenças nas médias dentro dos grupos, para BTEX.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
B100 /30	3	2533,4	844,5	583762,4		
B100 - T1	3	2030,0	676,7	146399,8		
B100 - T2	3	779,9	260,0	4928,9		
B100 - T3	3	763,1	254,4	5457,4		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl ²	MQ	F	p-valor	F crítico
Entre grupos	802459,5	3,0	267486,5	1,4	0,3	4,1
Dentro dos grupos	1481096,8	8,0	185137,1			
Total	2283556,3	11,0				

¹SQ - Soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (Entre e dentro das amostras);

²gl- grau de liberdade;

³MQ - Média quadrática (entre e dentro das amostras).

Os resultados mostraram para ambos biodiesel que o valor p é maior que 0,05, logo a hipótese nula não pode ser rejeitada, ou seja, as médias são iguais, ao nível de significância de 5 %. Essa conclusão poderia ser tomada, também, a partir da observando o valor calculado do teste F, o qual é menor que F crítico (1,4 e 1,3 < 4,1).

Tabela 25 - Resultados dos parâmetros ANOVA fator único para B100 adt/30, B100 adt-T1, B100 adt-T2 e B100 adt-T3 para verificar diferenças nas médias dentro dos grupos, para Σ BTEX.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
B100 adt/30	3	2126,0	708,7	341531,2		
B100 adt -T1	3	1950,4	650,1	165613,1		
B100 adt -T2	3	936,3	312,1	9029,1		
B100 adt -T3	3	736,5	245,5	4981,1		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl ²	MQ	F	p-valor	F crítico
Entre grupos	493245,9	3,0	164415,3	1,3	0,4	4,1
Dentro dos grupos	1042308,9	8,0	130288,6			
Total	1535554,8	11,0				

¹SQ - Soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (Entre e dentro das amostras);

²gl- grau de liberdade;

³MQ - Média quadrática (entre e dentro das amostras).

Tabela 26 - Resultados dos parâmetros ANOVA fator único para B5/30, B5-T1, B5-T2 e B5-T3 para verificar diferenças nas médias dentro dos grupos, para BTEX.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
B5 /30	6	3993,3	665,5	179022,2		
B5 -T1	6	3553,7	592,3	89450,6		
B5 -T2	6	1403,3	233,9	10823,9		
B5 -T3	6	1386,9	231,1	10264,9		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl ²	MQ	F	Valor-p	F crítico
Entre grupos	958905,7	3,0	319635,2	4,4	0,0	3,1
Dentro dos grupos	1447808,8	20,0	72390,4			
Total	2406714,5	23,0				

¹SQ - Soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (Entre e dentro das amostras);

²gl- grau de liberdade;

³MQ - Média quadrática (entre e dentro das amostras).

Para o grupo da mistura binária B5, a tabela 26 mostra que o valor p é menor que 0,05. Neste caso, existem evidências estatísticas de que as médias são diferentes ao nível de significância de 5 %, ou seja, hipótese nula pode ser rejeitada. Essa conclusão também pode ser observada a partir do valor do F calculado maior que F crítico ($4,4 > 3,1$).

6.3.3.3. Hidrocarbonetos Alifáticos

Antes das análises por CG-DIC procedeu-se a verificação instrumental adotado pelo laboratório LADETEC, para análise dos HC. Primeiramente avalia-se a qualidade da coluna, onde é realizado o Teste de Grob (NETO & AQUINO, 1986), que indica as condições da coluna em relação à presença de sítios ácidos ou básicos.

Para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos, obteve-se uma relação entre a concentração de cada hidrocarboneto e a área quantificada do pico correspondente na faixa linear de trabalho com um coeficiente de determinação $R^2 \geq 0,99$, que consistiu em um dos critérios de aceitação da curva nas condições cromatográficas apresentadas no item 5, Tabela 27.

A eficiência na separação dos analitos está associada ao comprimento da coluna de 60 m. Os resultados apresentados na Tabela 27 são de R^2 , LD, LQ e a

média dos tempos de retenção encontrados para os alcanos lineares analisados por CG – DIC.

Tabela 27 - Resultados dos tempos de retenção, LDO, LQ e R² encontrados para os alcanos lineares analisados por CG – DIC.

Hidrocarbonetos	Tr (Minutos)	LD (µg ml⁻¹)	LQ (µg ml⁻¹)	R²
C10	30,699	0,55	1,67	0,999
C11	36,930	1,42	4,30	0,999
C12	42,808	0,40	1,22	0,999
C13	48,338	0,64	1,95	0,999
C14	53,534	1,39	4,22	0,999
C15	58,443	1,27	3,84	0,999
C16	63,064	1,05	3,19	0,999
C17	67,455	1,11	3,35	0,999
C18	71,616	2,13	6,45	0,999
C19	75,574	3,28	9,94	0,999
C20	79,345	2,68	8,11	0,999

Os n-alcanos também são parâmetros de grande importância para avaliar o comportamento das emissões automotivas. Observa-se em vários estudos que não há uma tendência definida (aumentando ou diminuindo) com percentual de biodiesel ao diesel. Mas para Qi *et al.* (2010) estas diferenças são bastante insignificantes, devidos seus níveis de concentrações serem baixos em termos absolutos. De acordo ainda com este estudo, a formação de hidrocarbonetos não queimados se origina a partir de várias fontes no cilindro do motor, e seu estudo teórico ainda está no início. É preciso levar em conta que os instrumentos utilizados para as suas medições (por exemplo, CG-DIC utilizado neste trabalho) são otimizados para responder a um HC e, não, para as diferentes classes de substâncias, como por exemplo, presentes no biodiesel, por isto este perfil deve ser visto com cautela (Qi *et al.*, 2010). Para as condições metodológicas aplicadas neste trabalho os HC alifáticos para o B100, B100 aditivado e etanol aditivado encontraram-se abaixo dos limites de detecção, como mostra a figura 25 dos cromatogramas para o branco da câmara, mistura do padrão, B5-T1 e B100-T1.

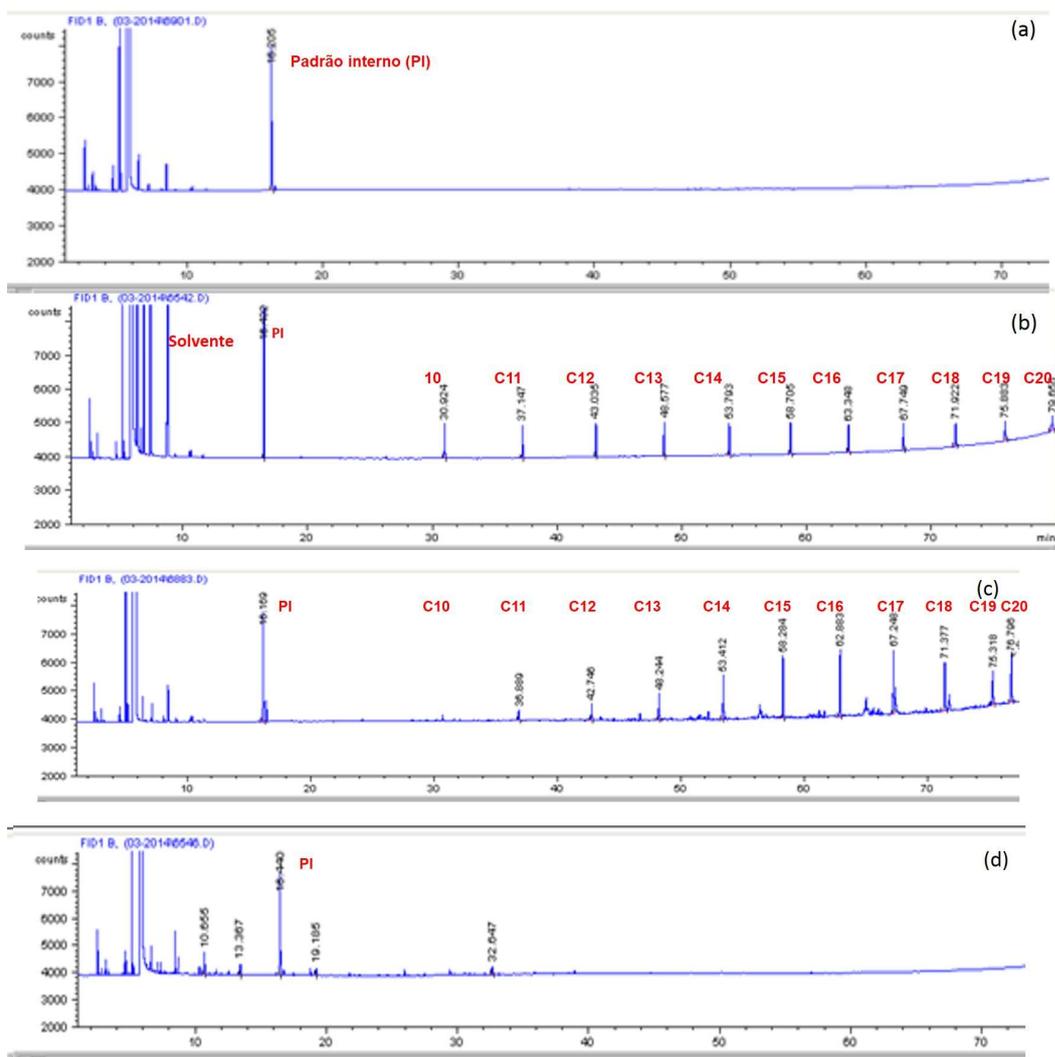


Figura 25 - Cromatogramas do branco da câmara (a), mistura de padrões (b), B5-T1 (c) e B100-T1 (d).

Os resultados encontrados para os hidrocarbonetos alifáticos neste trabalho (Figura 26) estão de acordo com os apresentados na literatura, no qual n-alcenos de baixa massa molecular são mais abundantes na forma gasosa $n-C < 24$ (MANDALAKIS *et al.*, 2002). O resultado desse estudo ainda corrobora que a fração alifática é de origem petrogênica, tendo em vista que as emissões desses poluentes só ocorreram com o motor abastecido com B5, como era esperado, pois a fração de óleo diesel é composta basicamente por hidrocarbonetos. As emissões de n-alcenos para o B5 apresentaram predominâncias para n-C15 a n-C17 como mostra a Figura 26, isto também foi observado no trabalho de Kanzari *et al.* (2012), que relataram que esta predominância é uma característica de combustíveis de origens fósseis.

Um estudo avaliou as emissões de hidrocarbonetos com misturas ternárias (diesel, biodiesel e etanol) e comparou com as emissões originadas do mesmo motor movido a diesel puro. Os resultados mostraram que as misturas contendo D85B10E5 (85 % de diesel, 10 % de biodiesel e 5 % de etanol) e D70B25E5 (70 % de diesel, 25 % de biodiesel e 5 % de etanol) com o motor em cargas altas, médias e baixas reduziram significativamente as emissões de HC, mas para as misturas com etanol 10 % o nível de emissões aumentou. Este fato sugere que a presença de etanol na mistura de combustível é a razão para o aumento das emissões de HC e à presença biodiesel leva a sua redução. Uma explicação pode ser sustentada pela influência do índice de cetano: biodiesel tendo um índice de cetano mais elevado do que o combustível diesel, inflama mais rápido, por sua vez baixo índice de cetano do etanol atua no sentido oposto. Devido ao seu número de cetano reduzido etanol vai inflamar mais tarde e não vai queimar completamente, aumentando desta forma o nível de HC não queimado a partir dos gases de escape (BARABÁS *et al.*, 2010).

No geral, estudos mostram que independente da origem do biodiesel, as emissões de HC originados da queima do B100 puro ou em misturas binárias diminuem comparadas ao diesel puro (BARABÁS *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2008; XUE *et al.*, 2011).

Estudo realizado na Região Metropolitana de Porto Alegre, concluiu que as emissões originadas de veículos a diesel e a gasolina contribuem significativamente para emissões de HC, quando comparados com etanol anidro. O acréscimo do etanol anidro à gasolina acarreta na diminuição das emissões dos poluentes regulamentados como MP, CO e HC (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

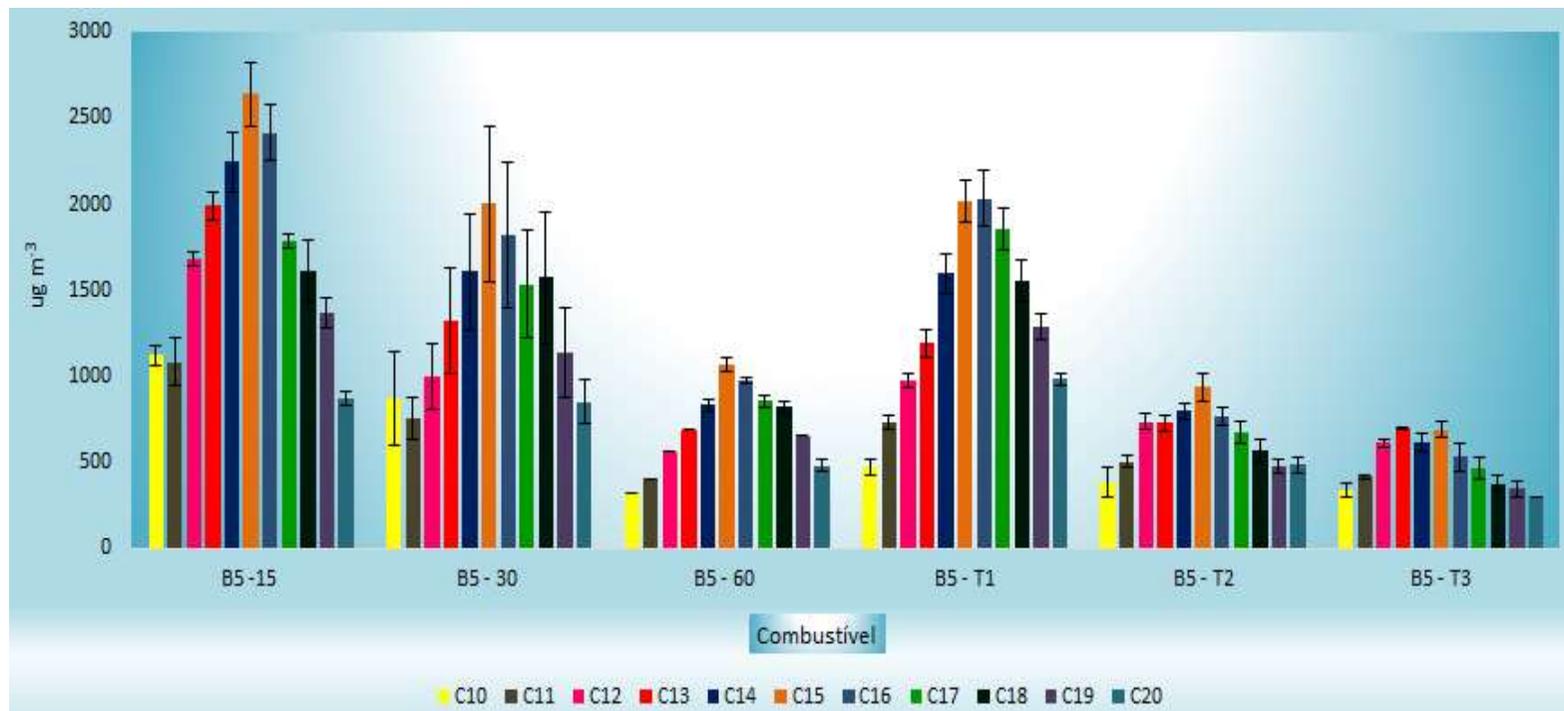


Figura 26 - Perfil dos hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g m}^{-3}$) emitidos pelo B5.

6.3.3.4. Aldeídos

Assim como para os BTEX, também foram avaliadas as figuras de mérito do método. Os resultados de limite de detecção, limite de quantificação, desvio padrão relativo em relação à área (DPR) e em relação ao tempo de retenção (T_R) e coeficiente de determinação (R^2) para a determinação da concentração dos aldeídos encontram-se na Tabela 28. Para a maioria dos compostos a faixa de trabalho foi 0,012 a 0,600 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Tabela 27 - Características analíticas de desempenho do método de determinação de compostos carbonílicos.

Parâmetros / Analitos	Faixa Linear de Trabalho ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LD (ng mL^{-1})	LQ (ng mL^{-1})	Área DPR (%)	T_R DPR (%)	R^2
Formaldeído	0,012-0,600	1,2	3,6	1,0	0,1	0,9999
Acetaldeído	0,012-0,600	1,3	3,8	1,0	0,1	0,9998

Obteve-se uma relação linear robusta entre a concentração de cada composto. O coeficiente de determinação (R^2) para cada curva analítica foi maior do que 0,999, que consistiu em um dos critérios de aceitação de curva e os resíduos da curva de calibração apresentaram distribuição aleatória (RIBANI *et al.*, 2004). O limite de detecção mais baixo foi obtido para o formaldeído (1,2 ng mL^{-1}).

