



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CARLOS ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**POLUENTES ATMOSFÉRICOS NAS FASES GASOSA E
PARTICULADA FINA (MP_{1,0} E MP_{2,5}) PROVENIENTES DA
COMBUSTÃO DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL**

Londrina
2018

CARLOS ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**POLUENTES ATMOSFÉRICOS NAS FASES GASOSA E
PARTICULADA FINA (MP_{1,0} E MP_{2,5}) PROVENIENTES DA
COMBUSTÃO DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL**

Tese apresentada ao Programa de
Doutorado em Química em Associação (UEL-
UEPG-UNICENTRO), como requisito à
obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Silva Júnior, Carlos Roberto da.

Poluentes atmosféricos nas fases gasosa e particulada fina (MP1,0 E MP2,5) provenientes da combustão de misturas biodiesel/diesel / Carlos Roberto da Silva Júnior. - Londrina, 2018.
115 f.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

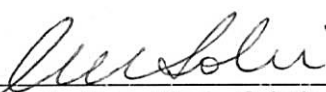
1. Biodiesel - Tese. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Tese. 3. Black carbon - Tese. 4. Emissões atmosféricas - Tese. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.


CARLOS ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**POLUENTES ATMOSFÉRICOS NAS FASES GASOSA E
PARTICULADA FINA (MP_{1,0} E MP_{2,5}) PROVENIENTES DA
COMBUSTÃO DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL**

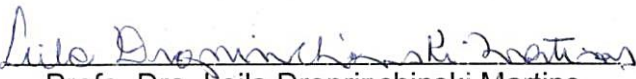
Tese apresentada ao Programa de Doutorado em
Química em Associação (UEL-UEPG-
UNICENTRO), como requisito à obtenção do
título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA


Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL


Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ


Profa. Dra. Leila Droprinichinski Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Londrina, 13 de dezembro de 2018.

**À Deus pelo Dom da Vida, a meus pais
Carlos e Nilce, à Diego Rodrigues, como
também a todos os meus familiares e
amigos.**

AGRADECIMENTO (S)

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cristina Solci pela constante orientação neste trabalho e também por sua amizade, paciência, compreensão e também por todo apoio dado não somente à realização do trabalho, mas também em momentos difíceis da minha vida.

Ao técnico Dr. Jurandir Pereira Pinto por toda colaboração, ajuda e amizade durante este período.

Ao INCT Energia & Ambiente, CNPq, Capes e Fundação Araucária pelo fomento financeiro.

Aos coordenadores: Prof. Dra. Luciana Rodrigues Cardoso Trigueiro, Prof. Me. Tiago Henrique dos Santos Garbim, Profa. Dra. Jaqueline Camisa, Prof. Me. Márcio Ronald Sella, Profa. Me. Maria Valeria Jacobucci Botelho Beleze com quem trabalhei na Universidade Pitágoras-Unopar e que sempre souberam compreender e me apoiar durante essa jornada.

Ao Prof. Diretor José Carlos Rogel da Universidade Pitágoras-Unopar, Unidade Piza pela compreensão durante a realização desse trabalho.

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais Carlos e Nilce por todo apoio e motivação sem os quais não realizaria nada em minha vida, e também a Diego Rodrigues pela parceria durante quase 5 anos de nossas vidas.

A toda equipe do LACA pela amizade e incentivo.

A todos os amigos e colegas pela força e companherismo durante mais esta jornada de nossas vidas.

Gostaria de agradecer também a todas as pessoas que contribuíram de uma forma ou de outra para conclusão deste trabalho.

Muito obrigado à todos!

“Como seres humanos, estamos suscetíveis a confundir o sem precedentes com o improvável. Em nossa experiência cotidiana, se algo nunca ocorreu antes, assumimos que não vai acontecer no futuro, mas as exceções podem nos matar e a mudança climática é uma dessas exceções”.

Al Gore

SILVA JÚNIOR, Carlos Roberto da. **Poluentes atmosféricos nas fases gasosa e particulada fina (MP_{2,5} e MP_{1,0}) provenientes da combustão de misturas biodiesel/diesel**. 2018. 115 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a variabilidade nas concentrações de poluentes atmosféricos nas fases gasosa (FG) e particulada (MP) em ambiente impactado por emissões provenientes da combustão de motores ciclo Diesel utilizando misturas biodiesel/diesel B7 e B8. Foram determinadas as concentrações de MP, de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e de *black carbon* (BC) na fração MP fina e de HPA e compostos carbonílicos (CC) na FG. Foram utilizadas as técnicas gravimétrica, de refletância e cromatografia a líquido para determinação dos analitos. A medida gravimétrica para MP fino mostrou que 83% da concentração em massa correspondeu à fração MP_{1,0} e que não houve alteração na massa do MP_{2,5} entre as campanhas B7 e B8. Os níveis de BC entre as campanhas permaneceram constantes e BC presente em MP_{1,0} representou 90% do MP. Na campanha B7 foram determinados 11 HPA no MP_{2,5} e MP_{1,0} com concentração média total de 7,2 e 10,7 ng m⁻³, respectivamente. Em B8, foram determinados 12 HPA no MP_{2,5} e MP_{1,0} com concentração média total de 17,8 e 16,3 ng m⁻³. Na fase gasosa, 5 HPA foram determinados em B7, com concentração média total de 287 ng m⁻³ e de 912 ng m⁻³ em B8. Foram determinados 10 CC em B7 e 9 em B8, sendo que as maiores concentrações foram de formaldeído (FA) e acetaldeído (AA). As concentrações apresentaram aumento do FA e AA de B7 para B8. Acroleína e acetona foram determinadas nas duas campanhas cujas concentrações aumentaram em 400% de B7 para B8. Foram calculadas as razões de diagnóstico para AA/FA cujos valores foram superiores a 1 caracterizando a contribuição da emissão direta dos CC deste processo de combustão. Comparação entre campanhas realizadas com o uso de misturas B3 para B8 mostraram redução de 30% na concentração de MP_{2,5}. Campanhas realizadas durante uso de B5 a B8 mostraram redução de 41 e 44% de BC no MP_{1,0} e MP_{2,5}, respectivamente. Em campanhas de B0 para B8, a soma de HPA na fase particulada reduziu em 98% no MP_{2,5} (de 763 para 17,0 ng m⁻³) enquanto que na fase gasosa, a concentração total de HPA diminuiu em B7 e aumentou em B8. Para os CC, comparação entre as campanhas B0 e B8 mostraram aumento de 240% na concentração de AA, enquanto houve redução de 37% de FA. Estes resultados são úteis como valores de referência (inventários de emissões) para estudos futuros e, principalmente, para uso em estratégias de controle das emissões veiculares, considerando o aumento de biodiesel em misturas com o óleo diesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Compostos carbonílicos. *Black carbon*. Emissões atmosféricas.

SILVA JÚNIOR, Carlos Roberto da. **Atmospheric pollutants in the gas and fine particulate phases (PM_{2.5} and PM_{1.0}) from the combustion of biodiesel/diesel blends.** 2018. 115 p.. Thesis (Ph.D in chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the variability in atmospheric pollutant concentrations in gas (GP) and particulate (PM) phases in an environment impacted by emissions from the combustion of diesel cycle engines, using B7 and B8 biodiesel/diesel blends. Concentrations of PM, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and black carbon (BC) in fine PM fraction and PAH and carbonyl compounds (CCs) in GP were determined. Gravimetric, reflectance and liquid chromatography techniques were used to determine the analytes. The gravimetric measurement for fine PM showed that 83% of the mass concentration was in PM_{1.0} fraction and that there was no change in the mass of PM_{2.5} between B7 and B8 campaigns. BC levels between campaigns remained constant and BC at PM_{1.0} represented 90% of fine PM. In the B7 campaign, 11 PAHs were determined in PM_{2.5} and PM_{1.0} with total mean concentration of 7.2 and 10.7 ng m⁻³, respectively. In B8, 12 PAHs were measured at PM_{2.5} and PM_{1.0} with a total mean concentration of 17.8 and 16.3 ng m⁻³, respectively. In gas phase, 5 PAHs were determined in B7 campaign with a total mean concentration of 287 ng m⁻³ and 912 ng m⁻³ in B8. Ten CCs in B7 and 9 in B8 were found and the highest concentrations determined were of formaldehyde (FA) and acetaldehyde (AA). Concentrations showed increased FA and AA from B7 to B8. Acrolein and acetone were determined in the two campaigns and results showed an increase in concentration by 400% from B7 to B8. AA/FA diagnostic ratios were calculated, and the values were higher than 1, characterizing the contribution of direct emission of CCs of this combustion process. Comparison between campaigns using mixtures B3 to B8 showed a reduction of 30% in PM_{2.5} concentration. Campaigns performed using B5 to B8 showed a reduction of 41% and 44% of BC in PM_{1.0} and PM_{2.5}, respectively. In campaigns B0 to B8, the sum of PAHs in the particulate phase reduced by 98% in PM_{2.5} (from 763 to 17.0 ng m⁻³), while in the gas phase, the total PAHs concentration decreased in B7 and increased in B8. For CCs, comparison between B0 and B8 campaigns showed a 240% increase in AA concentration and a 37% reduction in FA. These results are useful as reference values (emission inventories) for future studies and mainly for use in strategies to control vehicular emissions, considering the increase of biodiesel in blends with diesel oil.