Os percentuais médios para formaldeído e acetaldeído referentes à recuperação dos cartuchos fortificados com a mistura do padrão na concentração de 0,240 $\mu\text{g mL}^{-1}$ estão apresentados na Tabela 29. Foi observado que os cartuchos utilizados neste estudo não podem ser utilizados para análise de traços de acetona e acroleína, por apresentarem uma elevada contaminação desses compostos. Este resultado é concordante com o certificado de qualidade do cartucho, que relata a presença de derivados de hidrazona de acetona no material adsorvente do mesmo, o que poderia explicar a alta concentração de acetona e acroleína encontrada nas amostras do branco do cartucho. Como acetona e acroleína são co-eluídos por este método, estes dois compostos não foram quantificados.

Em relação à seletividade o método mostrou resultados aceitáveis porque foi capaz de avaliar de forma inequívoca o analito de interesse na presença de matriz.

Tabela 28 - Percentuais médios de recuperação dos compostos carbonílicos obtidos dos cartuchos fortificados com a mistura padrão na concentração de 0,240 µg mL⁻¹.

Analitos	Taxa de Recuperação Média (%)
Formaldeído	92
Acetaldeído	128
acroleína + acetona	113

A repetibilidade foi satisfatória para todos os compostos, uma vez que o desvio padrão relativo foi inferior a 5 %.

Realizou-se a verificação de valores aberrantes através do teste de Grubbs em relação ao tempo de retenção propriamente dito, como também, para a área do pico quantificada. O critério de aceitação para área e tempo de retenção foi respectivamente igual a: DPR < 5 % e DPR < 1 %.

Após avaliação das figuras de mérito, as concentrações de aldeídos foram analisadas e avaliadas seguindo os mesmos critérios. As amostras de 15 minutos do tempo zero foram perdidas, e somente foram utilizadas as amostras cujo leito B apresentou resultados inferiores a 10 % do leito A.

As amostras referentes ao período de 15 minutos de funcionamento do motor foram descartadas, devido ao leito B apresentar concentrações superiores a 10 %. Mas vale ressaltar que este resultado está coerente com a literatura, em que emissões máximas desses poluentes ocorrem na partida a frio e em baixa carga do motor (MELO *et al.*, 2014).

Dentre os compostos carbonilados estudados, formaldeído e acetaldeído foram emitidos em maiores concentrações, esta tendência também ocorre em outros estudos (GUARIEIRO *et al.*, 2011).

O formaldeído apresentou concentração menor para o B5 em relação aos biodieseis. Além disso, a emissão de formaldeído nos biodieseis pode estar relacionada com os resultados apresentados nos espectros dos biocombustíveis que sugeriram que estes foram produzidos a partir da rota metílica (figura 27).

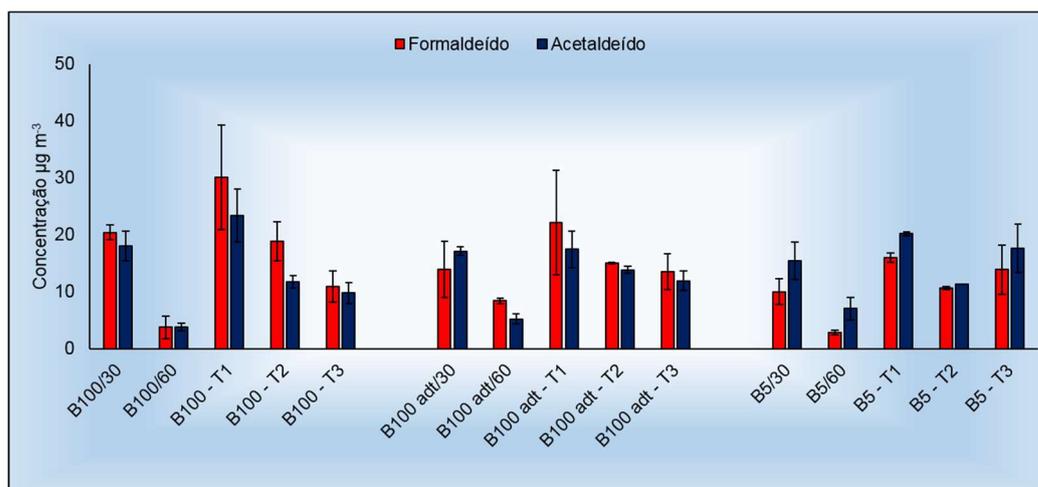


Figura 27 - Perfil das concentrações de formaldeído e acetaldeído considerando o tempo de funcionamento do motor no período de 30 e 60 minutos e o período de armazenamento T1, T2 e T3.

Resultados similares a este estudo foram reportados por Tan. *et al.* (2012) para em um motor movido a diesel, biodiesel e misturas (B5, B10, B20 e B50) em baixa carga, as emissões de formaldeído foram superiores para o B100 em relação ao B5 e as emissões de acetaldeído foram superiores para o B5. Neste estudo as emissões de aldeídos foram reduzidas drasticamente com o aumento da carga.

Este estudo também corrobora com os resultados de Hirai em 2009, em que as emissões de aldeídos (formaldeído + acetaldeído) foram maiores para os veículos movidos a B100 em relação ao B2.

No geral as emissões de aldeídos são acentuadas com a adição do biodiesel ao diesel principalmente para o formaldeído (CORRÊA & ARBILLA, 2008; TURRIO-BALDASSARRI *et al.*, 2004).

Machado Corrêa e Arbilla (2008) observaram que o aumento do biodiesel ao diesel foi diretamente proporcional ao aumento das emissões dos compostos carbonilados, este perfil foi similar em diferentes velocidades.

Rounce *et al.* (2012) observaram que o diesel com baixo teor de enxofre emitiu mais aldeídos do que o éster metílico de colza. Outros estudos em 2012 autores reportaram que a utilização do biodiesel B20 aumentou as emissões de formaldeído para uma determinada condição de carga do motor. Em outras condições (marcha lenta ou reduzida) uma redução nas emissões foi observada, sugerindo que as especificações, condições do ciclo influenciam nestes resultados (CHIN *et al.*, 2012).

Estudo realizado com motor do tipo EURO III com biodiesel de sebo, biodiesel de soja e misturas binárias ao diesel de ambos na proporção de 2 %, 5 % e 20 % comparou as emissões de aldeídos com o motor abastecido com diesel com baixo teor de enxofre (S50). Os resultados observados mostraram que para o biodiesel de soja, não houve diferença significativa na comparação do B20 com o S50, mas houve tendência de redução com o uso da mistura B5. Com base ainda nesses resultados o autor observou que até o percentual de 20 % de biodiesel na mistura, não são esperados aumentos significativos de emissões de aldeídos que prejudiquem o uso dessa mistura. Como a emissão de aldeídos é muito reduzida com o uso de catalisadores de oxidação, e esses dispositivos estão sendo implantados nos novos veículos diesel, isto resultará na redução desse poluente (MELO *et al.*, 2014).

O biodiesel de soja apresenta um perfil que favorece os processos de oxidação, dado pela forte presença de insaturações na molécula. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação, tanto térmica quanto oxidativa. Isto é observado no B100 puro que não possui o antioxidante BHT, logo é o primeiro que tende a sofrer oxidação, por isso a concentração de aldeídos superiores no T0 período de 30 minutos. O B100 adt devido à presença do antioxidante resiste mais apresentado uma menor variação, fato observado também para B5 apresenta em sua estrutura 95 % de diesel que possui a vantagem de ser relativamente inerte.

As razões de formaldeído/acetaldeído foram comparadas com as citadas na literatura. A menor razão neste estudo foi de 0,7 para o B5. Este fato pode estar relacionado à baixa luz solar, portanto, não apresenta a contribuição secundária de formaldeído proveniente de reações fotoquímicas. A relação média mais elevada foi de 1,3 para B100 adt, o que pode estar relacionado à amostragem efetuada em horas de pico da radiação solar (Tabela 30). Os resultados encontrados por Rodrigues *et al.* (2012) foram de 0,22 e 0,95 para o B5 e 0,63 para o B100. Em outro estudo as razões para biocombustível foram de 1,6 e 2,5 para o B2 e B100, respectivamente (HIRAI, 2009).

Tabela 29 - Razões de formaldeído/acetaldéido encontradas neste estudo.

Combustível	Formaldeído/ Acetaldeído
B100/30	1,1
B100/60	1,0
B100 - T1	1,3
B100 - T2	1,6
B100 - T3	1,1
B100 adt/30	0,8
B100 adt/60	1,6
B100 adt - T1	1,3
B100 adt - T2	1,1
B100 adt - T3	1,1
B5/30	0,6
B5/60	0,4
B5 - T1	0,8
B5 - T2	0,9
B5 - T3	0,8

De acordo com os resultados t de Student, não foram observados diferenças significativas entre o B100 e o B00 adt para as emissões desses poluentes em todos os períodos. No entanto, comparando os biocombustíveis com o B5, houve diferenças nas emissões de formaldeído no período de 60 minutos entre o B5/60 versus B100 adt /60.

Neste estudo o etanol hidratado (91,06 % aditivado com NTHF (nitrato do álcool tetraidrofurfurílico), 7,92 % e óleo de mamona 0,99 %), apresentou aldeídos abaixo do limite de detecção do método, fato que pode estar relacionado aos aditivos adicionados ao combustível.

6.4. Ensaio Toxicológicos

Os resultados toxicológicos foram publicados na revista Toxicology in Vitro: “Biodiesel from soybean promotes cell proliferation in vitro”.

6.4.1. Viabilidade Celular

A Figura 28 apresenta os resultados da viabilidade celular para os testes com as células BEAS-2B realizados com os extratos de hexano (solvente apolar) com e sem a presença do agente quelante (DF, mesilato de deferoxamina). Os estudos sem o quelante indicaram que as amostras de B100 adt, B5 e na concentração de $75 \mu\text{g mL}^{-1}$ e o B100 a $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ apresentaram um aumento na viabilidade celular, e ainda foi observado que os biocombustíveis apresentaram um aumento superior ao B5. No entanto, este aumento na proliferação celular não implica necessariamente uma resposta benéfica já que este fenômeno está associado ao crescimento de tumor no organismo (câncer) (ALVES, 2014). Por outro lado, as substâncias presentes nesses extratos podem não ser tóxicas ou apresentarem um baixo grau de toxicidade, porque quando uma substância é tóxica, ela tem a capacidade de matar a célula incapacitando de produzir moléculas biológicas para se defender das agressões ambientais (ALVES, 2014). A presença do DF apresentou uma redução na viabilidade celular principalmente para o B100 adt na concentração de $75 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 28). Este fato pode estar relacionado à forte afinidade que o quelante apresenta com o ferro trivalente, já que esta amostra apresentou a maior concentração deste metal. No entanto, não houve diferenças significativas para B5 $75 \mu\text{g mL}^{-1}$ e B100 $50 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente.

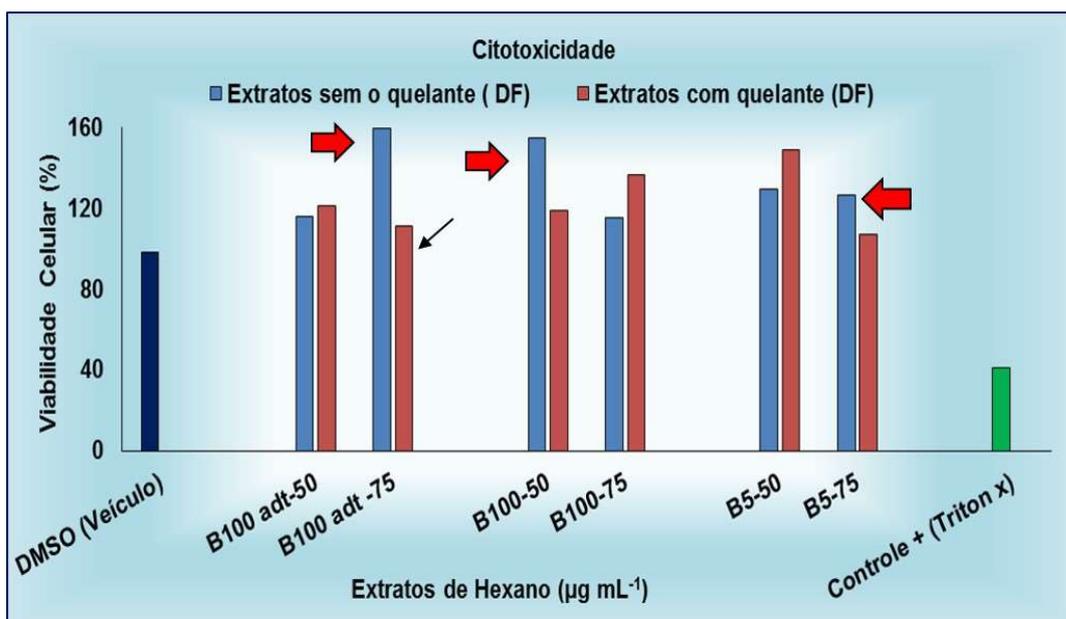


Figura 28 - Citotoxicidade de BEAS-2B dos extratos de hexano do B100 adt, B100 e B5 nas concentrações de 50 e 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ na presença e na ausência de 50 mmol L^{-1} deferoxamina (DF). Triton X (controle +) a uma concentração de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Para os extratos com a acetona (solvente polar) as amostras do B100 na concentração de 10 e 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ apresentaram efeitos adversos sobre BEAS-2B. Na presença do DF a proliferação celular foi significativamente reduzida sustentando mais uma vez que o teor de metal é responsável pelo comportamento celular. As amostras B100 adt, B5, bem como do etanol adt não aumentaram a viabilidade das células e não houve nenhum efeito significativo usando DF (Figura 29).

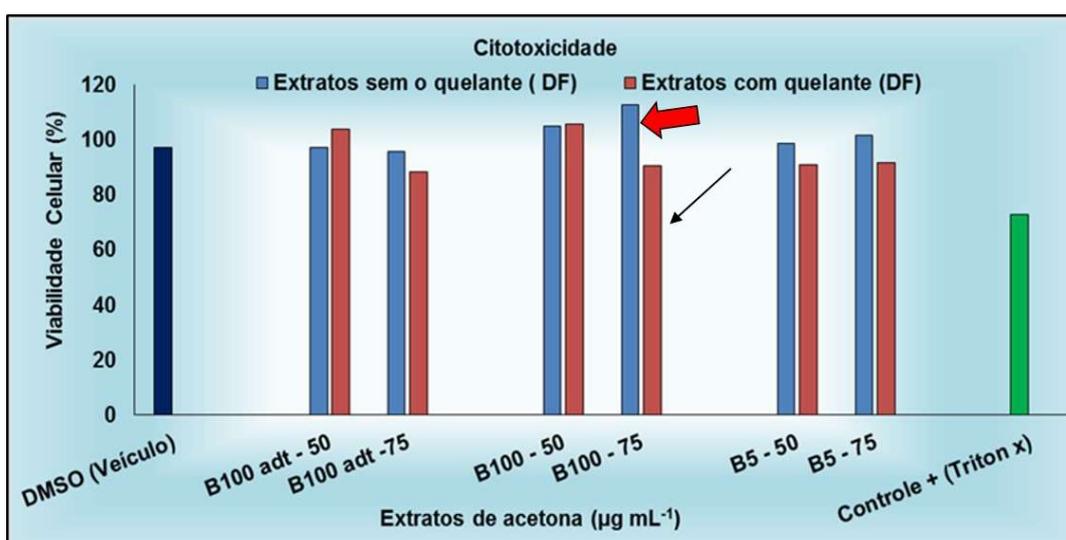


Figura 29 - Citotoxicidade de BEAS-2B dos extratos de acetona do B100 adt, B100 e B5 nas concentrações de 50 e 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ na presença e na ausência de 50 mmol L^{-1} deferoxamina (DF). Triton X (controle +) a uma concentração de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

6.4.2. Secreção das Citocinas

As citocinas são grupos de proteínas (peptídeos ou glicoproteínas) secretadas por células específicas incluindo células epiteliais e por células do sistema imunológico. Diferentes tipos de células secretam a mesma citocina, e uma única citocina pode agir em diversos tipos de células, fenômeno denominado pleiotropia (SILVA & BOÉCHAT, 2004).

As citocinas funcionam como sinalizadores que regulam as respostas inflamatórias, imunológicas locais e sistêmicas, hematopoese e muitos outros processos biológicos (RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2013). A citocina IL-6 que participa dos processos de inflamação, sendo um dos mediadores mais importantes da febre, além de estimular a mobilização de energia em tecidos musculares e adiposo (RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2013). A IL-8 é uma quimiocina que recruta neutrófilos adicionais que estimulam respostas inflamatórias. A IL-8 é conhecida por ser sensível a alterações no potencial redox e antioxidantes responsáveis pelos neutrófilos químico-atração e ativação (BARNES, 2008; HIRAIWA & VAN EEDEN, 2013).