Key words: Biodiesel. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Carbonyl Compounds. Black Carbon. Atmospheric emissions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Representação das áreas de depósito de material particulado (MP) no trato respiratório em função do diâmetro de partícula (Dp)	27
Figura 02 – Modo de interação da luz solar com partículas atmosféricas (BC) em suspensão	30
Figura 03 – Estrutura química e fórmula molecular dos 16 HPA encontrados no ambiente e considerados de monitoramento prioritário pelo EPA	32
Figura 04 – Estrutura química e fórmula molecular de 15 CC encontrados no ambiente e investigados neste trabalho	35
Figura 05 – Reação entre a 2,4-DNPH impregnada em cartuchos C18 e os CC presentes no ar atmosférico	36
Figura 06 – Terminal Central de Ônibus de Londrina. a) Vista lateral externa do terminal; b) Visão interna do Piso inferior do Terminal; c) Vista ao fundo do Terminal.	42
Figura 07 – Amostradores utilizados durante a campanha de amostragem no terminal de ônibus urbano de Londrina. a) Cartuchos impregnados com 2,4-DNPH utilizados na amostragem de CC gasoso; b) Cartuchos de seringa preenchidos com resina XAD4 para adsorção de HPA gasoso; c) Ciclone utilizado para amostragem de MP _{1,0} e MP _{2,5} ; d) Local de instalação dos equipamentos durante campanha	43
Figura 08 – Cartuchos amostradores contendo resina polimérica XAD-4 utilizados para reter HPA em fase gasosa.	44
Figura 09 – Sistema de amostragem para os compostos carbonílicos em fase gasosa	46
Figura 10 – Sistema de amostragem de MP fino contendo Ciclone URG e porta filtro de silicone	47
Figura 11 – Variação de a) temperatura; e b) umidade relativa do ar; na campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/10 a 03/11 de 2016	52

Figura 12 – Variação de a) temperatura; e b) umidade relativa do ar; na segunda campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/12 de 2016 a 17/01 de 2017	53
Figura 13 – Variação de a) temperatura; e b) umidade relativa do ar; na terceira campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/06 a 01/07 de 2017	54
Figura 14 – Concentração diária de material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) no Terminal Central de Ônibus de Londrina na primeira campanha de amostragem entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016 com utilização de B7	56
Figura 15 – Concentração diária de material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) no Terminal Central de Ônibus de Londrina na segunda campanha de amostragem entre os dias 19/12 de 2016 a 17/01 de 2017 com utilização de B7	58
Figura 16 – Concentração diária de material particulado fino (MP _{1,0} e MP _{2,5}) no Terminal Central de Ônibus de Londrina na terceira campanha de amostragem entre os dias 19/06 a 01/07 de 2017 com utilização de B8	59
Figura 17 – Comparação entre a concentração média de MP _{1,0} e MP _{2,5} e a contribuição relativa (em %) de MP _{1,0} em MP _{2,5} em função da mistura biodiesel/diesel utilizada.	61
Figura 18 – Concentração diária de <i>Black Carbon</i> (BC _{1,0} e BC _{2,5}) e razão BC _{1,0} /BC _{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina na primeira campanha de amostragem entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016 com utilização de B7	63
Figura 19 – Concentração diária de <i>Black Carbon</i> (BC _{1,0} e BC _{2,5}) e razão BC _{1,0} /BC _{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina na primeira campanha de amostragem entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016 com utilização de B7	64

Figura 20 – Concentração diária de <i>Black Carbon</i> (BC _{1,0} e BC _{2,5}) e razão BC _{1,0} /BC _{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina na terceira campanha de amostragem entre os dias 19/06 a 01/07 de 2017 com utilização de B8	65
Figura 21 – Taxa BC _{2,5} /PM _{2,5} e BC _{1,0} /PM _{1,0} para misturas biodiesel/diesel (B5, B6, B7 e B8) coletadas no Terminal Central de Ônibus de Londrina	66
Figura 22 – Correlação entre as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de BC _{1,0} e MP _{1,0} e entre BC _{2,5} e MP _{2,5} no Terminal Central de ônibus de Londrina com as misturas B5, B6, B7 e B8 entre os anos de 2014 e 2017	68
Figura 23 – Separação cromatográfica da solução padrão (500 ng mL ⁻¹) contendo 16 HPA obtidos pela técnica cromatográfica empregada na quantificação dos compostos nas fases gasosa e particulada. a) Cromatograma obtido pelo detector de fluorescência (DF); b) Cromatograma obtido pelo detector espectrofotométrico em 224nm (DAD)	70
Figura 24 – Concentração de HPA no MP fino amostrado entre 19 de outubro e 03 de novembro de 2016 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B7. a) MP _{1,0} ; b) MP _{2,5}	75
Figura 25 – Concentrações diárias de HPA em fase gasosa determinadas no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/10 e 03/11 de 2016 com B7	76
Figura 26 – Concentração total de HPA nas fases gasosa, MP _{1,0} e MP _{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/10 e 03/11 com B7	77
Figura 27 – Concentração diária de HPA no MP amostrado entre 19 de dezembro de 2016 e 17 de janeiro de 2017 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B7. a) MP _{1,0} ; b) MP _{2,5}	79
Figura 28 – Concentração total de HPA em MP _{1,0} e MP _{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/12 de 2016 e 17/01 de 2017 com B7	80

Figura 29 – Concentração diária de HPA no MP entre 19/06 e 01/07 de 2017 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B8. a) MP _{1,0} ; b) MP _{2,5}	82
Figura 30 – Concentrações diárias de HPA na fases gasosa no Terminal Central de Ônibus de Londrina em função da utilização da mistura biodiesel/diesel B8 entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017	84
Figura 31 – Concentração total de HPA nas fases gasosa e particulada MP _{1,0} e MP _{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/06 e 01/07 com misturas biodiesel/diesel B8	85
Figura 32 – Variação da concentração de HPA em MP _{1,0} em função da adição de biodiesel ao óleo diesel no Terminal Central de Ônibus de Londrina.	87
Figura 33 – Variação da concentração de HPA em MP _{2,5} em função da adição de biodiesel ao óleo diesel no Terminal Central de Ônibus de Londrina	88
Figura 34 – Concentração média de fenantreno na fase gasosa (FEN _G) nas campanhas B0 a B8 e no MP fino (FEN _{2,5}) nas campanhas B0, B7 e B8 realizadas no terminal de ônibus urbano em Londrina, Paraná.....	92
Figura 35 – Separação cromatográfica da solução padrão (200 ng mL ⁻¹) contendo 15 CC obtidas pela técnica cromatográfica empregada na quantificação dos compostos de interesse em fase gasosa. Cromatograma obtido pela detecção na região do UV-VIS em 365 nm	94
Figura 36 – Concentração diária de formadeído e acetaldeído e razão AA/FA no Terminal Central de Ônibus de Londrina com utilização de B7 entre 19/10 e 03/11 de 2016	97
Figura 37 – Concentração diária de formadeído e acetaldeído e razão AA/FA no Terminal Central de Ônibus de Londrina com utilização de B8 entre 19/06 e 01/07 de 2017	98
Figura 38 – Concentrações diárias de benzaldeído, isopentanal, pentanal, <i>m</i> -tolualdeído, <i>p</i> -tolualdeído, hexanal e acetona com acroleína no Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/10 a 03/11 de 2016 com B7	100

Figura 39 – Concentrações diárias de propanal, benzaldeído, isopentanal, <i>m</i> -tolualdeído, hexanal e acetona com acroleína no Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/06 a 01/07 de 2017 com B8	101
Figura 40 – Concentração diária total dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/10 e 03/11 com a utilização da mistura B7.	104
Figura 41 – Concentração diária total dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/06 e 01/07 com a utilização da mistura B8	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Especificação de misturas biodiesel/diesel (B3 a B5; B6 a B30) e biodiesel puro (B100) comercializada no Brasil a partir de 2008	26
Tabela 02 – Intervalo de concentração, média \pm desvio padrão (%) ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ e razão $\text{MP}_{1,0}/\text{MP}_{2,5}$ das amostras obtidas no interior do terminal de ônibus utilizando misturas biodiesel/diesel (B7 e B8)	55
Tabela 03 – Intervalo de concentração, média \pm desvio padrão (%) ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{BC}_{1,0}$ e $\text{BC}_{2,5}$ e razão $\text{BC}_{1,0}/\text{BC}_{2,5}$ em função da mistura biodiesel/diesel utilizada (B7 e B8)	62
Tabela 04 – Parâmetros analíticos (equação da reta e coeficiente de determinação) para a determinação de HPA através da técnica cromatográfica (CLAE/DAD/DF)	71
Tabela 05 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos pelo método cromatográfico para os HPA determinados em fase gasosa e particulada pela técnica CLAE/DAD/DF.	72
Tabela 06 – Porcentagem de recuperação de HPA obtida por teste em cartucho XAD-4 e filtros de membrana determinados nas mesmas condições de extração e análise cromatográfica (CLAE/DAD/DF) das amostras.....	73
Tabela 07 – Intervalo de concentração e média ($\bar{X} \pm \sigma_n$) para os HPA determinados entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B8.....	81
Tabela 08 – Concentração ($\bar{X} \pm \sigma_n$) de HPA em fase gasosa no Terminal Central de Ônibus de Londrina em função do combustível utilizado na frota em uso (B0, B7 e B8).....	86
Tabela 09 – Intervalo de concentração e média de FEN nas fases gasosa e no $\text{MP}_{2,5}$ nos anos de 2002, 2004, 2014, 2015, 2016 e 2017 no ar interior do terminal de ônibus em Londrina, Paraná em função da composição das misturas biodiesel/diesel (B0, B5, B7 e B8).....	90

Tabela 10 – Parâmetros analíticos (equação da reta e coeficiente de determinação) para a determinação de CC através da técnica cromatográfica (CLAE/DAD).	95
Tabela 11 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os CC empregando a técnica cromatográfica (CLAE/DAD).....	96
Tabela 12 – Intervalo de concentração e concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina com a utilização das misturas B7 e B8	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído
ACE	Acenaftileno
ACF	Acenafteno
ACN	Acetonitrila
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANT	Antraceno
B0	Diesel puro
B2	Mistura biodiesel/diesel contendo 2% de biodiesel e 98% de diesel
B3	Mistura biodiesel/diesel contendo 3% de biodiesel e 97% de diesel
B5	Mistura biodiesel/diesel contendo 5% de biodiesel e 95% de diesel
B6	Mistura biodiesel/diesel contendo 6% de biodiesel e 94% de diesel
B7	Mistura biodiesel/diesel contendo 7% de biodiesel e 93% de diesel
B8	Mistura biodiesel/diesel contendo 8% de biodiesel e 92% de diesel
B10	Mistura biodiesel/diesel contendo 10% de biodiesel e 90% de diesel
B15	Mistura biodiesel/diesel contendo 15% de biodiesel e 85% de diesel
B20	Mistura biodiesel/diesel contendo 20% de biodiesel e 80% de diesel
B30	Mistura biodiesel/diesel contendo 30% de biodiesel e 70% de diesel
B50	Mistura biodiesel/diesel contendo 50% de biodiesel e 50% de diesel
B75	Mistura biodiesel/diesel contendo 75% de biodiesel e 25% de diesel
B100	Biodiesel puro
B/D	Biodiesel/diesel
BAA	Benzo(a)antraceno
BAP	Benzo(a)pireno
BBF	Benzo(b)fluoranteno
BC	<i>Black carbon</i>
BGP	Benzo(g,h,i)perileno
BKF	Benzo(k)fluoranteno
CC	Compostos carbonílicos.
CG-EM	Cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massas
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética

CMTU	Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização (Londrina)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRI	Criseno
DAD	Detector de arranjo de fotodiodos
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
DF	Detector de fluorescência
Dp	Diâmetro aerodinâmico
FA	Formaldeído
FEN _{2,5}	Fenantreno em material particulado fino
FEN	Fenantreno
FEN _G	Fenantreno em fase gasosa
FLU	Fluoreno
FOR	Fluoranteno
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> (Agência Internacional de Pesquisa Sobre o Câncer, França).
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IND	Indeno(1,2,3-cd)pireno
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MP	Material particulado.
MP ₁₀	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm
MP _{1,0}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 1 µm
NAF	Naftaleno
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i> (Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional, EUA).
p. ex.	por exemplo
PAN	Nitrato de peroxiacetila
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMOT	Programa de Controle do Ar por Motociclos e Veículos Similares
PRONAR	Programa de Controle de Qualidade do Ar
PUF	Espuma de poliuretano

PTS	Partículas totais em suspensão
PIR	Pireno
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial de Saúde, OMS).
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental, EUA).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	23
2.2	MISTURAS BIODIESEL/DIESEL.....	24
2.3	MATERIAL PARTICULADO E SUA DETERMINAÇÃO.....	26
2.4	<i>BLACK CARBON</i> E SUA DETERMINAÇÃO.....	29
2.5	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E SUA DETERMINAÇÃO	31
2.6	COMPOSTOS CARBONÍLICOS E SUA DETERMINAÇÃO.....	34
3	OBJETIVOS	39
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	40
4.1	DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	40
4.2	AMOSTRAGEM	44
4.2.1	Amostragem De HPA Em Fase Gasosa	44
4.2.2	Amostragem De Compostos Carbonílicos Na Fase Gasosa.....	45
4.2.3	Amostragem De Material Particulado Fino (MP _{1,0} e MP _{2,5})	47
4.3	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	48
4.4	DETERMINAÇÃO DE BC	48
4.5	DETERMINAÇÃO DE HPA NAS FASE GASOSA E FASE PARTICULADA	49
4.6	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.2	DADOS METEOROLÓGICOS	52
5.2	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA DE MP _{1,0} E MP _{2,5}	54
5.3	DETERMINAÇÃO DE <i>BLACK CARBON</i> (BC)	59
5.4	HPA EM FASE PARTICULADA (MP _{1,0} E MP _{2,5}) E EM FASE GASOSA	69
5.4.1	Determinação Dos HPA Por CLAE/DAD/DF	69
5.4.2	HPA Nas Fase Particulada Fina E Gasosa Na Primeira Campanha de Amostragem B7.....	74

5.4.3	HPA Na Fase Particulada Fina Na Segunda Campanha B7.....	77
5.4.4	HPA Na Fases Fases Gasosa E Particulada Fina Na Terceira Campanha De Amostragem B8.....	80
5.4.5	Fenantreno Como Marcador No Ar Ambiente Em Função Da Adição Do Biodiesel em Motores Ciclo Diesel.....	89
5.5	COMPOSTOS CARBONÍLICOS EM FASE GASOSA	93
6	CONCLUSÃO	107
	REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional aliado ao crescimento de atividades econômicas e industriais trazem sérios danos ambientais ao planeta, e especialmente na atmosfera vem sendo observado um aumento na quantidade de poluentes que causam a degradação ambiental e sérios danos a saúde humana. Entre as principais fontes de emissão de poluentes para o ar, temos os processos de combustão de compostos químicos derivados do petróleo, principalmente, do óleo diesel, que é o principal combustível utilizado em transportes terrestre de cargas e coletivo de passageiros no Brasil, entre outros (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Veículos com motores Ciclo Diesel são amplamente utilizados em ônibus, caminhões, máquinas de construção civil e geradores de energia devido à elevada eficiência, alta potência e economia de combustível. No entanto, eles são as principais fontes de poluentes que podem impactar o ambiente por distintas vias devido às características ótica, física, química e toxicológica (TSAI et al.; 2010). Muitas organizações como o Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health*) (NIOSH, 1988), Agência Internacional de Pesquisa Sobre o Câncer (IARC – *International Agency for Research on Cancer*, IARC), Organização Mundial de Saúde, OMS (*World Health Organization*, WHO) (IARC, 2012) e Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – *United States Environmental Protection Agency*) (USEPA, sem data) classificam as emissões do diesel como carcinogênica aos humanos.

Devido ao impacto ambiental que o uso de combustíveis fósseis gera e seu provável esgotamento futuro, a busca por fontes alternativas de produção de combustíveis tem crescido no mundo e, principalmente, no Brasil. Entre estas, o biodiesel tem ganhado grande destaque, pois substitui total ou parcialmente o óleo diesel fóssil em veículos automotores do Ciclo Diesel (LEITE; LEAL, 2007). Biodiesel é um combustível oxigenado, oriundo de óleos vegetais e gorduras animais obtido através da conversão de triglicerídeos a ésteres, via reação de transesterificação (GUARIEIRO et al., 2009).

Entre os vários compostos que são emitidos pela queima de combustíveis como óleo diesel e biodiesel, temos o material particulado (MP) grosso, fino e ultrafino, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (TAVARES JUNIOR et al., 2004; MARTINS et al., 2012), compostos carbonílicos (CC) (GROSJEAN et al.,

1996; GUARIEIRO et al., 2008), entre outros compostos poluentes que são produtos secundários da combustão e podem aumentar consideravelmente a toxicidade da emissão atmosférica (KUMAGAI et al., 2012; SHANG et al.; 2012).

Deste modo, é importante investigar o impacto causado pela adição do biodiesel ao diesel fóssil identificando os compostos químicos que são emitidos através dos processos de combustão de misturas biodiesel/diesel (B/D) em motores Ciclo Diesel, pois, de acordo com a OMS, nove em cada dez habitantes no planeta respiram ar contaminado e estima-se que sete milhões de pessoas morrem prematuramente a cada ano por causa dos efeitos da poluição do ar (WHO, 2016).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será apresentada uma breve revisão dos temas abordados neste trabalho, como a definição de poluição atmosférica, misturas biodiesel/diesel utilizadas e histórico de adição do biodiesel ao óleo diesel, definições de material particulado (MP), *black carbon* (BC), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e compostos carbonílicos (CC).

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera constitui o principal meio de transporte e depósito de compostos orgânicos e inorgânicos que são emitidos por fontes naturais e antrópicas (LOPES; DE ANDRADE, 1996). Assim, são necessárias avaliações da qualidade do ar em ambientes urbanos abertos e fechados para identificar e classificar compostos poluentes e para que medidas de controle de emissões sejam estabelecidas para o bem-estar da população e equilíbrio do ambiente.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA n.º 491 de 2018 define poluente atmosférico como “qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade”.

Assim, a definição de poluição atmosférica inclui atividades antrópicas e/ou naturais que levam a modificação da atmosfera. As origens naturais incluem o pó removido por ventos da superfície da Terra, incêndios florestais, erupções vulcânicas, substâncias químicas orgânicas voláteis liberadas por algumas plantas, decomposição de vegetais e aerossol proveniente do mar. A maioria das emissões de fontes naturais de poluição do ar é dispersada e, exceto pela erupção vulcânica e por alguns incêndios em florestas de grandes proporções, raramente atingem níveis nocivos (MILLER JÚNIOR, 2007).

Os poluentes atmosféricos provenientes de origem antrópica em áreas urbanas, em sua maioria, são decorrentes de processos de combustão de combustíveis fósseis em usinas termelétricas e indústrias consideradas como fontes

estacionárias, e em veículos automotores denominadas de fontes móveis. Os poluentes antrópicos podem atingir níveis nocivos, sobretudo em áreas urbanas onde há grande concentração de pessoas, carros e atividades industriais (VASCONCELLOS, et al.; 2003).