Ambos os extratos polares e não polares foram avaliados quanto à secreção de citocinas (IL-6 e IL-8) por BEAS-2B após 24 h de exposição. A secreção de IL-6 não se alterou significativamente em qualquer tipo de exposição testada.

7 Considerações Finais

- ✓ A instrumentação analítica do FTIR-ATR (espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier) possibilitou distinguir com clareza as bandas específicas para os biodieseis e para mistura binária (B5). Os espectros para as amostras armazenadas sugerem que o período de 21 dias de armazenamento não foi suficiente para afetar a qualidade dos espectros.
- ✓ Pelo PetroOXI foi possível observar que os biodieseis apresentaram PI abaixo do estabelecido pela ANP antes e após o armazenamento.
- ✓ O B100 adt no período de armazenamento T2 apresentou menor intensidade nas bandas específicas observadas pelo infravermelho médio e maior PI observado no método PetroOXI, mas não foi possível relacionar estes fatos com os perfis das emissões.
- ✓ Este estudo foi um projeto piloto realizado em condições não reais do uso de motores do ciclo diesel, com algumas limitações, como variação de carga e velocidade, mas foi possível observar os perfis das concentrações e comparar com dados da literatura.
- ✓ No geral, os perfis apresentados neste estudo corroboram com os encontrados na literatura para motores do ciclo diesel em condições de baixa carga, nos quais o B5 emitiu mais hidrocarbonetos (HC, BTEX e HPA) do que os biocombustíveis (B100 e B100 adt). Porém os resultados encontrados para as emissões de MP foram diferentes da maioria dos estudos, que encontraram redução de MP com o uso do biodiesel. Neste estudo, tanto o biodiesel oxidado quanto o aditivado apresentam diferenças estatísticas para a emissão do MP, no caso do B100 as diferenças foram para o período de 15 minutos de funcionamento do motor

e após o armazenamento (T1, T2 e T3). Em relação ao B100 adt, a diferença foi para o período de 60 minutos de funcionamento do motor.

- ✓ O método CG-DIC e CLAE foi otimizado e validado para a determinação de BTEX e aldeídos respectivamente. Todos os parâmetros de desempenho avaliados foram adequados ao escopo do estudo, indicando a eficiência do método utilizado para quantificação desses poluentes. O uso do CG-DIC e CLAE confere rastreabilidade e confiabilidade aos resultados.
- ✓ A redução de hidrocarbonetos totais com o uso de biodiesel com ou sem aditivos é mensurável, uma vez que apenas B5 apresentou xilenos e hidrocarbonetos alifáticos. No entanto, o B100 emitiu mais benzeno do que o B5 para o período de 15 minutos e etilbenzeno no período 15 e 60 minutos e no T1 do armazenamento.
- ✓ Em relação aos compostos carbonilados, a diferença foi no período de 30 minutos de funcionamento do motor, no qual B100 emitiu mais formaldeído.
- ✓ As concentrações médias das emissões do biodiesel oxidado não apresentaram diferenças significativas quando comparados com as concentrações médias das emissões do biodiesel aditivado.
- ✓ As emissões de metais, tais como Fe, Ca, K e Na podem estar associados com as origens dos combustíveis e nos processos de produção e armazenamento.
- ✓ Dentre os combustíveis estudados, o etanol aditivado apresentou o menor perfil da concentração de todos os poluentes.
- ✓ Estudos comparativos entre emissões de diesel fóssil puro e misturas com biodiesel, em proporções variáveis, ainda são conflitantes em vários aspectos. Enquanto alguns relatos apontam para reduções de quase todos os poluentes regulados, outros apontam para valores similares ou mesmo aumento das emissões. Estes resultados não estão relacionados apenas com o tipo de combustível, mas também com as características do motor

e as condições operacionais. As combinações de todas estas variáveis podem levar a diferentes conclusões, entre os estudos realizados até agora, mas é também um incentivo para novas pesquisas.

- ✓ Não obstante, não se pode negligenciar que estudos de combustíveis alternativos, puros ou misturados, no mundo real são bastante complicados. Considerando a limitação do motor e as condições operacionais abrangidos pela presente pesquisa, a limitação e a complexidade verdadeira devem ser adequadamente reconhecidas.

- ✓ Seria relevante a realização de estudos com amostragem maior, inclusive com ensaios realizados em dinamômetro de motores e com outras categorias de veículos, para detalhar os perfis das emissões dos veículos do ciclo diesel e determinar o fator de deterioração desses veículos, bem como criar um inventário das emissões de todos os poluentes.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Aerosol Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaerosci



Comparative profile of pollutants generated by a stationary engine fueled with diesel, biodiesel, and ethanol



Beatriz Silva Amaral ^{a,b}, Fábio Júnior Moreira Novaes ^c,
Maria da Conceição Klaus V. Ramos ^c, Francisco Radler de Aquino Neto ^c,
Adriana Gioda ^{a,*}

^a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Departamento de Química, Rio de Janeiro, Brazil

^b Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), Rio de Janeiro, Brazil

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LBCE, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 March 2015

Received in revised form

1 July 2016

Accepted 6 July 2016

Keywords:

Vehicular emission

Diesel

Biodiesel

BTEX

Particulate matter

Oxidative process

ABSTRACT

Fossil fuel emissions derived from crude oil have a significant impact on the environment, climate change, air pollution, and others. Under these circumstances, there is a great interest in alternative energy resources, especially those that are able to reduce the emission of atmospheric pollutants. The aim of this study is to evaluate the burning emissions of the following binary mixture and biofuels: commercial diesel (diesel with 5% of biodiesel, B5), pure soy biodiesel (B100), additivated biodiesel (B100 adt) stored at 40 °C for 1, 2, and 3 weeks, and additivated ethanol (Ethanol adt). The burning emissions were evaluated by the levels of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) and total particulate matter (TPM). The quality of the biofuels was given by oxidative stability during storage. The combustion products were originated from a diesel cycle stationary engine, operating in 1800 rpm and 60% load. For a greater reliability in the results, some figures of merit were evaluated for the determination of BTEX by gas chromatography and flame ionization detection (GC-FID) and the particulate matter was determined by gravimetric analysis. Results show that operating time of the engine influences combustion efficiency. During the initial 15 min, cold engine start, there was increasing in BTEX and TPM emissions, when comparing B100 and B5. Regarding to the storage period of 1–2 weeks, B100, B100 adt, and B5 showed reduction of approximately 36%, 16%, and 4% for TPM, respectively. Evaluating each component of BTEX, the benzene emissions were greater for biofuels, which is in agreement with previous studies. As observed for TPM, the storage time of 1–2 weeks was beneficial for the mitigation of aromatic emissions. A reduction about 60% percent was measured for benzene and ethylbenzene. However, these emissions can also be influenced by the engine operating conditions (load and speed), engine type, and characteristics of biofuels. Additivated ethanol also presented low emissions for these pollutants as well as the lowest percentage of emissions of TPM. It is noteworthy that Ethanol adt present the lowest percentage of benzene emission.

© 2016 Published by Elsevier Ltd.



Concentration Profiles of Regulated and Unregulated Pollutants Emitted from the Combustion of Soybean Biodiesel and Diesel/Biodiesel Blend Originating of a Diesel Cycle Engine

Beatriz S. Amaral,^{a,b} Luciana M. B. Ventura,^a Ariane S. Amaral,^c Francisco R. A. Neto^f
and Adriana Gioda^{*,a}

^aDepartamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio),
22451-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^bInstituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), 20270-020 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^cInstituto de Química, LADETEC, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ),
21941-598 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

This study evaluated the concentration profiles of regulated and unregulated pollutants emitted from a stationary diesel engine cycle, operating at the speed of 1800 rpm and 0% load, using biofuels and binary blends. The experimental test considered fuel burning time on three different periods and storage times. The operation of the engine when it is still cold, for example at 15 minutes, showed negative effect on particulate matter (PM), benzene and ethylbenzene emissions in pure soybean biodiesel (B100) compared to the blend of diesel with 5% biodiesel (B5). Regarding to the concentration of mono aromatics, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), this study showed similar results to those reported in the literature, where B5 fuel emits more pollutants than pure biodiesel. However, comparing some pollutants individually, benzene and ethylbenzene emissions were higher for B100 and pure soybean biodiesel with butyl-hydroxyanisol additive (B100 Adt). The B5 showed the highest concentration profile for the PAH sum in the gaseous and particulate phases in longer engine operation periods.

Keywords: vehicular emission, biofuels, BTEX, particulate matter, PAH



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Toxicology in Vitro

journal homepage: www.elsevier.com/locate/toxinvit

Biodiesel from soybean promotes cell proliferation *in vitro*



Adriana Gioda^a, Rosa I. Rodríguez-Cotto^{b,c}, Beatriz Silva Amaral^{a,d}, Jarline Encarnación-Medina^{b,c},
Mario G. Ortiz-Martínez^{b,c}, Braulio D. Jiménez-Vélez^{b,c,*}

^a Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Department of Chemistry, Rio de Janeiro 22451-900, Brazil

^b University of Puerto Rico – Medical Sciences Campus, Department of Biochemistry, Puerto Rico

^c Center for Environmental and Toxicological Research, San Juan 00936, Puerto Rico

^d Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2016

Received in revised form 14 April 2016

Accepted 9 May 2016

Available online 11 May 2016

Keywords:

Biodiesel

BEAS-2B

Cytotoxicity

Cytokines

Cell proliferation

Metal

Particles

PAH

ABSTRACT

Toxicological responses of exhaust emissions of biodiesel are different due to variation in methods of generation and the tested biological models. A chemical profile was generated using ICP-MS and GC-MS for the biodiesel samples obtained in Brazil. A cytotoxicity assay and cytokine secretion experiments were evaluated in human bronchial epithelial cells (BEAS-2B). Cells were exposed to polar (acetone) and nonpolar (hexane) extracts from particles obtained from fuel exhaust: fossil diesel (B5), pure soybean biodiesel (B100), soybean biodiesel with additive (B100A) and ethanol additive (EtOH). Biodiesel and its additives exhibited higher organic and inorganic constituents on particles when compared to B5. The biodiesel extracts did not exert any toxic effect at concentrations 10, 25, 50, 75, and 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. In fact quite the opposite, a cell proliferation effect induced by the B100 and B100A extracts is reported. A small increase in concentrations of inflammatory mediators (Interleukin-6, IL-6; and Interleukin-8, IL-8) in the medium of biodiesel-treated cells was observed, however, no statistical difference was found. An interesting finding indicates that the presence of metals in the nonpolar (hexane) fraction of biodiesel fuel (B100) represses cytokine release in lung cells. This was revealed by the use of the metal chelator. Results suggest that metals associated with biodiesel's organic constituents might play a significant role in molecular mechanisms associated to cellular proliferation and immune responses.

Published by Elsevier B.V.



Validation Method to Determine Metals in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

*Luciana M. B. Ventura, Beatriz S. Amaral, Kristine B. Wanderley,
José M. Godoy and Adriana Gioda**

*Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio),
Marquês de São Vicente, 225, 22451-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil*

Material particulado atmosférico (PM) é um poluente composto por diversos metais, que quando acumulados no sistema respiratório, podem causar sérios problemas de saúde. Os métodos IO-3.1 (extração de metais em PM) e IO-3.4 [determinação de metais por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)] são os recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Com o objetivo de avaliar o desempenho do método desenvolvido em nosso laboratório para extração de metais em PM utilizando HNO₃ p.a. bidestilado e determinação por ICP-OES de Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn, a validação foi executada de acordo com os critérios estabelecidos pelo INMETRO, determinando parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, robustez, limites de detecção e quantificação, assim como a comparação da eficiência e precisão com o método IO-3.1. Resultados mostraram que o nosso método atendeu todos critérios de validação estabelecidos pelo INMETRO. Além disso, mostrou-se ser equivalente ao método IO-3.1.

Atmospheric particulate matter (PM) is a pollutant composed by various metals, that when accumulated in the respiratory system may cause serious health problems. Methods IO-3.1 (metal extraction in PM) and IO-3.4 [metal determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)] are the recommended by the United State Environmental Protection Agency. With the intent to evaluate the performance of the method developed in our laboratory for the extraction of metal in PM with HNO₃ p.a. bidistilled and determination by ICP-OES of Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V and Zn, validation was executed according to the criteria established by the INMETRO determining the parameters: selectivity, linearity, precision, accuracy, robustness, limits of detection and quantification, as well as the comparison of the efficiency and precision with IO-3.1 method. The results show that our method meets all validation criteria established by the INMETRO; furthermore, it shows to be equivalent to IO-3.1 method.

Keywords: validation method, PM_{2.5}, ICP-OES, atmospheric chemistry



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

Particle pollution in Rio de Janeiro, Brazil: Increase and decrease of pro-inflammatory cytokines IL-6 and IL-8 in human lung cells



Rosa I. Rodríguez-Cotto^{a,b}, Mario G. Ortiz-Martínez^{a,b}, Evasomary Rivera-Ramírez^{b,c},
Vinicius L. Mateus^d, Beatriz S. Amaral^d, Bráulio D. Jiménez-Vélez^{a,b,*}, Adriana Gioda^{b,d}

^a University of Puerto Rico, Medical Sciences Campus, Department of Biochemistry, Puerto Rico

^b Center for Environmental and Toxicological Research, San Juan 00936, Puerto Rico

^c University of Puerto Rico, Río Piedras Campus, Department of Biology, Puerto Rico

^d Pontifical Catholic University, Rio de Janeiro (PUC-Rio), Department of Chemistry, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 February 2014

Received in revised form

9 July 2014

Accepted 12 July 2014

Available online

Keywords:

Particles

BEAS-2B

Industry

Cytokines

Decrease

Metals

ABSTRACT

Particle pollution from urban and industrialized regions in Rio de Janeiro (RJ), Brazil was analyzed for toxic and pro-inflammatory (cytokines: IL-6, IL-8, IL-10) responses in human bronchial epithelial cells. Trace elements contribution was studied. Airborne particulate matter was collected at: three industrial sites Ind-1 (PM₁₀) and Ind-2a and 2b (PM_{2.5}); Centro urban area (PM₁₀) and two rural sites (PM_{2.5}, PM₁₀). PM₁₀ acetone extracts were toxic and did not elicit cytokine release; aqueous extracts were less toxic and stimulated the release of IL-6 and IL-8. PM_{2.5} aqueous extracts from Ind-2 decreased the release of IL-6 and IL-8. Zinc concentration was higher at the industrial and rural reference sites (Ref-1-2) although metals were not associated to cytokines changes. These results demonstrate that PM from RJ can either increase or decrease cytokine secretion *in vitro* while being site specific and time dependent.

© 2014 Published by Elsevier Ltd.

9 Referências bibliográficas

ACHTEN, C.; HOFMANN, T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) in coals – a hardly recognized source of environmental contamination. **Science of the Total Environment**, abr. 2009. v. 407, n. 8, p. 2461–2473.

AGARWAL, A. K.; GUPTA, T.; KOTHARI, A. Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, ago. 2011. v. 15, n. 6, p. 3278–3300.

ALBUQUERQUE, A. R. **Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos: estudo teórico-experimental**. [S.l.]: Universidade Federal da Paraíba, 2010.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. [S.l.]: Universidade Federal do Paraná, 2010.

ALMEIDA, E. S. *et al.* Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, nov. 2011. v. 90, n. 11, p. 3480–3484.

ALVAREZ, P. J. J.; HUNT, C. S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. **Revista latinoamericana de microbiología**, 2002. v. 44, n. 2, p. 83–104.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, 2005. v. 28, n. 5, p. 859–870.

ALVES, N. De O. **Os efeitos das queimadas na amazônia em nível celular e molecular**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

ALVIM, D. S. *et al.* Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, jun. 2011. v. 16, n. 2, p. 189–196.

ARBEX, M. A. *et al.* Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, abr. 2004. v. 30, n. 2, p. 158–175.

ARMAS, O.; YEHLIU, K.; BOEHMAN, A. L. Effect of alternative fuels on exhaust emissions during diesel engine operation with matched combustion phasing. **Fuel**, fev. 2010. v. 89, n. 2, p. 438–456.

ASHRAFUL, A. M. *et al.* Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: a review. **Energy Conversion and Management**, abr. 2014. v. 80, p. 202–228.

AYDIN, H.; BAYINDIR, H. Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine. **Renewable Energy**, mar. 2010. v. 35, n. 3, p. 588–592.

AYDIN, Y. M. *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. **Atmospheric Environment**, nov. 2014. v. 97, p. 271–285.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. **Holos**, 2013. v. 1, p. 102–114.

BAKEAS, E. *et al.* An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle. **Fuel**, nov. 2011. v. 90, n. 11, p. 3200–3208.