Os poluentes atmosféricos são classificados em duas categorias: poluentes primários, que são emitidos diretamente na atmosfera (p. ex. fuligem e monóxido de carbono); e os poluentes secundários que são originários de poluentes primários através de reações com outros poluentes ou com os componentes básicos do ar para formar novos compostos poluentes (MILLER JÚNIOR, 2007).

Conhecer e monitorar a emissão de poluentes antrópicos em área urbana é uma importante ferramenta da gestão ambiental e auxilia no estabelecimento de Políticas Públicas voltadas à Qualidade do Ar em centros urbanos.

No Brasil, desde 1986, foram implementadas leis e resoluções que tratam do monitoramento e controle da qualidade do ar, inclusive com a criação do Programa de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR), do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e do Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT).

2.2 MISTURAS BIODIESEL/DIESEL

O óleo diesel é um combustível líquido derivado do petróleo que é composto por hidrocarbonetos que apresentam cadeia contendo de 8 a 16 átomos de carbono, podendo apresentar em pequenas proporções, átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado em motores ciclo Diesel, principalmente em veículos de transporte de cargas e transporte coletivo de passageiros. De acordo com a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP n.º 50/2013, óleo diesel é definido como “combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, [...], destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel”.

Já o biodiesel é definido pela Resolução ANP n.º 30/2016 como um combustível que é composto de “alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de

origem vegetal ou animal”. O biodiesel pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel em motores do Ciclo Diesel.

Em 2005, foi instituída a obrigatoriedade da adição do biodiesel ao óleo diesel iniciando com o percentual de 2% (B2), implementada em 2008 pela Lei n.º 11.097 de 2005. A partir de 2008, o teor de biodiesel foi aumentado até atingir, em 2018, o percentual de 10% (B10). A Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) n.º 16 de outubro de 2018 dispõe sobre a evolução da adição biodiesel ao óleo diesel comercializado no Brasil. De acordo com a resolução, a partir de julho de 2019, o percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel deve passar para 11% (B11) e assim sucessivamente até alcançar o teor de 15% (B15), previsto para ocorrer em março de 2023.

A Tabela 01 apresenta as especificações da mistura biodiesel/diesel (B3 a B5; B6 a B30) e as especificações do biodiesel puro (B100) comercializado no Brasil a partir de 2008 de acordo com as Resoluções ANP n.º 15 de 2006; n.º 07 de 2008; n.º 45 de 2014 e; n.º 30 de 2016.

Tabela 01. Especificação de misturas biodiesel/diesel (B3 a B5; B6 a B30) e biodiesel puro (B100) comercializados no Brasil a partir de 2008.

Característica	Mistura biodiesel/diesel		Biodiesel	
	(B3 a B5)	(B6 a B30)	(B100)*	(B100)**
Densidade à 20 °C (kg m ⁻³)	820,0 – 880,0	817,8 – 865,0	850,0 – 900,0	850,0 – 900,0
Viscosidade à 40 °C (CST)	2,0 – 5,0	1,9 – 4,1	3,0 – 6,0	3,0 – 6,0
Água (mg kg ⁻¹)	---	200	500	200
Resíduo de Carbono (% m/m)	0,25	0,25	0,050	---
Índice de cetano	42	48	---	---
Enxofre (mg kg ⁻¹)	1.800	10	50	10
Corrosividade (cobre, 3 h à 50 °C)	1	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)	38	38	100	100
Glicerol total (% m/m)	---	---	0,25	0,25

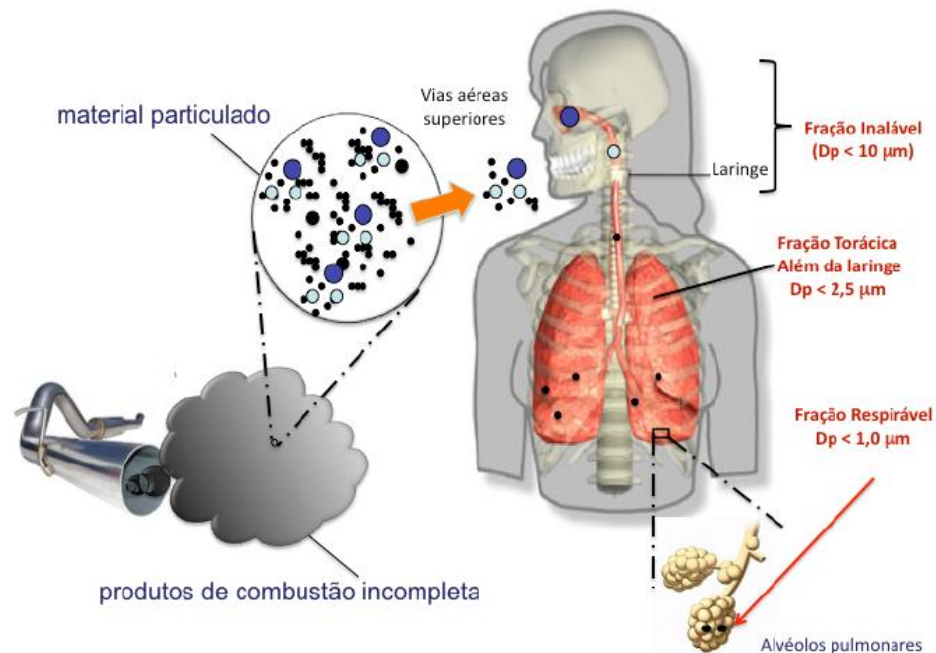
* De 2005 a 2014; ** De 2014 até os dias atuais.

Fonte: Adaptado de Resoluções ANP n.º 15/2006; n.º 07/2008, n.º 45/2014 e n.º 30/2016.

2.3 MATERIAL PARTICULADO E SUA DETERMINAÇÃO

A atmosfera terrestre consiste em uma mistura de gases, pequenas partículas sólidas e gotículas. Partículas sólidas e gotículas em suspensão no ar são denominadas de aerossol (HOBBS, 2000) ou material particulado (MP) (BAIRD, 2011). O MP é constituído por uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas que variam em tamanho, forma e origem. Os níveis ambientais de concentração em massa do MP são medidos em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g m}^{-3}$) e os atributos de tamanho são, geralmente, medidos em diâmetro aerodinâmico (D_p), em micrometros. As propriedades aerodinâmicas das partículas estão associadas à composição química, origem, transporte e remoção do ar, e à deposição no trato respiratório (WHO, 2000). A Figura 01 apresenta as regiões do trato respiratório onde as partículas com diferentes diâmetros aerodinâmicos podem se depositar.

Figura 01. Representação das áreas de depósito de material particulado (MP) no trato respiratório em função do diâmetro de partícula (D_p).



Fonte: (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

As partículas com diâmetro aerodinâmico menores que $10 \mu\text{m}$ são depositadas na laringe. Partículas com diâmetro aerodinâmico menor de $2,5 \mu\text{m}$ atingem a fração torácica, deste modo, causam maiores danos à saúde das pessoas. Já a fração menor que $1,0 \mu\text{m}$ de diâmetro aerodinâmico, chamada de fração respirável, alcança os alvéolos pulmonares, sendo extremamente mais nocivas a saúde das pessoas expostas a esse tipo de poluição.

As partículas encontradas no ar apresentam tamanho amplamente variável desde aproximadamente $0,005$ até $100 \mu\text{m}$ de diâmetro aerodinâmico, ou seja, do tamanho de apenas alguns átomos até a espessura do fio de cabelo humano (HEI PERSPECTIVES, 2002). O MP é classificado em grosso e fino de acordo com o diâmetro aerodinâmico ser maior ou menor que $2,5 \mu\text{m}$, respectivamente, já as partículas menores que $0,1 \mu\text{m}$ são chamadas de ultrafinas (BAIRD; CANN, 2011). A complexidade do material depende da origem das fontes de emissão, da diversidade das fontes antrópicas e naturais e das condições meteorológicas na região considerada em estudo.

Os efeitos do MP sobre a saúde humana têm um efeito maior que a poluição produzida por gases poluentes. Partículas grossas são menos preocupantes

para saúde humana que as partículas finas ou respiráveis, por várias razões, como exemplo, o tempo em que elas ficam suspensas no ar (por apresentar maior tamanho aerodinâmico), elas se sedimentam-se rapidamente; as partículas grossas são filtradas pelo nariz e pela garganta e geralmente não são transportadas até os pulmões, entre outros fatores (BAIRD; CANN, 2011).

O MP na atmosfera pode apresentar uma série de comportamentos, alguns de natureza física (difusão, coagulação, sorção, condensação e precipitação) e outros de natureza química. O MP é um local próprio para provocar reações químicas e fenômenos físicos na atmosfera. Em relação aos efeitos químicos do MP, eles dependem, principalmente, de sua natureza e podem ter propriedades ácido-básicas, oxirredutoras, entre outras (LENZI; FAVERO, 2014).

O MP pode ser avaliado através de monitor contínuo de partículas ou com sistemas coletores de grandes volumes (*hi-vol*) ou de baixos volumes (*low-vol*). Métodos contínuos de determinação de poluentes no ar utilizam equipamentos complexos e automáticos que, continuamente, estão analisando a concentração do poluente no ar ambiente sem a necessidade de acompanhamento ou de qualquer análise posterior. Os métodos de amostragem e análise posterior com a utilização de coletores são métodos manuais nos quais primeiramente é coletada uma amostra que separa ou retém do ar amostrado, o poluente desejado. Mais tarde, em uma segunda etapa, esta amostra é analisada em laboratório (FRONDIZI, 2008).

Monitores contínuos medem a concentração de MP no ar ambiente utilizando a metodologia de absorção da radiação beta ou de microbalança. Monitores de MP podem ser utilizados para medir partículas totais em suspensão (PTS), MP₁₀ e MP_{2,5} (parâmetros legislados, CONAMA n.º 491/2018), assim como MP_{1,0} (FRONDIZI, 2008).

A amostragem convencional do MP com a utilização de coletores *hi-vol* e *low-vol* é feita passando-se o aerossol em suspensão por um filtro e tomando a massa coletada no final. A representatividade da concentração obtida é garantida pela coleta à vazão constante. Baseando-se no mesmo princípio, existem outras formas de amostragem: pela utilização de um ciclone, a um fluxo definido é possível selecionar o diâmetro das partículas a serem coletadas (p. ex. MP₁₀, MP_{2,5} ou MP_{1,0}) (PIRACELLI, 2015; LEMOS, 2015; PINTO et al., 2014; SILVA JUNIOR, 2018); pela

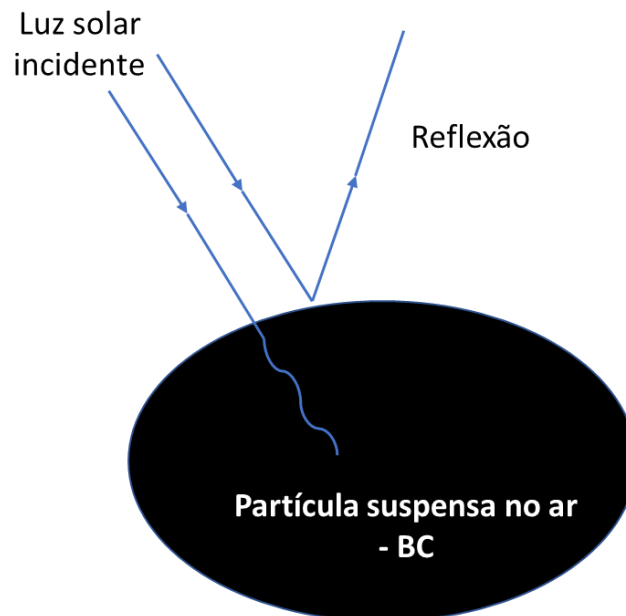
utilização de um impactador em cascata é possível discriminar as faixas de tamanho do MP de uma só vez, obtendo assim a caracterização do MP (MARTINS et al.; 2012).

2.4 *BLACK CARBON* E SUA DETERMINAÇÃO

Black Carbon (BC) é um termo que descreve uma variedade de tipos de partículas carbonáceas que são componentes importantes da atmosfera. BC podem causar impactos no clima pois interagem com a radiação solar. A emissão de BC de fontes de combustão pode modificar o clima inadvertidamente pelo aumento do número de pequenos cristais de água enquanto diminui a produção de chuva. BC são componentes carbonáceos do MP que são poluentes primários formados em processos de combustão que absorvem todos os comprimentos de onda da radiação solar presente na troposfera (LACK, et al.; 2014).

Partículas atmosféricas contendo BC podem absorver certos comprimentos de onda da luz. A energia associada à luz, uma vez absorvida é convertida rapidamente em calor que é compartilhado rapidamente com moléculas de ar circunvizinhas. Assim, a absorção da luz por partículas contendo BC leva ao aquecimento do ar imediatamente circunvizinho a essa. A Figura 02 apresenta o modo de interação da luz solar com partículas atmosféricas contendo BC em suspensão.

Figura 02. Modo de interação da luz solar com partículas atmosféricas (BC) em suspensão.



Fonte: Adaptado de (BAIRD, CANN, 2011).

O BC está associado principalmente ao MP fino e é um dos poluentes atmosféricos mais prejudiciais. Devido ao seu pequeno tamanho, ele pode permanecer no ar por muito tempo, além disso, BC presente nas partículas finas pode penetrar profundamente no sistema respiratório humano (FENG et al.; 2014).

Para determinação de BC por métodos com uso de coletores de MP, inicialmente é feita a coleta do MP em suspensão na atmosfera em um filtro que serve como suporte (matriz), por um determinado período. As técnicas que não utilizam filtros, conduzem o MP em suspensão por arraste à uma câmara de análise em sistemas de monitoramento contínuo. As técnicas que determinam BC através da análise de MP depositado sobre filtro podem apresentar erros, pois, o MP coletado pode conter compostos indesejados que alteram o resultado da medida, ou que interajam ou reajam com o analito. Até mesmo o tipo de interação MP com o filtro pode gerar artefatos positivos ou negativos no resultado (PIRACELLI, 2015; LACK et al., 2008).

As determinações de concentração de massa de BC geralmente são realizadas de forma indireta, as quais utilizam métodos ópticos (análise da capacidade de absorção, transmitância ou extinção de luz), termo-ópticos (análise da estabilidade térmica e da capacidade de absorção de luz) ou de incandescência por indução à

laser (análise da estabilidade térmica/química e da capacidade de absorção de luz) (PIRACELLI, 2015).

2.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E SUA DETERMINAÇÃO

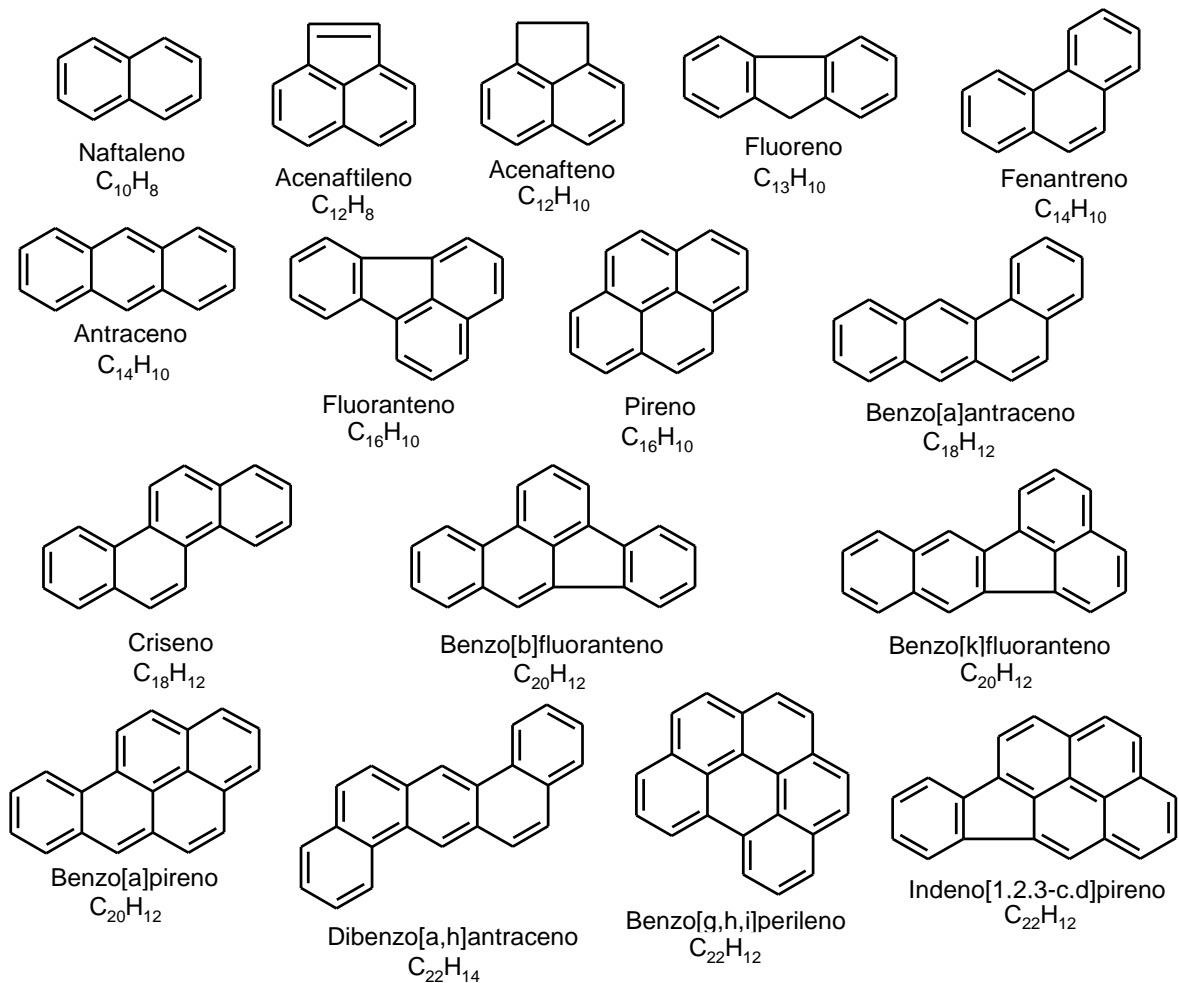
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) é uma classe de compostos orgânicos complexos que contém carbono e hidrogênio na forma de dois ou mais anéis benzênicos fundidos (RAVINDRA et al., 2008). A Figura 03 apresenta a estrutura dos 16 HPA considerados de monitoramento prioritário pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental, EUA) pelo seu caráter mutagênico, carcinogênico e genotóxico. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (PEREIRA NETTO et al., 2000). Os HPA são emitidos por diversas fontes de combustão e estão presentes na atmosfera em fase gasosa ou adsorvidos em MP (LOPES; DE ANDRADE, 1996). Na fase gasosa encontram-se os HPA de menor massa molar, chamados de HPA leves, formados de dois a quatro anéis benzênicos fundidos. Os HPA de maior massa molecular são formados por quatro ou mais anéis benzênicos e encontram-se predominantemente na fase particulada e são denominados de HPA pesados (ALAN et al.; 2013). Os efeitos dos HPA sobre a saúde humana estão diretamente associados ao mecanismo de contaminação, podendo estar relacionado a inalação de gases e do MP atmosférico que alcançam regiões definidas no sistema respiratório dependendo de seu diâmetro aerodinâmico (BUSCHINI et al.; 2001).