BARABÁS, I.; TODORUȚ, A.; BĂLDEAN, D. Performance and emission characteristics of an CI engine fueled with diesel–biodiesel–bioethanol blends. **Fuel**, dez. 2010. v. 89, n. 12, p. 3827–3832.

BARCELLOS, C. *et al.* Mudanças climáticas e ambientais e as doenças infecciosas: cenários e incertezas para o Brasil. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, set. 2009. v. 18, n. 3, p. 285–304.

BARNES, P. J. The cytokine network in asthma and chronic obstructive pulmonary disease. **Journal of Clinical Investigation**, 3 nov. 2008. v. 118, n. 11, p. 3546–3556.

BECKER, S.; FENTON, M. J.; SOUKUP, J. M. Involvement of Microbial Components and Toll-Like Receptors 2 and 4 in Cytokine Responses to Air Pollution Particles. **American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology**, nov. 2002. v. 27, n. 5, p. 611–618.

BERGAMINI, M. F. *et al.* Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, 2006. v. 31, n. 2, p. 45–52.

BERRIOS, M. *et al.* Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. **Fuel**, jan. 2012. v. 91, n. 1, p. 119–125.

BOIAN, C.; BRUMATTI, M. M.; FORNARO, A. Avaliação preliminar das concentrações de COV no entorno do Polo Petroquímico de Capuava, Mauá – SP. **Revista Hipótese**, 2015. v. 1, n. 2.

BORILLO, G. C. **HPAs e nitro-HPAs na emissão de material particulado de um motor Euro V utilizando diesel e biodiesel em diferentes proporções**. [S.l.]: Universidade Federal do Paraná, 2015.

BORRÁS, E. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. **Atmospheric Environment**, dez. 2009. v. 43, n. 37, p. 5944–5952.

BRAIT, C. H. H.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Desenvolvimento e aplicação de sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e particulados totais. **Química Nova**, 2010. v. 33, n. 1, p. 7–13.

BRUM, D. M. **Extração induzida por quebra de emulsão: uma nova estratégia para determinação de metais traços em amostras de óleo**. [S.l.]: Universidade Federal de Viçosa, 2011.

BURGUERA, J. Optimum phase-behavior formulation of surfactant/oil/water systems for the determination of chromium in heavy crude oil and in bitumen-in-water emulsion. **Talanta**, 4 nov. 2003. v. 61, n. 3, p. 353–361.

BUSTILLOS, J. O. W. V. **Procedimentos analíticos aplicados ao estudo de gases provenientes da combustão de metanol por automóvel**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 1996.

CALLÉN, M. S. *et al.* PAH in airborne particulate matter. **Fuel processing Technology**, fev. 2011. v. 92, n. 2, p. 176–182.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. [S.l.]: Universidade Federal da Paraíba, 2008.

CARVALHO, L. S. **Concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico e fluxo de deposição seca em Salvador, Bahia**. [S.l.]: Universidade Federal da Bahia, 2008.

CARVALHO, P. T. De. **Balanço de emissões de gases de efeito estufa de biodiesel produzido a partir de soja e dendê no Brasil**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

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

CASTELLANELLI, M. *et al.* Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinâmométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Engenharia Agrícola**, 2008. v. 28, n. 1, p. 145–153.

CAUWENBERGHE, K. A. V. Atmospheric reactions of PAH. In: BJØRSERH, A.; RAMDAHL, T. (Org.). **Handbook of PAH: Emission, Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry**. New York: CRC Press, 1985, p. 351–384.

CHAVES, E. S. **Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica**. [S.l.]: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

CHEIKH, K. *et al.* Experimental assessment of performance and emissions maps for biodiesel fueled compression ignition engine. **Applied Energy**, jan. 2016. v. 161, p. 320–329.

CHEUNG, C. S.; ZHU, L.; HUANG, Z. Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol. **Atmospheric Environment**, out. 2009. v. 43, n. 32, p. 4865–4872.

CHIN, J.-Y. *et al.* Gaseous and particulate emissions from diesel engines at idle and under load: comparison of biodiesel blend and ultralow sulfur diesel fuels. **Energy & Fuels**, 15 out. 2012. p. 6737–6748.

CID, A. A. **Identificação de fatores críticos na produção de biodiesel: estratégia para comercialização internacional deste bicomcombustível**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

CONAMA. **Resolução CONAMA no 03 de 28 de junho de 1990**. Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, 2008. v. 42, n. 4, p. 769–775.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, nov. 2006. v. 40, n. 35, p. 6821–6826.

CORRÊA, S. M.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, jan. 2003. v. 37, n. 1, p. 23–29.

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**, jan. 2009. v. 407, n. 2, p. 835–846.

DIAS, M. F. P. *et al.* Análise da sustentabilidade da produção de biodiesel de soja no Brasil. **Revista de Administração**, 2013. v. 14, n. 8, p. 13.

DODOS, G. S. *et al.* Effects of microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels. **Global NEST Journal**, 2012. v. 14, n. 2, p. 175–182.

DWIVEDI, D.; AGARWAL, A. K.; SHARMA, M. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: a comparative study. **Atmospheric Environment**, 2006. v. 40, n. 29, p. 5586–5595.

FARKAS, E. *et al.* Structure-based differences between the metal ion selectivity of two siderophores desferrioxamine B (DFB) and desferricoprogen (DFC): Why DFC is much better Pb(II) sequestering agent than DFB? **Journal of Inorganic Biochemistry**, ago. 2008. v. 102, n. 8, p. 1654–1659.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. [S.l.]: Academic Press, 2000.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. De. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, 2009. v. 32, n. 1, p. 106–111.

FERREIRA, C. J. S. **Impacto automotivo em populações de *Ctenomys minutus* na planície costeira do RS: avaliação do teor de metais tóxicos e medição de lipoperoxidação**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

FERREIRA, S. L. *et al.* Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 3, p. 539–545.

FLORA, S. J. S.; PACHAURI, V. Chelation in Metal Intoxication. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 28 jun. 2010. v. 7, n. 12, p. 2745–2788.

FREITAS, A. De M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química nova**, 2009. v. 32, n. 7, p. 1750–1754.

GHISI, M. **Determinação de Cu e Fe em biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica e Estudo do Efeito Catalítico destes Metais sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel**. [S.l.]: Universidade Federal do Maranhão, 2011.

GIODA, A. *et al.* Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. **Journal of Environmental Monitoring : JEM**, ago. 2011. v. 13, n. 8, p. 2134–42.

GIODA, A.; GIODA, F. R. A influência da qualidade do ar em doenças respiratórias. **Saúde & Ambiente**, 2006. v. 7, n. 1, p. 15–23.

GOMES, S. *et al.* Analysis of the mass concentration of particulate matter from the combustion of diesel and biodiesel. **Revista Ambiente**, 15 ago. 2013. v. 9, n. 2, p. 335–348.

GRIGORATOS, T. *et al.* Effect of rapeseed methylester blending on diesel passenger car emissions – Part 2: Unregulated emissions and oxidation activity. **Fuel**, jul. 2014. v. 128, p. 260–267.

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MOREIRA, L. F. R. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science & Technology**, abr. 2002. v. 36, n. 7, p. 1389–1395.

GUARIEIRO, A. L. N. *et al.* Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. **Fuel**, jan. 2014. v. 116, p. 490–497.

GUARIEIRO, L. L. N. *et al.* Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 2, p. 421–426.

GUARIEIRO, L. L. N. *et al.* Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Environment**, jun. 2009. v. 43, n. 17, p. 2754–2761.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, 2011. v. 3, n. 5, p. 434–445.

HAAS, M. J. *et al.* Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. **Energy & Fuels**, set. 2001. v. 15, n. 5, p. 1207–1212.

HE, C. *et al.* Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel. **Atmospheric Environment**, ago. 2009. v. 43, n. 24, p. 3657–3661.

HIRAI, E. Y. **Estudo comparativo das emissões de aldeídos originados pelo veículo à diesel com o uso do óleo diesel comercial, biodiesel e suas misturas**. São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2009.

HIRAIWA, K.; EEDEN, S. F. VAN. Contribution of Lung Macrophages to the Inflammatory Responses Induced by Exposure to Air Pollutants. **Mediators of Inflammation**, 2013. v. 2013, p. 1–10.

HO, K. . *et al.* Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. **Science of the Total Environment**, abr. 2004. v. 322, n. 1-3, p. 155–166.

HSIEH, C.-C.; TSAI, J.-H. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. **Chemosphere**, jan. 2003. v. 50, n. 4, p. 545–556.

IÇINGÜR, Y.; ALTIPARMAK, D. Effect of fuel cetane number and injection pressure on a di diesel engine performance and emissions. **Energy Conversion and Management**, fev. 2003. v. 44, n. 3, p. 389–397.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**, DOQCGCRE-008. [S.l.]: [s.n.], 2007.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, fev. 2010. v. 14, n. 2, p. 667–678.

Jain S.; Sharma, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, maio. 2011. v. 90, n. 5, p. 2045–2050.

JESUS, A. De. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de metais em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de absorção atômica com chama**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

KADO, N. Y.; KUZMICKY, P. A. **Bioassay Analysis of Particulate Matter from a Diesel Bus Engine Using Various Biodiesel Feedstock Fuels: Final Report**. Colorado: [s.n.], 2003.

KANZARI, F. *et al.* Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments from the arc river and the Berre Lagoon, France. **Environmental Science and Pollution Research**, 20 fev. 2012. v. 19, n. 2, p. 559–576.

KARVALAKIS, G. *et al.* Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. **Environmental Pollution**, maio. 2010. v. 158, n. 5, p. 1584–1594.

KARVALAKIS, G., BAKEAS, E., FONTARAS, G., & STOURNAS, S. *et al.* Effect of biodiesel origin on regulated and particle-bound PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) emissions from a Euro 4 passenger car. **Energy**, ago. 2011. v. 36, n. 8, p. 5328–5337.

KARVALAKIS, GEORGIOS. *et al.* Impacts of ethanol fuel level on emissions of regulated and unregulated pollutants from a fleet of gasoline light-duty vehicles. **Fuel**, mar. 2012. v. 93, p. 549–558.

_____; STOURNAS, S.; BAKEAS, E. Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles. **Atmospheric Environment**, mar. 2009. v. 43, n. 10, p. 1745–1752.

_____; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, set. 2010. v. 89, n. 9, p. 2483–2489.

KHODER, M. I. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. **Atmospheric Environment**, jan. 2007. v. 41, n. 3, p. 554–566.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, jul. 2007. v. 88, n. 7, p. 669–677.

_____.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, out. 2003. v. 80, n. 10, p. 1021–1026.

KORN, M. *et al.* Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – a review. **Talanta**, 15 ago. 2007. v. 73, n. 1, p. 1–11.

KRAHL, J. *et al.* Exhaust emissions and health effects of particulate matter from agricultural tractors operating on rapeseed oil methyl ester. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, jul. 2002. v. 79, n. 7, p. 717–724.

LAPA, J. R. S.; BOÉCHAT, N. O ressurgimento da tuberculose e o impacto do estudo da imunopatogenia pulmonar. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, ago. 2004. v. 30, n. 4, p. 388–394.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. **Progress in Energy and Combustion Science**, abr. 2008. v. 34, n. 2, p. 198–223.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, jan. 2006. v. 97, n. 2, p. 250–256.

LEUSCH, F.; BARTKOW, M. **A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids**. [S.l.]: [s.n.], 2010.

LIM, J. *et al.* Characterizations of organic compounds in diesel exhaust particulates. **Journal of Environmental Sciences**, ago. 2015. v. 34, p. 171–183.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social**. Brasília: [s.n.], 2004.

LIN, Y.; WU, Y. G.; CHANG, C.-T. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. **Fuel**, ago. 2007. v. 86, n. 12-13, p. 1772–1780.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, 2009. v. 30, n. 6, p. 1596–1608.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, 1996. v. 19, n. 5, p. 497–516.

LOYOLA, J. *et al.* Concentration of airborne trace metals in a bus station with a high heavy-duty diesel fraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2009. v. 20, n. 7, p. 1343–1350.

_____.; *et al.* Trace Metals in the Urban Aerosols of Rio de Janeiro City. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2012. v. 23, n. 4, p. 628–638.

MACHADO, M. C. S. *et al.* Volatile Aromatic Compounds in a Light-Duty Vehicle Tunnel in Rio de Janeiro, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 27 jul. 2007. v. 78, n. 5, p. 304–307.

MACHADO, V. B. **Identificação das fontes de material particulado fino (MP2,5) de Porto Alegre**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2012.

MACHADO, Y. De L. **Estudo da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel obtidas a partir de diferentes fontes de oleaginosas**. [S.l.]: Universidade Federal do Ceará, 2010.

MAGALHÃES, L. C. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. [S.l.]: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. PROÁGUA, Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal de Ouro Preto. 2005.

MAIOLI, O. L. G. *et al.* Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. **Continental Shelf Research**, jul. 2011. v. 31, n. 10, p. 1116–1127.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 6th ed. New York: Lewis Publisher, 1994.

MANDALAKIS, M. *et al.* Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). **Atmospheric Environment**, set. 2002. v. 36, n. 25, p. 4023–4035.

MARTINEZ, Luís; FERREIRA, Aristides. **Análise de dados com SPSS - Primeiros passos**. Escolar Editora, 2007
MARTINS, C. de C. *et al.* Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 5, p. 1008–1014.

MARTINS, E. M. *et al.* Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, maio. 2007. v. 67, n. 10, p. 2096–2103.

MAZZEO, D. E. C. **Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxico e mutagênicos do BTEX, antes e após o processo de bioremediação por microrganismos, utilizando os sistemas teste de Allium cepa e cultura**

de células de mamífero. [S.I.]: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2005.

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Energy & Fuels**, 21 jan. 2010. v. 24, n. 1, p. 690–698.

MELO, M. A. R. De. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** [S.I.]: Universidade Federal da Paraíba, 2009.

MELO, T. C. C. De *et al.* XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva — Simea 2013. São Paulo: Blucher, 2014. p. 552–568.

MILLER, J. C.; MILLER, M. J. **Statistics for Analytical Chemistry.** 2nd ed. New York: Ellis Horwood, 1989.

MIRANDA, G. R. **Avaliação das emissões provenientes da combustão de diesel, biodiesel de resíduos de óleo de fritura e suas misturas.** [S.I.]: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MONYEM, A.; H. VAN GERPEN, J. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, abr. 2001. v. 20, n. 4, p. 317–325.

MOSER, B. R. Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils. **Renewable Energy**, abr. 2011. v. 36, n. 4, p. 1221–1226.

MOTHÉ, C. G. *et al.* Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, 2005. v. 19, p. 40–44.

MUELLER-ANNELING, L. *et al.* Ambient endotoxin concentrations in PM10 from Southern California. **Environmental Health Perspectives**, abr. 2004. v. 112, n. 5, p. 583–8.

NELSON, P. F.; TIBBETT, A. R.; DAY, S. J. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. **Atmospheric Environment**, jul. 2008. v. 42, n. 21, p. 5291–5303.

NETO, J. N. C.; AQUINO, F. R. De. Testes de Avaliação de Colunas Capilares para Cromatografia com Fase Gasosa de Alta Resolução, **Química Nova**, 1986. v. 9, n. 1, p. 58–63.

NIVEN, R. K. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, dez. 2005. v. 9, n. 6, p. 535–555.

NOMI, S. N. *et al.* Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no campus da Universidade de Hiroshima, Japão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, 15 jul. 2010. v. 31, n. 1, p. 23.

NWAFOR, O. M. Emission characteristics of diesel engine operating on rapeseed methyl ester. **Renewable Energy**, jan. 2004. v. 29, n. 1, p. 119–129.

OLIVEIRA, D. Dos S. **Avaliação comparativa do risco mutagênico dos poluentes provenientes dos combustíveis renováveis (álcool e biodiesel) e não renováveis (gasolina e diesel) através do bioensaio Trad-SH**. São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2010.

PENG, C.-Y. *et al.* Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. **Atmospheric Environment**, fev. 2008. v. 42, n. 5, p. 906–915.

PHALEN, R. Uncertainties relating to the health effects of particulate air pollution: the US EPA's particle standard. **Toxicology Letters**, 1 ago. 1998. v. 96-97, n. 1-2, p. 263–267.

PILLAY, A. E. *et al.* A comparison of trace metal profiles of neem biodiesel and commercial biofuels using high performance ICP-MS. **Fuel**, jul. 2012. v. 97, p. 385–389.

QI, D. H. *et al.* Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/diesel blends. **Energy Conversion and Management**, dez. 2010. v. 51, n. 12, p. 2985–2992.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. Â. De B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, out. 2007. v. 30, n. 5, p. 1233–1239.

QUINTELLA, C. M. *et al.* Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, 2009. v. 32, n. 3, p. 793–808.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, jul. 2006. v. 29, n. 4, p. 755–760.

RANZAN, L. **Estudo da viabilidade do uso de espectroscopia por fluorescência 2D para quantificar teor de enxofre em óleo diesel**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 2014.

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, out. 2004. v. 27, n. 5, p. 771–780.

RODRIGUES, M. C. *et al.* Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: diesel and diesel/biodiesel blends. **Fuel**, fev. 2012. v. 92, n. 1, p. 258–263.

RODRÍGUEZ-COTTO, R. I. *et al.* African Dust Storms Reaching Puerto Rican Coast Stimulate the Secretion of IL-6 and IL-8 and Cause Cytotoxicity to Human Bronchial Epithelial Cells (BEAS-2B). **Health**, 2013. v. 05, n. 10, p. 14–28.

RODRÍGUEZ-COTTO, R. I. *et al.* Particle pollution in Rio de Janeiro, Brazil: increase and decrease of pro-inflammatory cytokines IL-6 and IL-8 in human lung cells. **Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)**, nov. 2014. v. 194, p. 112–20.

ROUNCE, P.; TSOLAKIS, A.; YORK, A. P. E. Speciation of particulate matter and hydrocarbon emissions from biodiesel combustion and its reduction by aftertreatment. **Fuel**, jun. 2012. v. 96, p. 90–99.

ROYSTON, Patrick. Approximating the Shapiro-Wilk W-Test for non-normality. **Statistics and Computing**, v. 2, n. 3, p. 117-119, 1992.

SADIKTSIS, I. *et al.* 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**, jan. 2014. v. 115, p. 573–580.

SALDIVA, P. H. N. *et al.* Etanol e Saúde Humana: uma abordagem a partir das emissões atmosféricas.

SANTANA, D. W. E. A.; SEPULVEDA, M. P.; BARBEIRA, P. J. S. Spectrophotometric determination of the ASTM color of diesel oil. **Fuel**, mar. 2007. v. 86, n. 5-6, p. 911–914.

SANTOS, D. F. Dos. Estudo dos compostos BTEX na atmosfera da cidade de Salvador utilizando amostragem passiva. [S.l.]: Universidade Federal da Bahia, 2015.

SANTOS, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, 2012. v. 35, n. 5, p. 1004–1010.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination. **Analytica Chimica Acta**, dez. 2007. v. 605, n. 1, p. 102–109.

SARIN, A. *et al.* Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, 2009. v. 34, n. 9, p. 1271–1275.

SARIN, A. *et al.* Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated Jatropha biodiesel. **Energy**, maio. 2010. v. 35, n. 5, p. 2333–2337.

SEINFELD, J. H. Urban Air Pollution: State of the Science. **Science**, 1989. v. 243, p. 745–752.

SEINFELD, J. H. *et al.* Improving our fundamental understanding of the role of aerosol–cloud interactions in the climate system. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 2016. v. 113, n. 21, p. 5781–5790.

SILVA FILHO, J. B. Da. **Produção de Biodiesel Etilico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. [S.I.]: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

SILVA, L. T.; MENDES, J. F. G. 2º Congresso Luso-Brasileiro de Planeamento Urbano Regional Integrado Sustentável. Braga: [s.n.], 2006.

SILVA, M. **Análise da qualidade do ar com base no fluxo de veículos e variáveis climáticas: o caso da cidade de Uberlândia-MG**. [S.I.]: Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

SILVA, T. De L. A. E. **Avaliação sistêmica dos impactos sociais da produção da soja para biocombustíveis na região central do estado do Tocantins**. [S.I.]: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2016.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, jan. 2010. v. 14, n. 1, p. 200–216.

STRINGER, V. L. *et al.* Combustion and Emissions of Biodiesel and Diesel Fuels in Direct Injection Compression Ignition Engines using Multiple Injection Strategies. [S.I.]: [s.n.], 2008.

TAGLIABUE, S. *et al.* Influenza della contaminazione metallica sulla stabilità termico ossidativa del biodiesel. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, 2005. v. 82, n. 2, p. 93–96.

TAN, P. *et al.* Exhaust emissions from a light-duty diesel engine with Jatropha biodiesel fuel. **Energy**, mar. 2012. v. 39, n. 1, p. 356–362.

TAVARES, A. M. De O. **Impacte do biodiesel nas emissões e na qualidade do ar da Região Norte**. [S.I.]: Universidade de Aveiro, 2011.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. De. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Química Nova**, 2008. v. 31, n. 2, p. 244–248.

TEIXEIRA, G. A. De A. **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**. [S.I.]: Universidade Federal da Paraíba, 2010.

TORRES, E. A. *et al.* 6. Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas: [s.n.], 2006.

TOTTEN, G. *et al.* Chapter 5 Automotive Diesel and Non-Aviation Gas Turbine Fuels. **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**. 100 Barr Harbor Drive, PO Box

C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2003, p. 115–115–30.

TURRIO-BALDASSARRI, L. *et al.* Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and “biodiesel” blend. **Science of the Total Environment**, jul. 2004. v. 327, n. 1-3, p. 147–162.

VALE, M. A. S. **Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja Sob Condições de Armazenamento.** [S.l.]: Universidade Federal da Paraíba, 2011.

VIANNA, J. N. De S.; DUARTE, L. M. G.; WEHRMANN, M. E. S. F. Workshop Internacional "Clima e Recursos Naturais em Países de Língua Portuguesa". Ilha do Sal: [s.n.], 2008. p. 16.

VIEIRA DE SOUZA, C.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in diesel exhaust using gas chromatography–mass spectrometry with programmed temperature vaporization and large volume injection. **Atmospheric Environment**, fev. 2015. v. 103, p. 222–230.

WAN GHAZALI, W. N. M. *et al.* Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, nov. 2015. v. 51, p. 585–602.

WANG, G. *et al.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. **Atmospheric Research**, jul. 2006. v. 81, n. 1, p. 54–66.

WENG, M. *et al.* Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China. **Journal of Hazardous Materials**, 30 maio. 2009. v. 164, n. 2-3, p. 700–706.

WILSON, W. E.; SUH, H. H. Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies. **Journal of the Air & Waste Management Association**, dez. 1997. v. 47, n. 12, p. 1238–1249.

XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011. v. 15, n. 2, p. 1098–1116.

YAO, Z. *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, fev. 2015. v. 103, p. 87–93.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, out. 2003. v. 34, n. 10, p. 1429–1454.

ZHANG, J. *et al.* Comparison of particle emissions from an engine operating on biodiesel and petroleum diesel. **Fuel**, jun. 2011. v. 90, n. 6, p. 2089–2097.

ZOU, L.; ATKINSON, S. Characterising vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil. **Environmental Technology**, out. 2003. v. 24, n. 10, p. 1253–1260.

10 ANEXO I

10.1. Imagens suplementares

10.1.1. Cromatogramas

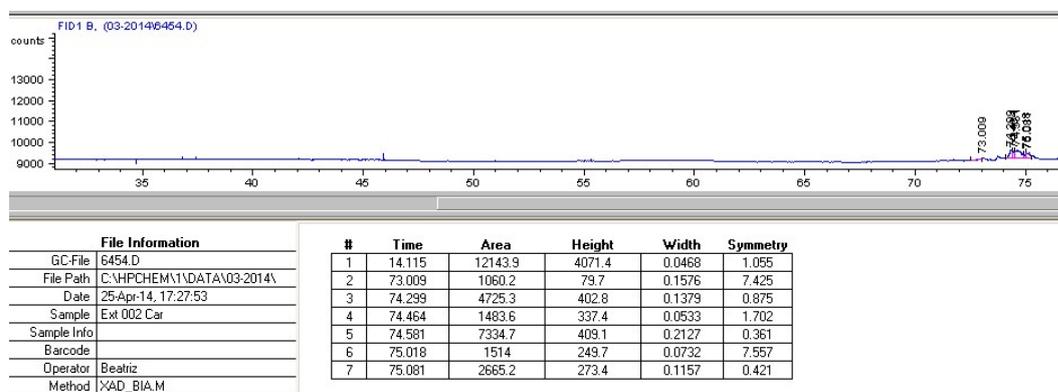


Figura 30 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco externo (cartucho de carvão).

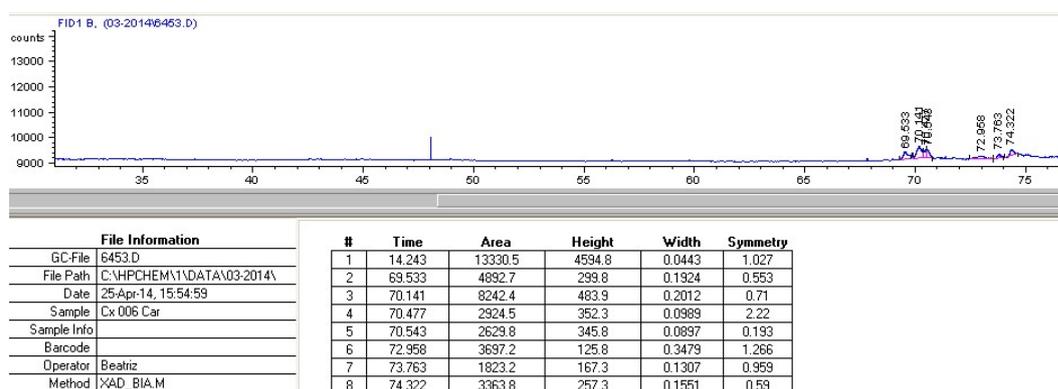


Figura 31 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco da câmara (cartucho de carvão).

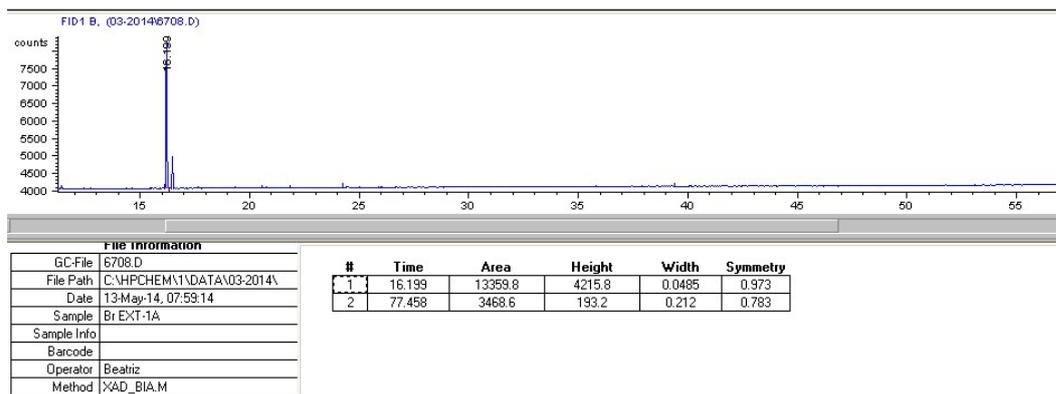


Figura 32 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco externo (cartucho de XAD-2).

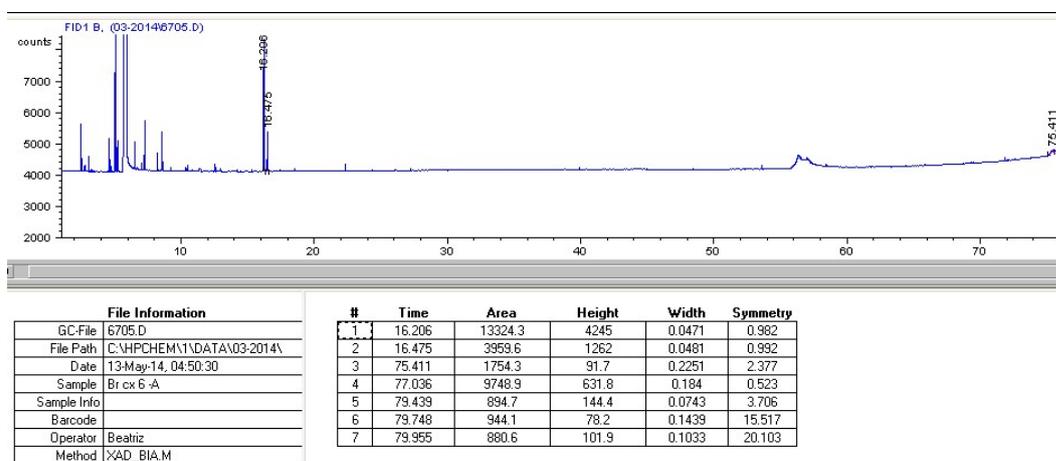


Figura 33 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco câmara (cartucho de XAD-2).

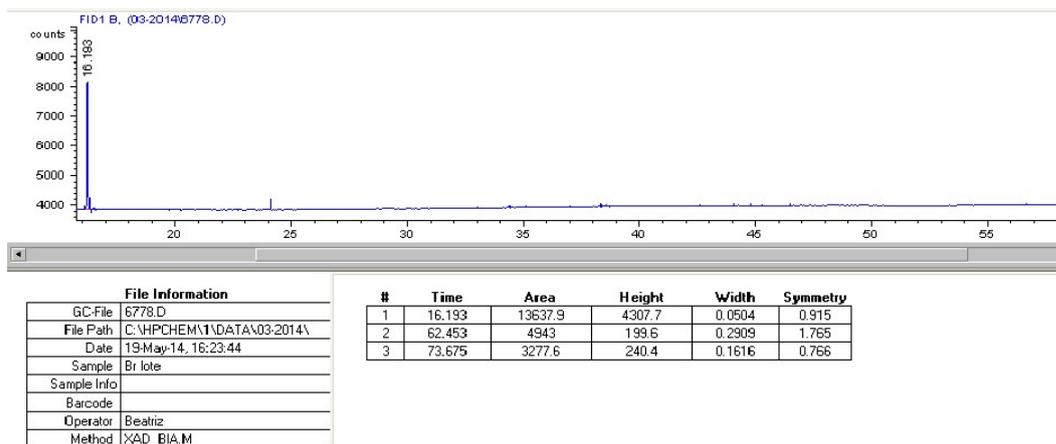


Figura 34 - Análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos em branco do lote (cartucho de XAD-2).

LPCC - Qualidade do Ar - Análise de BTEX

Data File: C:\EzChrom Elite\Enterprise\Projects\Projeto 02\Data\2013\07_Julho\BrCx 2 LA 51327-30-2013 8-17-43
PM-Rep3.dat
Method: C:\EzChrom Elite\Enterprise\Projects\Projeto 02\Method\2013\07_Julho\Beatriz\BTEX\BTEX.met 041213.met

Acquired: 7/30/2013 8:21:55 PM
Printed: 7/9/2014 4:33:47 PM

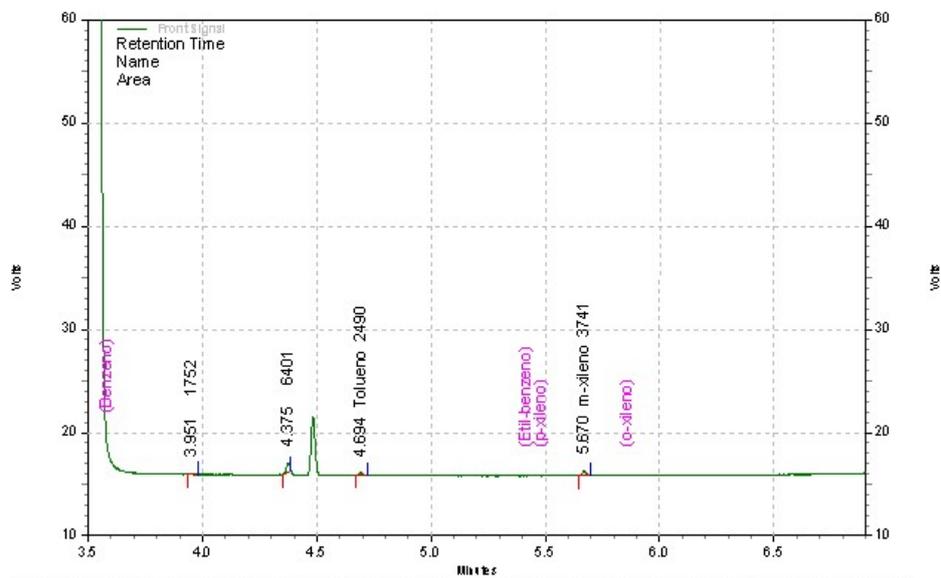


Figura 35 - Análise cromatográfica de BTEX em branco da câmara (cartucho de XAD-2).

10.1.2.