Uma das principais fontes de emissão antrópica de HPA em ar ambiente é através de processos de combustão de combustíveis fósseis. Deste modo, é de interesse investigar a potencialidade de emissões destes compostos, principalmente em ambientes que possam intervir na saúde da população (SILVA JÚNIOR, 2008).

Uma propriedade física importante dos HPA é a sua pressão de vapor, pois, ela determina a distribuição ambiental dos compostos entre ar, água, solo e entre as fases gasosa e MP. A grande variação nas faixas de pressão de vapor demonstra que, a 25°C, o naftaleno existe virtualmente (100%) na fase gasosa enquanto o benzo(a)pireno e outros HPA de 5 ou mais anéis estão predominantemente

adsorvidos em MP atmosférico. Os HPA de pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis) estão distribuídos em ambas as fases (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

Figura 03. Estrutura química e fórmula molecular dos 16 HPA encontrados no ambiente e considerados de monitoramento prioritário pelo EPA.



Fonte: Adaptado de: (LOPES; DE ANDRADE, 1996; BAIRD; CANN, 2011).

Os HPA podem ser determinados em fase gasosa ou adsorvidos em MP. A razão de distribuição gás-partícula é controlada pela pressão de vapor e pela concentração total de partículas em suspensão (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

Para determinação de HPA em MP, pode-se utilizar coletores para material particulado, como os impactadores em cascata que são especialmente úteis quando o objetivo é a coleta de HPA de acordo com o tamanho de partícula. Contudo, apresentam a desvantagem de exigir um maior tempo de amostragem devido à baixa velocidade do fluxo de ar. Nestes sistemas, o MP é desviado da direção do fluxo de

ar por forças inerciais e colidem com os obstáculos onde são coletados. Os impactadores em cascata têm pelo menos dois estágios constituídos de dispositivos mecânicos arranjados em série. O material particulado é depositado sobre um filtro inerte que é armazenado adequadamente até a hora da extração e análise (LOPES; DE ANDRADE, 1996). Além desse sistema, podem ser utilizados coletores do tipo ciclone que coletam o MP em diferentes frações (MP₁₀, MP_{2,5} e MP_{1,0}) (PIRACELLI, 2015).

O material particulado coletado sobre o filtro constitui o principal material ou amostra do ar ambiente utilizado na quantificação de HPA. O procedimento básico de fracionamento e pré-concentração envolve, em primeira etapa, a extração do material particulado com uso de solventes orgânicos em aparelhos como o soxhlet, ou a utilização de processo de extração por sonicação usando solventes como diclorometano ou acetonitrila, seguido de filtração ou concentração. O extrato é então analisado e a identificação dos componentes e quantificação é feita geralmente através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou por cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

Para amostragem de HPA em fase gasosa, os meios adsorventes mais empregados são a espuma de poliuretano (PUF) e resina XAD, ambas recomendadas pela USEPA. HPA podem ser coletados utilizando cartuchos de vidro recheados com resina XAD-4 e que operam com vazões de ar entre 1 e 2 L min⁻¹ (SABINO, 2015). Após amostragem, os cartuchos são submetidos a extração e análise pela técnica de CLAE ou CG-EM.

Existem diferentes modos de avaliar emissões atmosféricas. No caso de emissões de veículos, por exemplo, os estudos com motores de bancada são úteis para caracterizar as emissões de um veículo sob condições controladas e para avaliar a eficiência de motores e dos combustíveis utilizados, com a vantagem de obter-se boa repetibilidade dos resultados (LIN; LEE; HOU, 2006; HE et al., 2010; TSAI et al.; 2010). No entanto, eles não refletem o comportamento real do motor em uma situação normal de operação. Outra forma de avaliar emissões atmosféricas é realizar campanhas de amostragem diretamente dos motores, em estradas (ALAN, et al. 2013; DELGADO-SABORIT et al., 2013), túneis e outros ambientes abertos (VASCONCELLOS, et al. 2003) ou semiabertos (TAVARES JR et al., 2004; MARTINS,

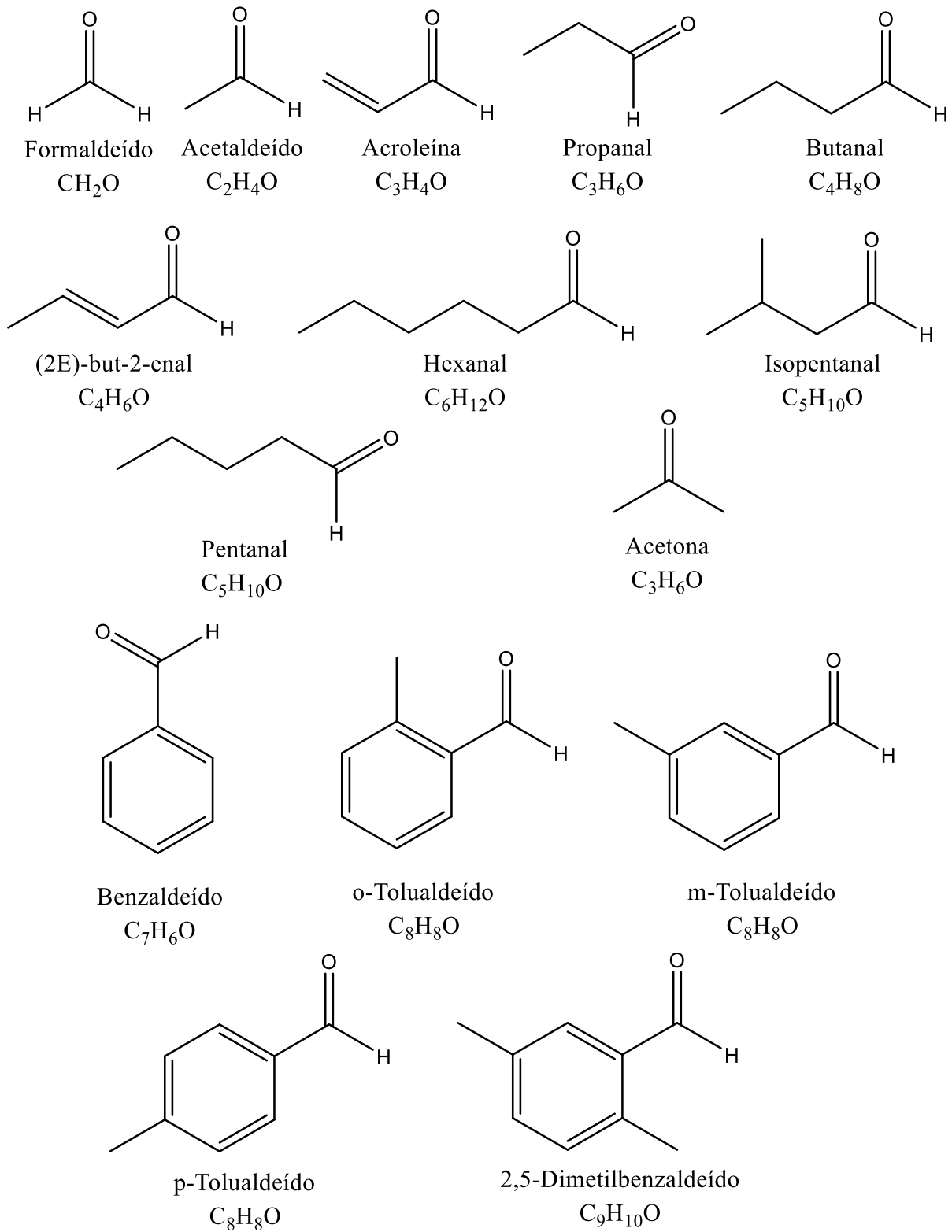
et al.; 2012). Estes testes podem fornecer informações reais das emissões veiculares, pois, são representativos das condições reais.

2.5 COMPOSTOS CARBONÍLICOS E SUA DETERMINAÇÃO

Compostos carbonílicos (CC), aldeídos e cetonas, são poluentes importantes na química atmosférica pois são produtos de oxidação fotoquímica de hidrocarbonetos e precursores de radicais livres como o ozônio e nitrato de peroxiacetila (PAN). Os compostos carbonílicos formaldeído (FA), acetaldeído (AA) e acroleína têm recebido atenção atualmente por serem irritantes aos olhos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Em desrespeito a sua importância, estes não são monitorados frequentemente por órgãos governamentais (GROSJEAN et al., 1996).

Essa classe de compostos poluentes é emitida para atmosfera por fontes primárias que incluem emissões da vegetação natural, plantas industriais, incineradores e automóveis, assim como fontes secundárias, que são as vias de foto-oxidação de metano, isopreno e, outros biogênicos e hidrocarbonetos antrópicos (DE ANDRADE et al., 1995). A Figura 04 apresenta a estrutura química e a fórmula molecular de 15 CC investigados neste trabalho.

Figura 04. Estrutura química e fórmula molecular de 15 CC encontrados no ambiente e investigados neste trabalho.

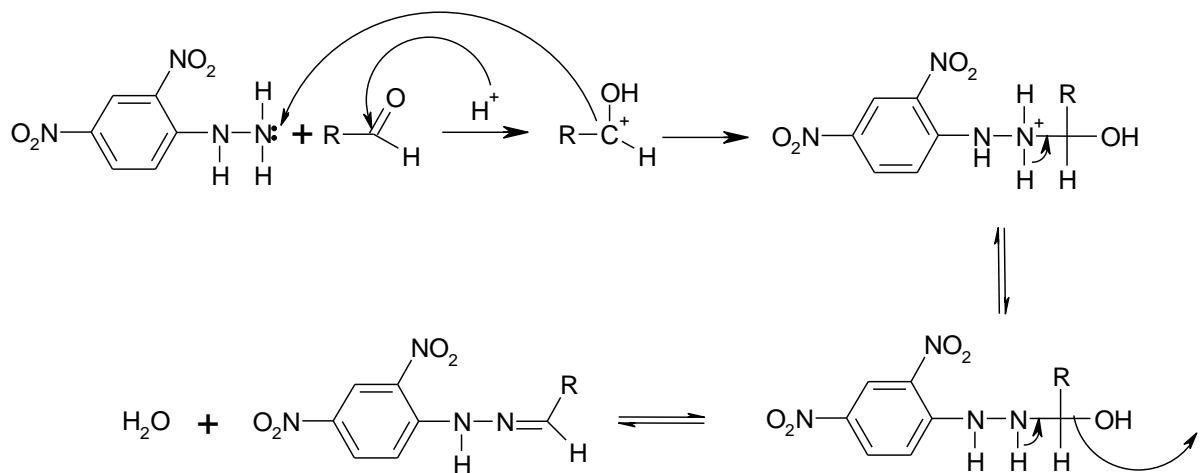


Fonte: o próprio autor.

Para determinação de CC, o método utilizado baseia-se na pré-concentração e derivatização dos CC em cartuchos contendo adsorventes sólidos (sílica funcionalizada, C₁₈), impregnada com o reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido. Estes compostos reagem com o reagente originando as carbonil-hidrazonas que são extraídas e separadas por CLAE e detecção por espectroscopia de absorção UV-Visível (PINTO; SOLCI, 2007). Este método já está descrito e bem estabelecido no meio científico, sendo considerado método padrão utilizado pelo EPA para determinação de formaldeído (OLIVA, 2006).

A concentração dos CC é dependente das condições climáticas (vento, umidade, radiação solar, temperatura, etc.). A radiação solar resulta em alto nível de atividade fotoquímica, como resultado, têm-se um aumento nos níveis de alguns CC (PINTO, 2002). A reação que ocorre entre a 2,4-DNPH e os CC nos cartuchos amostradores é apresentada na Figura 5.

Figura 05. Reação entre a 2,4-DNPH impregnada em cartuchos C18 e os CC presentes no ar atmosférico.



Fonte: Adaptado de (Pinto, 2002).

Os cartuchos C₁₈ oferecem alta seletividade e baixo limite de detecção em relação a outros dispositivos de coleta para CC, como filtros impregnados e frascos lavadores. Os cartuchos Sep-Pak[®] C₁₈ (Waters[®], EUA) oferecem excelente recuperação do analito e possuem vantagens quando comparados com outras técnicas de amostragem para análise de CC, pois, possibilitam longo período de amostragem, fácil extração da amostra, alta resolução em aplicação em CLAE e

excelente capacidade de quantificação em proporções abaixo de partes por bilhão (ppb) (PINTO, 2002).

Estudos realizados no Brasil, apresentam características relacionadas a processos de amostragem, extração e análise de CC. De Andrade et al. (1995) realizaram estudos de emissões de CC (formaldeído e acetaldeído) provenientes da queima de combustíveis em ar atmosférico e associados ao MP em terminal urbano de ônibus e túnel localizados na cidade de Salvador, Bahia. Os CC em fase gasosa foram coletados em cartuchos Sep-Pak C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH, já os CC associados ao MP foram coletados por amostradores *hi-vol*. As concentrações máximas obtidas para formaldeído e acetaldeído em fase gasosa foram de 109 e 167 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. As concentrações de formaldeído e acetaldeído associados ao MP foram respectivamente, 0,028 e 0,055 $\mu\text{g m}^{-3}$. Neste caso, observou-se que mesmo esta pequena concentração de CC em MP é muito maior que a estimada com base em um simples equilíbrio entre CC dissolvido no filme aquoso associado ao MP em relação a concentração de CC em fase gasosa e as respectivas constantes de Henry. Nesse período, toda a frota veicular de veículos de transporte de cargas pesadas e transporte de passageiros com motores ciclo Diesel foram abastecidos com diesel sem adição de biodiesel (B0).

Pinto e Solci (2007) investigaram os níveis de FA e AA no Terminal Central de Ônibus de Londrina, na área central do município e em área rural da cidade de Londrina, Paraná. Nas amostragens, utilizou-se cartuchos Sep-Pak[®] C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH. As concentrações médias obtidas para formaldeído e acetaldeído foram, respectivamente, 9,78 e 2,28 $\mu\text{g m}^{-3}$ no Terminal Central com frota veicular de ônibus abastecidos com diesel sem adição de biodiesel (B0).

Estudos de emissões de CC provenientes da combustão da mistura diesel/biodiesel também têm sido realizados. GUARIERO et al. (2008) investigou a emissão de CC provenientes da combustão de misturas biodiesel/diesel. A amostragem foi realizada utilizando cartuchos Sep-Pak[®] C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH. Nesse trabalho, foram analisados os compostos formaldeído, acetaldeído, acroleína, propanal e butanal decorrentes da combustão dos combustíveis B0, B2, B5, B10, B50 e B75 em dinamômetro. Observou-se neste estudo uma redução de 40%, em média, na emissão dos CC conforme variou a composição do combustível a partir do B2 para o B100, exceto para os CC formaldeído e acroleína. Os índices menores de CC foram encontrados quando se utilizou a mistura B50.

Corrêa e Arbilla (2007), utilizando cartuchos Sep-Pak[®] C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH, verificaram a emissão de sete CC, formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, butanal e benzaldeído decorrentes da combustão das misturas B2, B5, B10 e B20 em dinamômetro. Foram observados, neste estudo, redução na emissão de benzaldeído; para os demais compostos, ocorreu um aumento significativo (35% para o formaldeído, 15,8% para o acetaldeído, 22% para acroleína com acetona, 10% para propanal e 26% para o butanal) na emissão conforme se aumentou a porcentagem de adição de biodiesel no óleo diesel (B2 ao B20).

3 OBJETIVOS

O objeto geral deste trabalho foi investigar a variabilidade nas concentrações de poluentes atmosféricos (MP fino, BC, HPA e CC) em ambiente semifechado impactado por emissões provenientes da combustão de motores ciclo Diesel utilizando misturas biodiesel/diesel B7 e B8.

Os objetivos específicos compreenderam as amostragens e as determinações analíticas a saber:

- ✓ Amostrar o material particulado fino (MP_{1,0} e MP_{2,5}) com uso de coletores de baixa vazão;
- ✓ Determinar gravimetricamente a concentração do MP fino;
- ✓ Determinar a concentração do *Black Carbon* no MP fino através do método de reflectância;
- ✓ Determinar a concentração de HPA no MP fino por CLAE/DAD/DF;
- ✓ Amostrar os HPA na fase gasosa com uso de cartuchos recheados;
- ✓ Determinar a concentração de HPA na fase gasosa por CLAE/DAD/DF;
- ✓ Amostrar os CC com cartuchos recheados impregnados;
- ✓ Determinar a concentração dos CC na fase gasosa por CLAE/DAD;
- ✓ Calcular razões de diagnóstico para os compostos analisados;
- ✓ Comparar os resultados obtidos entre as campanhas de amostragem;
- ✓ Comparar os resultados obtidos nesse trabalho com outros trabalhos realizados no mesmo local com diferentes misturas biodiesel/diesel.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir, será apresentada a metodologia utilizada na realização deste trabalho, como: descrição do local de amostragem, procedimentos de amostragem de poluentes nas fases gasosa e particulada, extração dos poluentes das matrizes coletadas e análises laboratoriais.

4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

Londrina é o segundo município mais populoso do estado do Paraná e o quarto maior da região Sul do Brasil, com uma população estimada em 563.943 habitantes e densidade demográfica de 306,52 habitantes km⁻² (IBGE, 2018). Situado entre a Latitude 23°08'47" e 23°55'46" Sul e Longitude entre 50°52'23" e 51°19'11" Oeste de Greenwich, o Município de Londrina ocupa 1650,809 km², cerca de 1% da área total do Estado do Paraná. A altitude da área urbana central da cidade é de 608 m (na Catedral Metropolitana). O clima de Londrina é subtropical úmido, com chuvas em todas as estações, podendo ocorrer secas no período de inverno. A temperatura média anual em 2016 foi de 21,3°C. No município de Londrina no ano 2016, 371350 veículos automotores estavam licenciados, desse total, 2039 são ônibus sendo 419 veículos desses utilizados para transporte coletivo urbano na cidade. O tempo médio de uso desses veículos é de 5 anos (PERFIL DE LONDRINA, 2018).