“Print screen” - planilhas de validação para determinação quantitativa dos BTEX por CG-DIC do Instituto de Química da UFRJ

FORMULÁRIO DE ENTRADA DOS DADOS					
CURVAS ANALÍTICAS E DEMAIS CONTROLES					
PRIMEIRO DIA DE VALIDAÇÃO			SEGUNDO DIA DE VALIDAÇÃO		
CURVA ANALÍTICA			CURVA ANALÍTICA		
Concentração	Área analito	Área PI	Concentração	Área analito	Área PI
1,00	14101,7	1,0	1,00	13601,3	1,0
1,00	14075,3	1,0	1,00	12422,3	1,0
1,00	13811,0	1,0	1,00	13530,0	1,0
20,00	142609,3	1,0	20,00	151052,0	1,0
20,00	141027,0	1,0	20,00	152185,0	1,0
20,00	147056,7	1,0	20,00	154651,0	1,0
30,00	376795,0	1,0	30,00	351923,0	1,0
30,00	376101,3	1,0	30,00	384316,7	1,0
30,00	398539,0	1,0	30,00	388884,7	1,0
50,00	655842,3	1,0	50,00	716551,7	1,0
50,00	685192,3	1,0	50,00	696857,3	1,0
50,00	662685,3	1,0	50,00	686339,3	1,0
100,00	1353398,3	1,0	100,00	1476087,7	1,0
100,00	1440706,0	1,0	100,00	1477589,7	1,0
100,00	1458922,3	1,0	100,00	1451191,7	1,0
CONTROLES DE REPETITIVIDADE			CONTROLES DE PRECISÃO INTERMEDIÁRIA		
Concentração	Área analito	Área PI	Concentração	Área analito	Área PI
30,00	408810,0	1,0	30,00	354683,0	1,0
30,00	385037,0	1,0	30,00	346643,0	1,0
30,00	402290,0	1,0	30,00	349997,0	1,0
30,00	403350,0	1,0	30,00	354475,0	1,0
30,00	403464,0	1,0	30,00	353854,0	1,0
30,00	383933,0	1,0	30,00	355519,0	1,0
30,00	383674,0	1,0	30,00	351166,0	1,0
30,00	383750,0	1,0	30,00	356406,0	1,0
30,00	404690,0	1,0	30,00	352677,0	1,0
30,00	405284,0	1,0	30,00	354691,0	1,0
CONTROLES DE RECUPERAÇÃO (CASO HAJA MRC)					
Concentração	Área analito	Área PI	NÚMERO DE AMOSTRAS DE REFERÊNCIA DISPONÍVEIS:		
16,66	177181,0	1,0			
16,66	160597,0	1,0			
16,66	168100,3	1,0			

Figura 36 - Planilha de entrada de dados.

PADRÃO INTERNO (P.I.)				UNIDADES			
FORMULÁRIO DE BUSCA POR VALORES ABERRANTES							
PRIMEIRO DIA DE VALIDAÇÃO				SEGUNDO DIA DE VALIDAÇÃO			
CURVA ANALÍTICA				CURVA ANALÍTICA			
Média A/PI	Desvio padrão A/PI	G _u (G _u + 1,155)	Conclusão	Média A/PI	Desvio padrão A/PI	G _u (G _u + 1,155)	Conclusão
13996,0000	160,7548	0,657	OK	13184,5556	661,0667	0,630	OK
		0,494	OK			1,153	OK
		1,151	OK			0,523	OK
143564,3333	3126,2180	0,305	OK	152629,3333	1840,1832	0,857	OK
		0,812	OK			0,241	OK
		1,117	OK			1,099	OK
383811,7778	12758,8636	0,550	OK	375041,4444	20151,0176	1,147	OK
		0,604	OK			0,460	OK
		1,154	OK			0,687	OK
667906,6667	15355,8577	0,788	OK	700116,1111	15072,7335	1,090	OK
		1,126	OK			0,216	OK
		0,340	OK			0,874	OK
1417675,5556	56405,3365	1,140	OK	1488289,6667	14826,3348	0,526	OK
		0,408	OK			0,627	OK
		0,731	OK			1,153	OK
CONTROLES DE REPETITIVIDADE				CONTROLES DE REPETITIVIDADE			
Média A/PI	Desvio padrão A/PI	G _u (G _u + 2,290)	Conclusão	Média A/PI	Desvio padrão A/PI	G _u (G _u + 2,290)	Conclusão
398428,2000	10755,1633	1,151	OK	353011,1000	2970,9561	0,563	OK
		1,099	OK			2,143	OK
		0,545	OK			1,015	OK
		0,644	OK			0,493	OK
		0,654	OK			0,284	OK
		1,162	OK			0,844	OK
		1,186	OK			0,621	OK
		1,179	OK			1,143	OK
		0,768	OK			0,112	OK
		0,823	OK			0,565	OK

Figura 37 - Planilha de busca de valores aberrantes pelo teste de Grubs.

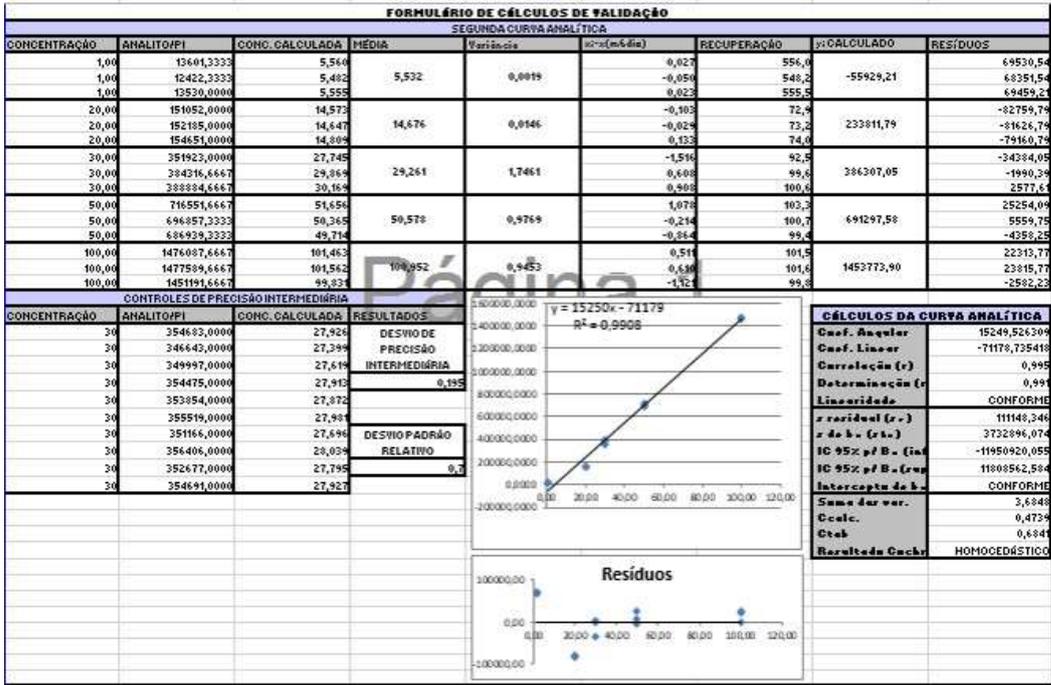


Figura 38 - Planilha de validação do benzeno.

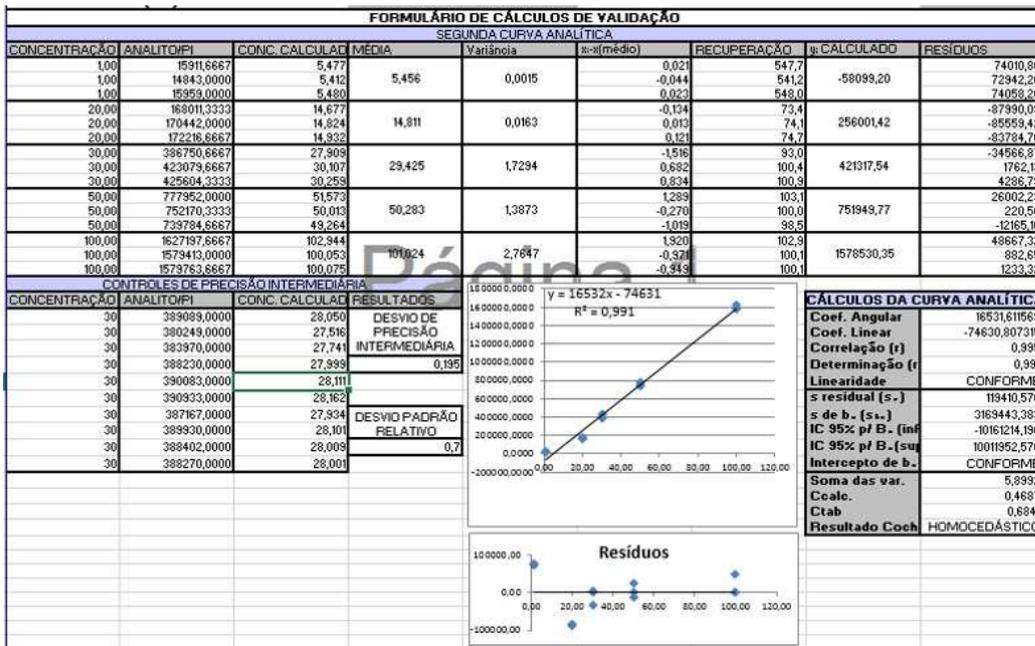


Figura 39 - Planilha de validação do tolueno.

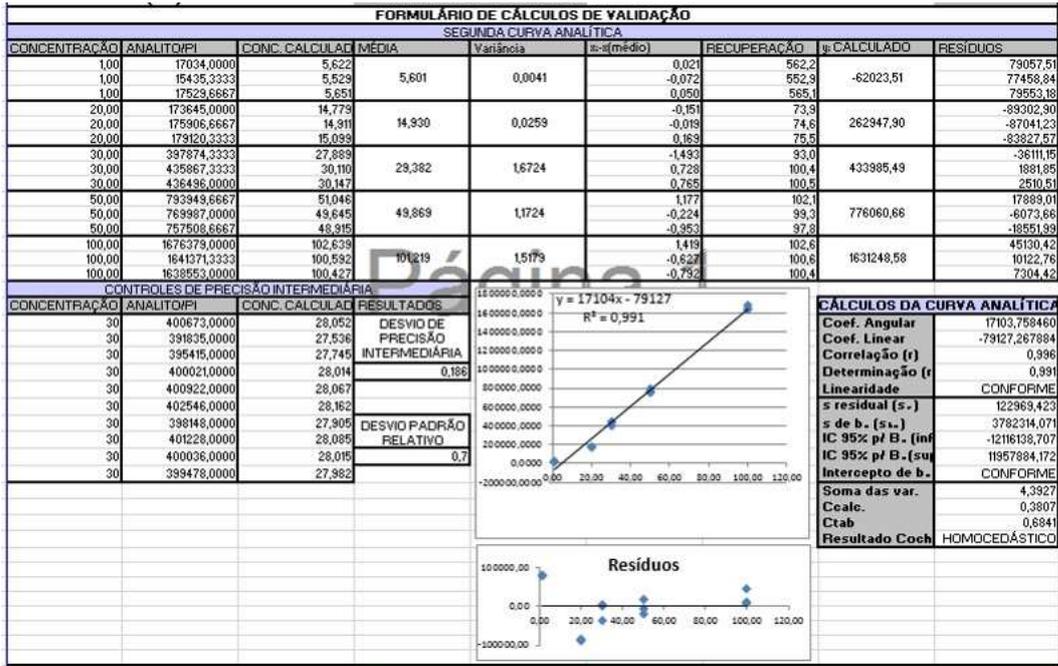


Figura 40 - Planilha de validação do etilbenzeno.

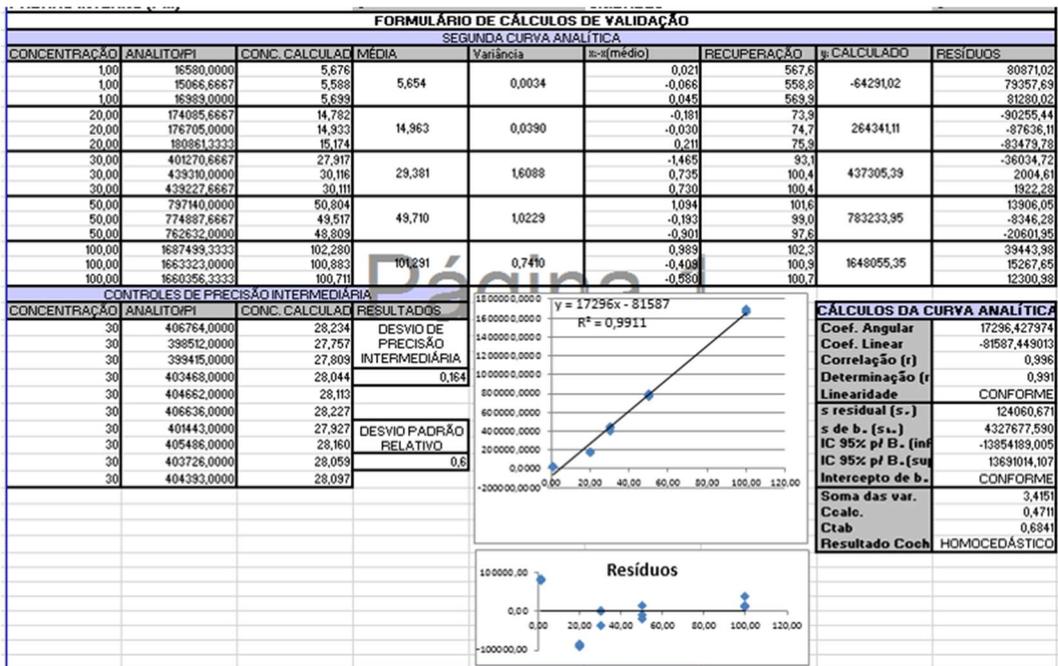


Figura 41 - Planilha de validação do o-xileno.

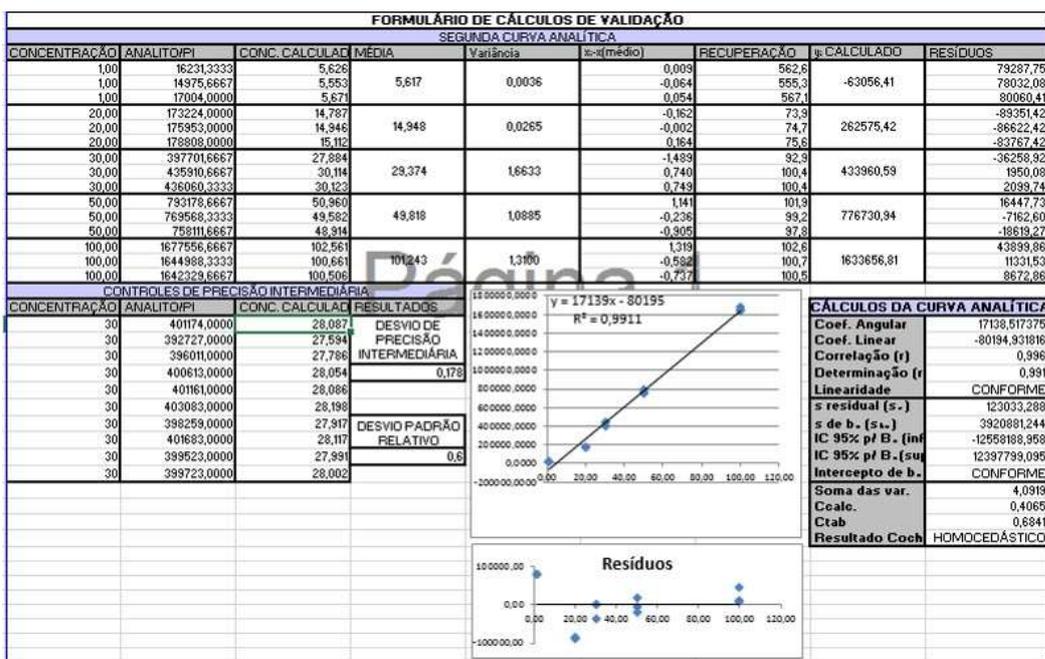


Figura 42 - Planilha de validação do m-xileno.

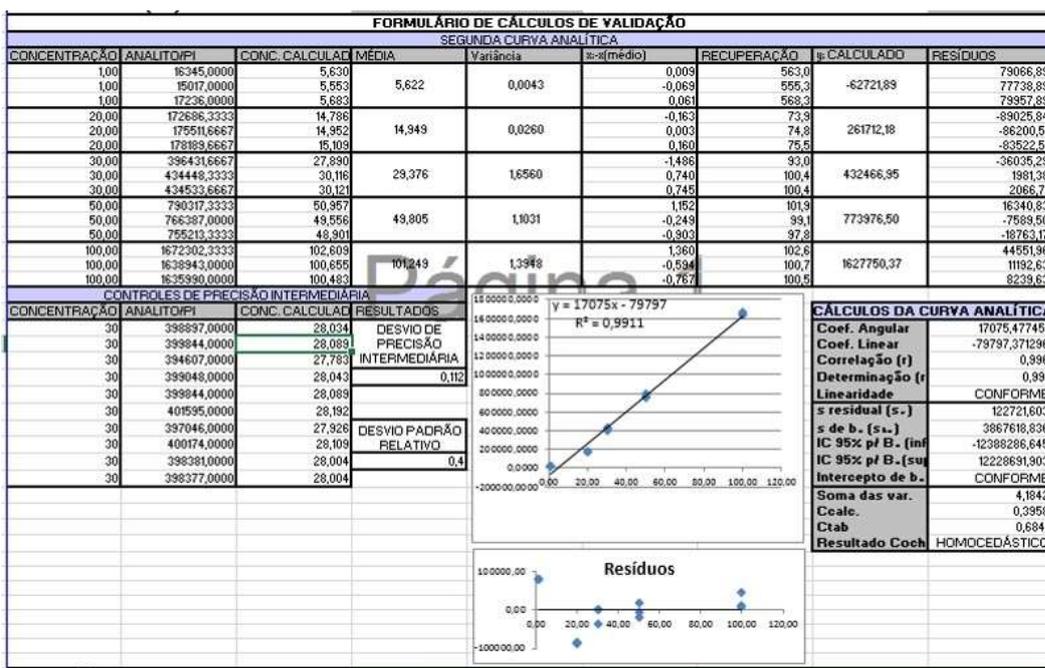


Figura 43 - Planilha de validação do p-xileno.

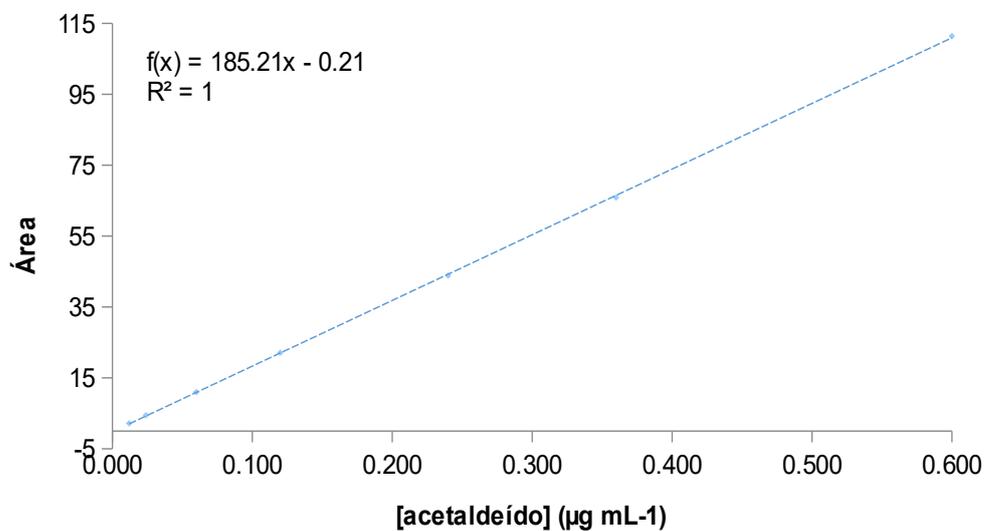
10.1.3.**Validação do método de determinação de aldeídos – gráficos de dispersão das curvas analíticas**

Figura 44 - Curva analítica de formaldeído com injeção de cada nível em triplicata.

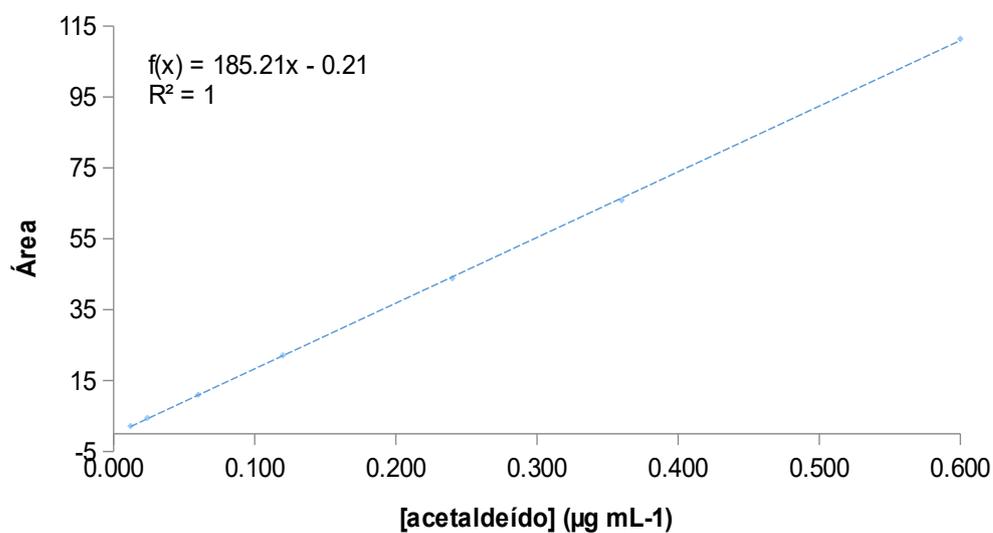


Figura 45 - Curva analítica de acetaldéido com injeção de cada nível em triplicata.

11 Anexo II

11.1. Tabelas suplementares

Tabela 30 - Planejamento de amostragem.

Programação da coleta			
Identificação	Tempo (Minutos)	Identificação	Tempo (Minutos)
Branco-1-Câmara	60	B5/60	60
Branco-2- Câmara	60	B5 – T1	30
Branco-3- Câmara	60	B5 – T1	30
Branco-1-Externo	60	B5 – T1	30
Branco-2- Externo	60	B100 – T1	30
Branco-3- Externo	60	B100 – T1	30
B100/15	15	B100 – T1	30
B100/15	15	B100 adt –T1	30
B100/15	15	B100 adt –T1	30
B100/30	30	B100 adt -T1	30
B100/30	30	B5 - T2	30
B100/30	30	B5 - T2	30
B100/60	60	B5 - T2	30
B100/60	60	B100 - T2	30
B100/60	60	B100 - T2	30
B100 adt/15	15	B100 - T2	30
B100 adt/15	15	B100 adt -T2	30
B100 adt/15	15	B100 adt -T2	30
B100 adt/30	30	B100 adt -T2	30
B100 adt/30	30	B5 - T3	30
B100 adt/30	30	B5 - T3	30
B100 adt/60	60	B5 - T3	30
B100 adt/60	60	B100 - T3	30
B100 adt/60	60	B100 - T3	30
B5/15	15	B100 - T3	30
B5/15	15	B100 adt -T3	30
B5/15	15	B100 adt -T3	30
B5/30	30	B100 adt -T3	30
B5/30	30	Etanol adt	30
B5/30	30	Etanol adt	30
B5/60	60	Etanol adt	30
B5/60	60	Etanol adt	30

Tabela 31 - Concentração do MP ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos filtros brancos (câmara, externo e controles).

Filtro	P2-P1 (g)	Concentração do MP ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Branco ext.	0,047323	38,3
	0,047347	
Branco ext.	0,046753	46,9
	0,046783	
Branco ext.	0,047640	72,2
	0,047683	
Branco caixa	0,049193	60,1
	0,049230	
Branco caixa	0,047830	49,2
	0,047860	
Branco caixa	0,047430	79,4
	0,047480	-
Branco/lote	0,010350	-
	0,010387	-
Branco/lote	0,010350	-
	0,010393	-

Tabela 32 - Análise de filtros brancos por ICP-MS (mg L⁻¹).

	Al (27)	Cr (53)	Mn (55)	Fe (57)	Ca (43)	K (39)	Na (23)	Mg (24)	Zn (66)	Cu (65)
Filtro 1	0,006	0,002	0,001	0,011	0,009	0,002	0,031	0,002	0,001	0,000
Filtro 2	0,007	0,001	0,001	0,007	0,014	0,000	0,031	0,002	0,002	0,000
Filtro 3	0,008	0,002	0,001	0,007	0,009	0,000	0,028	0,002	0,001	0,000
Filtro 4	0,007	0,002	0,001	0,011	0,008	0,001	0,033	0,002	0,001	0,000
Filtro 5	0,007	0,001	0,001	0,009	0,007	0,000	0,032	0,001	0,001	0,000
Filtro 6	0,007	0,002	0,001	0,011	0,008	0,001	0,031	0,002	0,001	0,000
Filtro 7	0,007	0,001	0,001	0,009	0,008	0,000	0,032	0,002	0,001	0,000
Filtro 8	0,006	0,002	0,001	0,011	0,009	0,002	0,031	0,002	0,001	0,000
Filtro 9	0,007	0,001	0,001	0,007	0,014	0,000	0,031	0,002	0,002	0,000
Filtro 10	0,008	0,002	0,001	0,007	0,007	0,000	0,028	0,002	0,001	0,000
Média	0,007	0,001	0,001	0,009	0,009	0,000	0,031	0,002	0,001	0,000
Desvio Padrão	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000

Tabela 33 - Análise de filtros brancos (câmara e externo) por ICP-MS (mg L⁻¹).

	Al	Cr	Mn	Fe	Ca	K	Na	Mg	Zn	Cu
	(27)	(53)	(55)	(57)	(43)	(39)	(23)	(24)	(66)	(65)
Branco câmara	3,5	0,4	0,1	0,0	3,1	0,0	1,7	0,6	0,0	0,5
Branco externo	10,2	0,4	0,2	0,6	32,0	2,3	4,3	3,8	0,5	0,5

Tabela 34 - Concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos metais majoritários originados das emissões dos biocombustíveis e da mistura binária (B5) associados ao MP.

Elemento:	Al	Cr	Mn	Fe	Ca	K	Na	Mg	Zn	Cu
Massa:	27	53	55	57	43	39	23	24	66	65
B100/15	14,3	0,0	0,7	144,0	63,0	91,0	136,7	10,3	8,0	2,7
B100/15	15,3	0,0	0,7	145,0	59,3	89,7	133,3	12,0	8,7	3,0
Média	14,8	0,0	0,7	144,5	61,2	90,3	135,0	11,2	8,3	2,8
DESP	0,7	0,0	0,0	0,7	2,6	0,9	2,4	1,2	0,5	0,2
B100/30	6,1	0,4	0,4	90,6	49,5	37,0	3,8	6,3	8,5	1,4
B100/30	8,5	0,2	0,3	114,8	48,3	43,0	4,5	10,2	11,7	1,7
Média	7,3	0,3	0,4	102,7	48,9	40,0	4,1	8,2	10,1	1,5
DESP	1,7	0,1	0,0	17,1	0,8	4,2	0,5	2,8	2,2	0,2
B100/60	3,6	0,0	0,2	93,3	17,9	36,2	31,7	4,6	3,8	0,8
B100/60	3,3	0,0	0,2	83,3	17,4	33,3	30,0	4,3	3,3	0,7
Média	3,5	0,0	0,2	88,3	17,7	34,7	30,8	4,4	3,5	0,7
DESP	0,2	0,0	0,0	7,1	0,4	2,1	1,2	0,2	0,3	0,1
B100-T1	8,0	0,2	0,3	143,2	48,3	43,0	4,5	10,2	10,8	1,7
B100-T1	16,3	0,1	0,3	63,5	53,6	39,3	10,7	10,3	24,3	1,3
Média	12,2	0,1	0,3	103,3	51,0	41,2	7,6	10,3	17,6	1,5
DESP	5,9	0,1	0,0	56,3	3,7	2,6	4,4	0,1	9,5	0,2
B100-T2	8,7	0,0	0,3	136,8	33,5	50,7	57,8	12,0	12,3	1,3
B100-T2	6,7	0,0	0,3	108,0	25,7	39,2	60,8	7,3	7,7	1,3
Média	7,7	0,0	0,3	122,4	29,6	44,9	59,3	9,7	10,0	1,3
DESP	1,4	0,0	0,0	20,4	5,5	8,1	2,1	3,3	3,3	0,0
B100-T3	7,7	0,0	0,2	67,5	57,5	27,5	60,0	7,0	8,5	1,2
B100-T3	6,3	0,0	0,3	218,2	18,2	62,5	22,7	14,5	15,2	1,7
Média	7,0	0,0	0,3	142,8	37,8	45,0	41,3	10,8	11,8	1,4
DESP	0,9	0,0	0,1	106,5	27,8	24,7	26,4	5,3	4,7	0,4
B100 adt/15	12,7	0,0	0,7	136,3	63,0	64,0	118,7	9,7	5,7	2,3
B100 adt/15	11,7	0,0	0,7	135,0	64,0	66,7	122,0	10,7	6,3	2,3
Média	12,2	0,0	0,7	135,7	63,5	65,3	120,3	10,2	6,0	2,3
DESP	0,7	0,0	0,0	0,9	0,7	1,9	2,4	0,7	0,5	0,0
B100 adt/30	4,5	0,0	0,3	133,2	31,3	67,0	57,7	6,5	6,0	1,3
B100 adt/30	4,8	0,0	0,3	131,5	31,2	66,7	57,3	6,0	5,5	1,3
Média	4,7	0,0	0,3	132,3	31,3	66,8	57,5	6,3	5,8	1,3
DESP	0,2	0,0	0,0	1,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4	0,0
B100 adt/60	5,3	0,4	0,3	129,3	60,6	45,5	3,7	8,6	11,4	1,0
B100 adt/60	4,9	0,4	0,3	129,0	59,8	46,3	3,4	8,4	11,1	0,8
Média	5,1	0,4	0,3	129,2	60,2	45,9	3,5	8,5	11,3	0,9
DESP	0,2	0,0	0,0	0,2	0,5	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2
B100 adt-T1	8,5	0,1	0,3	142,3	65,8	45,5	61,7	11,5	14,3	1,3

Tabela 34 - Continuação

Elemento:	Al	Cr	Mn	Fe	Ca	K	Na	Mg	Zn	Cu
Massa:	27	53	55	57	43	39	23	24	66	65
B100 adt-T1	8,0	0,0	0,3	105,8	79,5	39,7	83,2	8,7	12,8	1,3
Média	8,3	0,0	0,3	124,1	72,7	42,6	72,4	10,1	13,6	1,3
DESP	0,4	0,1	0,0	25,8	9,7	4,1	15,2	2,0	1,1	0,0
B100 adt -T2	18,0	0,0	0,7	295,8	24,7	127,0	61,2	13,2	11,8	1,7
B100 adt -T2	11,2	0,0	0,5	247,3	38,3	105,2	62,2	11,8	11,3	1,7
Média	14,6	0,0	0,6	271,6	31,5	116,1	61,7	12,5	11,6	1,7
DESP	4,8	0,0	0,1	34,3	9,7	15,4	0,7	0,9	0,4	0,0
B100 adt -T3	7,5	0,0	0,3	152,2	25,0	42,7	21,2	11,7	13,5	1,5
B100 adt -T3	6,3	0,0	0,3	95,5	68,5	31,7	20,0	8,3	14,7	1,3
Média	6,9	0,0	0,3	123,8	46,8	37,2	20,6	10,0	14,1	1,4
DESP	0,8	0,0	0,0	40,1	30,8	7,8	0,8	2,4	0,8	0,1
B5/15	15,3	0,1	0,3	0,0	746,6	51,9	30,3	17,8	70,9	3,8
B5/15	17,0	0,1	0,3	0,0	786,3	52,0	29,0	22,3	79,0	4,0
Média	16,2	0,1	0,3	0,0	766,4	51,9	29,7	20,1	75,0	3,9
DESP	1,2	0,0	0,0	0,0	28,1	0,1	0,9	3,2	5,7	0,2
B5/30	8,7	0,1	0,2	0,0	41,2	0,8	3,0	6,8	3,3	1,3
B5/30	7,2	0,0	0,2	0,0	29,3	0,7	3,7	9,2	5,2	1,7
Média	7,9	0,1	0,2	0,0	35,3	0,8	3,3	8,0	4,3	1,5
DESP	1,1	0,1	0,0	0,0	8,4	0,1	0,5	1,6	1,3	0,2
B5/30	2,4	0,5	0,1	0,0	46,0	3,5	2,1	6,5	6,3	1,0
B5/30	2,9	0,3	0,1	0,0	46,3	3,2	2,3	5,8	6,6	0,8
Média	2,7	0,4	0,1	0,0	46,2	3,3	2,2	6,1	6,4	0,9
DESP	0,4	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1
B5-T1	11,5	0,0	0,2	0,0	142,7	14,3	70,2	9,3	17,8	1,3
B5-T1	9,2	0,0	0,2	0,0	80,0	4,2	56,5	12,2	12,5	1,8
Média	10,3	0,0	0,2	0,0	111,3	9,3	63,3	10,8	15,2	1,6
DESP	1,6	0,0	0,0	0,0	44,3	7,2	9,7	2,0	3,8	0,4
B5-T2	4,3	0,0	0,1	0,0	26,9	3,1	54,7	7,9	9,9	1,3
B5-T2	6,0	0,0	0,2	0,0	16,2	0,0	61,0	6,7	3,8	1,2
Média	5,1	0,0	0,2	0,0	21,5	1,6	57,9	7,3	6,8	1,2
DESP	1,2	0,0	0,0	0,0	7,6	2,2	4,4	0,8	4,3	0,1
B5-T3	7,2	0,0	0,2	0,0	29,3	5,8	77,7	9,2	7,8	1,7
B5-T3	8,7	0,0	0,2	0,0	24,0	2,2	56,5	10,0	5,0	1,7
Média	7,9	0,0	0,2	0,0	26,7	4,0	67,1	9,6	6,4	1,7
DESP	1,1	0,0	0,0	0,0	3,8	2,6	15,0	0,6	2,0	0,0

Tabela 35 - Concentrações em mg L⁻¹ dos metais majoritários dos biocombustíveis e da mistura binária (B5).

Elemento	Al	Cr	Mn	Fe	Ca	K	Na	Mg	Zn	Cu
Massa/ Combustível	27	53	55	57	43	39	23	24	66	65
B100	0,064	0,004	0,001	0,198	0,053	0,064	0,015	0,004	0,018	0,018
B100 adt	0,024	0,002	0,001	0,176	0,042	0,053	0,017	0,003	0,010	0,013
B5	0,104	0,002	0,001	0,035	0,081	0,003	0,009	0,006	0,054	0,074

Tabela 36. Curva analítica de formaldeído: resposta de medições e medidas de dispersão.

Conc. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Média	DP	DPR (%)
0,012	3,0624	2,9655	3,0164	3,01	0,05	1,61
0,024	6,0548	6,0740	6,3244	6,15	0,15	2,45
0,060	15,5342	15,3718	14,9500	15,29	0,30	1,97
0,120	30,9693	30,5951	30,9371	30,83	0,21	0,67
0,240	60,6577	61,2337	61,3013	61,06	0,35	0,58
0,360	93,0672	89,6690	92,7120	91,82	1,87	2,03
0,600	157,0167	154,9057	154,1423	155,35	1,49	0,96

Tabela 37 - Curva analítica de acetaldeído: resposta de medições e medidas de dispersão.

Conc. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Média	DP	DPR (%)
0,012	2,2010	2,1112	2,1748	2,16	0,05	2,14
0,024	4,4358	4,3887	4,5254	4,45	0,07	1,56
0,060	11,1404	11,0474	10,7714	10,99	0,19	1,75
0,120	22,2163	21,9216	22,1560	22,10	0,16	0,70
0,240	43,5953	43,9561	43,9569	43,84	0,21	0,48
0,360	66,7901	64,3286	66,4898	65,87	1,34	2,04
0,600	112,6653	111,0505	110,4913	111,40	1,13	1,01

Tabela 38 - Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos hidrocarbonetos alifáticos na mistura binária (B5).

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
B5 -15	1174	946	1727	2071	2417	2820	2574	1825	1792	1454	836
B5 -15	1068	1222	1637	1912	2072	2456	2251	1749	1432	1283	916
Média	1121	1084	1682	1991	2244	2638	2413	1787	1612	1369	876
DP	53	138	45	79	172	182	161	38	180	86	40
B5 -30	1141	880	1189	1630	1947	2452	2238	1851	1958	1400	976
B5 -30	603	639	809	1016	1275	1552	1396	1221	1196	881	732
Média	872	760	999	1323	1611	2002	1817	1536	1577	1141	854
DP	269	120	190	307	336	450	421	315	381	260	122
B5 -60	322	404	562	689	796	1027	956	824	787	656	453
B5 -60	320	403	564	690	872	1104	989	888	857	654	514
Média	321	404	563	690	834	1065	973	856	822	655	484
DP	1	0	1	0	38	38	16	32	35	1	31
B5 - T1	423	689	937	1112	1475	1891	1875	1737	1437	1208	950
B5 - T1	522	769	1020	1270	1716	2144	2194	1980	1681	1367	1020
Média	473	729	978	1191	1596	2017	2034	1858	1559	1287	985
DP	50	40	41	79	120	126	159	121	122	80	35
B5 - T2	471	543	786	770	844	1015	821	735	632	514	535
B5 - T2	295	467	688	686	754	859	716	615	512	437	435
Média	383	505	737	728	799	937	769	675	572	475	485
DP	88	38	49	42	45	78	53	60	60	38	50
B5 - T3	297	426	640	695	664	737	609	532	424	393	304
B5 - T3	384	408	583	699	559	647	454	402	329	297	304
Média	340	417	611	697	612	692	532	467	376	345	304
DP	43	9	28	2	53	45	77	65	48	48	0

Tabela 39 - Concentrações dos brancos (filtros e cartuchos) em $\mu\text{g m}^{-3}$ para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Filtros	NAF	ACENAFTY	ACE	FLUOR	DBZTIOF	FEN	ANT	FLUORAN	PIR	Bz (a) ANT
Branco Câmara	0,000	0,001	0,003	<LD	0,001	0,005	0,001	0,002	0,002	<LD
Branco 77Filtro	0,011	0,000	0,001	<LD	0,003	0,009	0,001	0,001	0,002	<LD
Filtros	CRIS	Bz (b) FLUOR	Bz (k) FLUOR	Bz (e) PIR	Bz (a) PIR	Perileno	Indeno (123-cd) PIR	DBz (ah) ANT	Bz (ghi) PERIL	
Branco Câmara	<LD	<LD	<LD	0,000	<LD	ND	<LD	0,003	<LD	
Branco	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
Cartuchos	NAF	ACENAFTY	ACE	FLUOR	DBZTIOF	FEN	ANT	FLUORAN	PIR	Bz(a)ANT
Br 5-Ext	0,168	0,009	0,015	<LD	0,013	0,032	0,008	<LD	0,012	<LD
Br Câmara	0,147	0,011	0,000	<LD	0,013	0,032	0,008	<LD	0,013	<LD
Br Lote	0,009	0,000	0,000	<LD	0,001	0,002	0,001	0,000	0,001	<LD
Cartuchos	CRIS	Bz (b) FLUOR	Bz (k) FLUOR	Bz (e) PIR	Bz (a) PIR	Perileno	Indeno (123-cd) PIR	DBz (ah) ANT	Bz (ghi) PERIL	
Br 5- Ext	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD	

<LD: abaixo do limite de detecção

Tabela 40 - Teste t-Student comparando as médias dos poluentes MP, BTE e aldeídos entre B100 e B100 adt, considerando o tempo de funcionamento do motor em 15, 30 e 60 minutos e períodos de armazenamento T1, T2 e T3.

B100 x B100 adt									
Poluente	Combustível	Média	DP	Combustível	Média	DP	t calc	t tab	Situação
MP	B100/15	9104	1056	B100 adt/15	6309	1848	2,27	2,77	H0
	B100/30	3515	838	B100 adt/30	4256	729	1,05	3,18	H0
	B100/60	2945	27	B100 adt/60	4087	206	7,41	3,18	H1
	B100 -T1	4970	225	B100 adt - T1	4381	1052	0,94	2,77	H0
	B100 -T2	3068	360	B100 adt - T2	3574	515	0,45	2,44	H0
	B100 -T3	3104	410	B100 adt - T3	3544	23	1,85	2,77	H0
Benzeno	B100/15	1562	145	B100 adt/15	1128	395	1,78	2,77	H0
	B100/30	1684	139	B100 adt/30	1348	134	2,71	3,18	H0
	B100/60	1216	118	B100 adt/60	1074	214	1,00	2,77	H0
	B100 -T1	1056	52	B100 adt - T1	1046	95	0,10	2,77	H0
	B100 -T2	336	8	B100 adt - T2	416	40	2,25	2,77	H0
	B100 -T3	338	19	B100 adt - T3	324	12	0,73	2,77	H0
Tolueno	B100/15	228	15	B100 adt/15	261	167	0,37	3,18	H0
	B100/30	189	32	B100 adt/30	202	118	0,18	2,77	H0
	B100/60	458	181	B100 adt/60	621	83	1,42	2,77	H0
	B100 -T1	291	60	B100 adt - T1	233	17	1,06	2,77	H0
	B100 -T2	246	30	B100 adt - T2	292	64	0,75	2,77	H0
	B100 -T3	228	26	B100 adt - T3	225	9	0,10	2,77	H0
Etilbenzeno	B100/15	768	122	B100 adt/15	658	6	1,20	3,18	H0
	B100/30	886	103	B100 adt/30	576	132	2,77	3,18	H0

	B100/60	841	172	B100 adt/60	677	178	1,14	2,77	H0
	B100 -T1	684	19	B100 adt - T1	672	64	0,20	2,77	H0
	B100 -T2	198	14	B100 adt - T2	229	18	0,16	2,77	H0
	B100 -T3	197	18	B100 adt - T3	187	3	0,66	2,77	H0
Formaldeído	B100/30	20,4	1,3	B100 adt/30	14,0	4,9	1,79	4,30	H0
	B100/60	3,8	2,0	B100 adt/60	8,4	0,4	3,21	4,30	H0
	B100 -T1	30,1	9,1	B100 adt-T1	22,1	9,2	0,87	4,30	H0
	B100-T2	18,9	3,4	B100 adt - T2	15,1	0,1	1,57	4,30	H0
	B100 -T3	10,9	2,7	B100 adt - T3	13,5	3,1	1,08	2,77	H0
Acetaldeído	B100/30	18,0	2,6	B100 adt/30	17,2	0,8	0,46	4,30	H0
	B100/60	3,8	0,7	B100 adt/60	5,2	0,9	1,77	4,30	H0
	B100 -T1	23,4	4,7	B100 adt-T1	17,4	3,2	1,48	4,30	H0
	B100-T2	11,8	1,1	B100 adt - T2	13,9	0,6	2,39	4,30	H0
	B100 -T3	9,8	1,9	B100 adt - T3	11,9	1,7	0,55	2,77	H0

Tabela 41 - Teste t-Student comparando as médias dos poluentes MP, BTE e aldeídos entre B5 e B100, considerando o tempo de funcionamento do motor em 15, 30 e 60 minutos e períodos de armazenamento T1, T2 e T3.

B5 x B100									
Poluente	Combustível	Média	DP	Combustível	Média	DP	t calc	t tab	Situação
MP	B5/15	4252	278	B100 /15	9104	1056	5,43	3,18	H1
	B5/30	3237	511	B100 /30	3515	838	0,47	3,18	H0
	B5/60	2759	101	B100 /60	2945	27	2,41	3,18	H0
	B5 -T1	2467	258	B100 - T1	4970	225	12,67	2,77	H1
	B5 -T2	2143	385	B100 - T2	3069	360	3,50	2,44	H1
	B5 -T3	1785	344	B100 - T3	3104	410	4,26	2,77	H1
Benzeno	B5/15	1059	73	B100 /15	1562	145	5,36	2,77	H1
	B5/30	1193	349	B100 /30	1684	139	1,84	4,30	H0
	B5/60	493	6	B100 /60	1216	118	8,22	3,18	H1
	B5 -T1	1102	133	B100 - T1	1056	52	0,56	2,77	H0
	B5 -T2	408	123	B100 - T2	336	8	1,00	2,77	H0
	B5 -T3	403	37	B100 - T3	338	19	2,73	2,77	H0
Tolueno	B5/15	653	56	B100 /15	228	15	12,60	2,77	H1
	B5/30	724	258	B100 /30	204	28	2,82	4,30	H0
	B5/60	291	26	B100 /60	458	181	1,23	3,18	H0
	B5 -T1	676	58	B100 - T1	291	60	7,96	2,77	H1
	B5 -T2	293	88	B100 - T2	246	30	0,89	2,77	H0
	B5 -T3	275	3	B100 - T3	228	26	3,18	2,77	H1
Etilbenzeno	B5/15	63	6	B100 /15	768	122	9,97	2,77	H1
	B5/30	578	154	B100 /30	886	103	2,35	4,30	H0
	B5/60	253	28	B100 /60	841	172	4,50	3,18	H1

	B5 -T1	527	42	B100 - T1	684	19	5,90	2,77	H1
	B5 -T2	216	49	B100 - T2	198	14	0,60	2,77	H0
	B5 -T3	212	8	B100 - T3	197	18	1,22	2,77	H0
Formaldeído	B5/30	10,0	2,3	B100/30	20,4	1,3	5,59	4,30	H1
	B5/60	2,9	0,4	B100/60	3,8	2,0	0,85	3,18	H0
	B5 -T1	16,0	0,9	B100 -T1	30,1	9,1	2,17	4,30	H0
	B5-T2	10,6	0,3	B100-T2	18,9	3,4	3,37	4,30	H0
	B5 -T3	13,9	4,3	B100 -T3	10,9	2,7	1,01	2,77	H0
Acetaldeído	B5/30	15,5	3,3	B100/30	18,0	2,6	0,86	4,30	H0
	B5/60	7,1	2,0	B100/60	3,8	0,7	2,14	3,18	H0
	B5 -T1	20,2	0,3	B100 -T1	23,4	4,7	0,95	4,30	H0
	B5-T2	11,3	0,0	B100-T2	11,8	1,1	0,57	4,30	H0
	B5 -T3	17,6	4,2	B100 -T3	9,8	1,9	1,59	4,30	H0

Tabela 42 - Teste t-Student comparando as médias dos poluentes MP, BTE e aldeídos entre B5 e B100, considerando o tempo de funcionamento do motor em 15, 30 e 60 minutos e períodos de armazenamento T1, T2 e T3.

B5 x B100 adt									
Poluente	Combustível	Média	DP	Combustível	Média	DP	t calc	t tab	Situação
MP	B5/15	4752	278	B100 adt/15	6309	1848	1,12	3,18	H0
	B5/30	3237	511	B100 adt/30	4256	729	1,98	2,77	H0
	B5/60	2759	101	B100 adt/60	4087	206	10,03	2,77	H1
	B5 -T1	2467	258	B100 adt - T1	4381	1052	3,06	2,77	H1
	B5 -T2	2143	385	B100 adt - T2	3574	515	2,63	2,44	H1
	B5 -T3	1785	344	B100 adt - T3	3544	23	8,82	2,77	H1
Benzeno	B5/15	1059	73	B100 adt/15	1128	395	0,29	2,77	H0
	B5/30	1193	349	B100 adt/30	1348	134	0,74	3,18	H0
	B5/60	493	6	B100 adt/60	1074	214	3,64	3,18	H1
	B5 -T1	1102	133	B100 adt - T1	1046	95	0,60	2,77	H0
	B5 -T2	408	123	B100 adt - T2	416	40	0,10	2,77	H0
	B5 -T3	403	37	B100 adt - T3	324	12	3,55	2,77	H1
Tolueno	B5/15	653	56	B100 adt/15	261	167	4,02	3,18	H1
	B5/30	724	258	B100 adt/30	202	118	3,21	3,18	H1
	B5/60	291	26	B100 adt/60	621	83	5,22	3,18	H1
	B5 -T1	676	58	B100 adt - T1	233	17	12,65	2,77	H1
	B5 -T2	293	88	B100 adt - T2	292	64	0,02	2,77	H0
	B5 -T3	275	3	B100 adt - T3	225	9	9,20	2,77	H1
Etilbenzeno	B5/15	63	6	B100 adt/15	658	6	105	3,18	H1
	B5/30	578	154	B100 adt/30	576	132	0,01	3,18	H0
	B5/60	253	28	B100 adt/60	677	178	3,16	3,18	H0
	B5 -T1	527	42	B100 adt - T1	672	64	3,30	2,77	H1

	B5 -T2	216	49	B100 adt - T2	229	18	0,4	2,77	H0
	B5 -T3	212	8	B100 adt - T3	187	3	4,88	2,77	H1
Formaldeído	B5/30	10,0	2,3	B100 adt/30	14,0	4,9	1,02	4,30	H0
	B5/60	2,9	0,4	B100 adt/60	8,4	0,4	14,55	3,18	H1
	B5 -T1	16,0	0,9	B100 adt-T1	22,1	9,2	0,94	4,30	H0
	B5-T2	10,6	0,3	B100 adt - T2	15,1	0,1	22,56	4,30	H1
	B5 -T3	13,9	4,3	B100 adt - T3	13,5	3,1	0,13	2,77	H0
Acetaldeído	B5/30	15,5	3,3	B100 adt/30	17,2	0,8	0,69	4,30	H0
	B5/60	7,1	2,0	B100 adt/60	5,2	0,9	1,20	3,18	H0
	B5 -T1	20,2	0,3	B100 adt-T1	17,4	3,2	1,21	4,30	H0
	B5-T2	11,3	0,0	B100 adt - T2	13,9	0,6	6,24	12,70	H0
	B5 -T3	17,6	4,2	B100 adt - T3	11,9	1,7	2,15	3,18	H0