As campanhas de amostragem foram realizadas no Terminal Central de Ônibus Urbano de Londrina, localizado na região central da cidade, por onde passam mais de 100000 pessoas em dias úteis. O terminal é formado por dois pisos, sendo o piso superior aberto com livre circulação de ar e o piso inferior caracterizado como um ambiente semifechado. O piso inferior possui altura de 7 metros, a face frontal e as laterais são parcialmente fechadas com paredes e grades metálicas e fechado ao fundo. A edificação é circundada por ruas nas laterais (ruas São Paulo e Prof. João Cândido) e uma avenida na parte frontal (Av. Arcebispo Dom Geraldo Fernandes). O local não possui equipamentos para circulação de ar. Os ônibus circulam em baixa velocidade e desligam os motores durante as paradas que ocorrem em tempo variável não ultrapassando 15 minutos. O fluxo dos veículos tem sentido único. O terminal permanece em funcionamento por 24 horas, com diminuição do

número de veículos durante a madrugada. A Figura 06 apresenta fotos do piso inferior do terminal mostrando a vista lateral externa, a vista geral interna e o fundo.

As amostragens foram realizadas em três períodos. A primeira campanha de amostragem foi realizada entre os dias 19 de outubro a 03 de novembro de 2016, a segunda campanha entre os dias 19 de dezembro de 2016 a 17 de janeiro de 2017 e a terceira campanha foi realizada entre os dias 19 de junho a 01 de julho de 2017. Todos os equipamentos de amostragem foram montados na sala da equipe de manutenção da Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização de Londrina (CMTU), por ser um local de acesso restrito e seguro. Na primeira campanha de amostragem, no dia 21 de outubro o sistema de acionamento das bombas de vácuo apresentou falha e, neste dia, a amostragem foi desconsiderada.

Os equipamentos foram montados nas janelas internas da sala voltadas a área de embarque e desembarque de passageiros a uma altura aproximada de 3 metros. A temperatura e a umidade do local foram acompanhadas com a utilização do Data Logger (HOBO, EUA). Segundo informação da CMTU, ocorrem quatro horários de maior fluxo de veículos em função das atividades de comércio e educacional, sendo os períodos de 6 às 9h, 11 às 14h, 17 às 20h e 21h30min às 23h. O terminal foi disponibilizado para as amostragens somente após às 10h. Os conjuntos amostradores operaram em período de 14 horas ininterruptas, iniciando-se às 10:00 e finalizando às 24:00. A Figura 07 apresenta os equipamentos coletores montados no local de amostragem (piso inferior do Terminal) e a visão geral do local onde foram instalados os amostradores.

Figura 06. Terminal Central de Ônibus de Londrina. a) Vista lateral externa do terminal; b) Visão interna do Piso inferior do Terminal; c) Vista ao fundo do Terminal.



Fonte: a) Disponível em: <<https://bit.ly/33dDnOz>>. b) Disponível em: <<https://bit.ly/31gpkG2>>. c) Disponível em: <<https://bit.ly/2YpQFJ0>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

Figura 07. Amostradores utilizados durante a campanha de amostragem no terminal de ônibus urbano de Londrina. a) Cartuchos impregnados com 2,4-DNPH utilizados na amostragem de CC gasoso; b) Cartuchos de seringa preenchidos com resina XAD4 para adsorção de HPA gasoso; c) Ciclone utilizado para amostragem de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$; d) Local de instalação dos equipamentos durante campanha.



Fonte: o próprio autor.

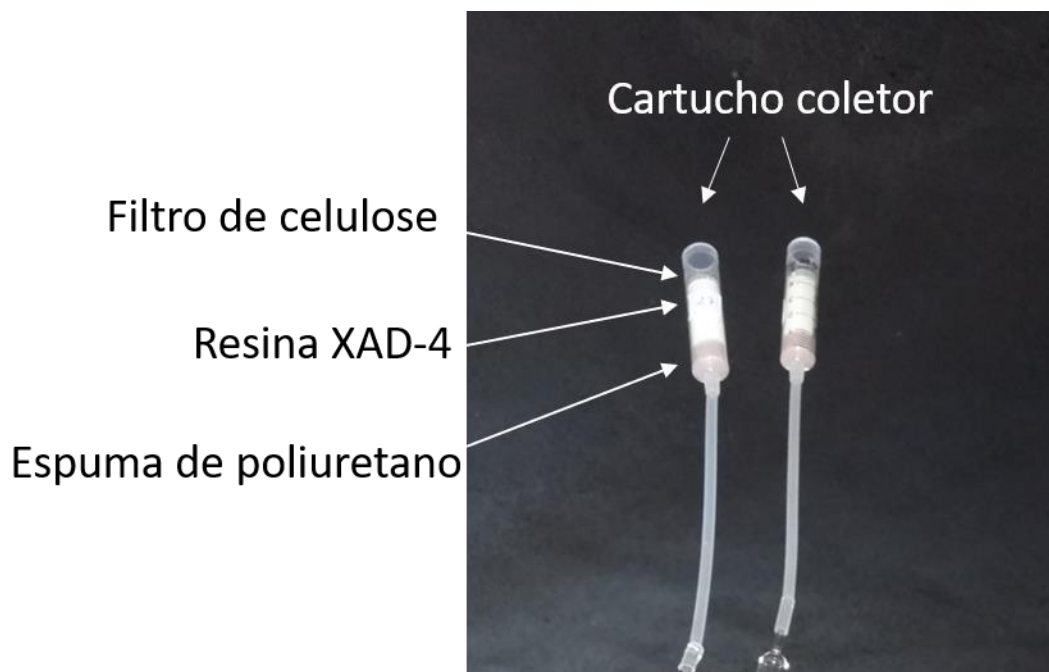
4.2 AMOSTRAGEM

As amostras de ar foram coletadas na fase gasosa e particulada com os amostradores específicos conectados à bombas de diafragma (Fanen, Brasil e KNF Neuberger, Alemanha) e com a vazão controlada por válvulas de agulha e orifícios críticos. A vazão em cada dispositivo de coleta foi conferida diariamente utilizando rotâmetros de esfera (Fisher & Porter, Alemanha). O transporte dos dispositivos/meio de coleta do laboratório até o local de amostragem e seu retorno ao laboratório foi feito em caixa térmica contendo gelo rígido.

4.2.1 Amostragem De HPA Em Fase Gasosa

Para amostragem de HPA foram empregados cartuchos recheados com $1,00 \pm 0,02$ g de adsorvente polimérico XAD-4 (Amberlite®, Alemanha) à vazão de 120 L h^{-1} a fim de reter os compostos em fase gasosa. A resina foi suportada sob espuma de poliuretano no lado voltado à bomba de vácuo e filtro de celulose voltado para o ambiente (Figura 08).

Figura 08. Cartuchos amostradores contendo resina polimérica XAD-4 utilizados para reter HPA em fase gasosa.



Fonte: o próprio autor.

A resina XAD-4 e a espuma de poliuretano utilizadas nas amostragens foram previamente tratadas com três porções de acetonitrila (ACN) grau cromatográfico (J.T Baker, EUA) e agitação ultrassônica (THORNTON®, T14U, Brasil) durante 30 minutos. Após agitação, um extrato de ACN foi analisado por CLAE para verificar os níveis de contaminação. Os cartuchos preparados foram vedados com fita Teflon®, protegidos com papel alumínio e mantidos em frascos hermeticamente vedados sob refrigeração. Após amostragem, os cartuchos foram novamente vedados com fita Teflon® e transportados até laboratório, onde foram mantidos sob refrigeração até extração. Do total dos cartuchos preparados, 10% destes foram escolhidos para serem utilizados para o teste de branco de campo.

A coleta de HPA em fase gasosa ocorreu na primeira campanha de amostragem com os veículos abastecidos com a mistura biodiesel/diesel B7 (19/10/2016 a 03/11/2016) e terceira campanha de amostragem, com mistura biodiesel/diesel B8 (19/06/2017 a 01/07/2017).

4.2.2 Amostragem De Compostos Carbonílicos Na Fase Gasosa

Para realização da amostragem, inicialmente purificou-se a 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) (Merck, EUA) por recristalização pesando-se aproximadamente 2,0 g do composto, aquecendo-se em álcool *n*-butílico (Nuclear, Brasil) até solubilização completa e com adição de 50 mg de carvão ativo (Dinâmica, Brasil). Filtrou-se a solução resultante ainda quente restando-se assim o carvão ativo. Deixou-se esfriar o filtrado até recristalização do composto, em seguida, filtrou-se novamente a solução para a retirada da 2,4-DNPH recristalizada e o estocou em dessecador até secagem (PINTO, 2002).

Para impregnação dos cartuchos Sep-Pak® C18 (Waters, EUA), utilizou-se 500 µL de solução 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH em solução 1% de ácido fosfórico (v/v) (Nuclear, Brasil) em ACN. O excesso de solvente dos cartuchos foi removido passando-se ar limpo e seco utilizando um conjunto de dois frascos lavadores em série, o primeiro contendo iodeto de potássio (Reagen, Brasil) como agente antioxidante e o segundo contendo sílica-gel (Ecibra, Brasil) como secante.

Após impregnação, os cartuchos foram revestidos com fita Teflon® colocados em frascos âmbar, hermeticamente vedados e mantidos sob refrigeração a

4°C até a amostragem, sendo 10% destes, escolhidos para serem utilizados para o teste de branco de campo.

No local de coleta, foram montados dois conjuntos de amostradores que operaram em paralelo contendo dois cartuchos em série impregnados com solução de 2,4-DNPH, mantidos à vazão de 1 L min⁻¹ (Figura 09).

Figura 09. Sistema de amostragem para os compostos carbonílicos em fase gasosa.



Fonte: o próprio autor.

Após amostragem, os cartuchos foram vedados com fita Teflon® e transportados até o laboratório onde foram mantidos sob refrigeração até a extração.

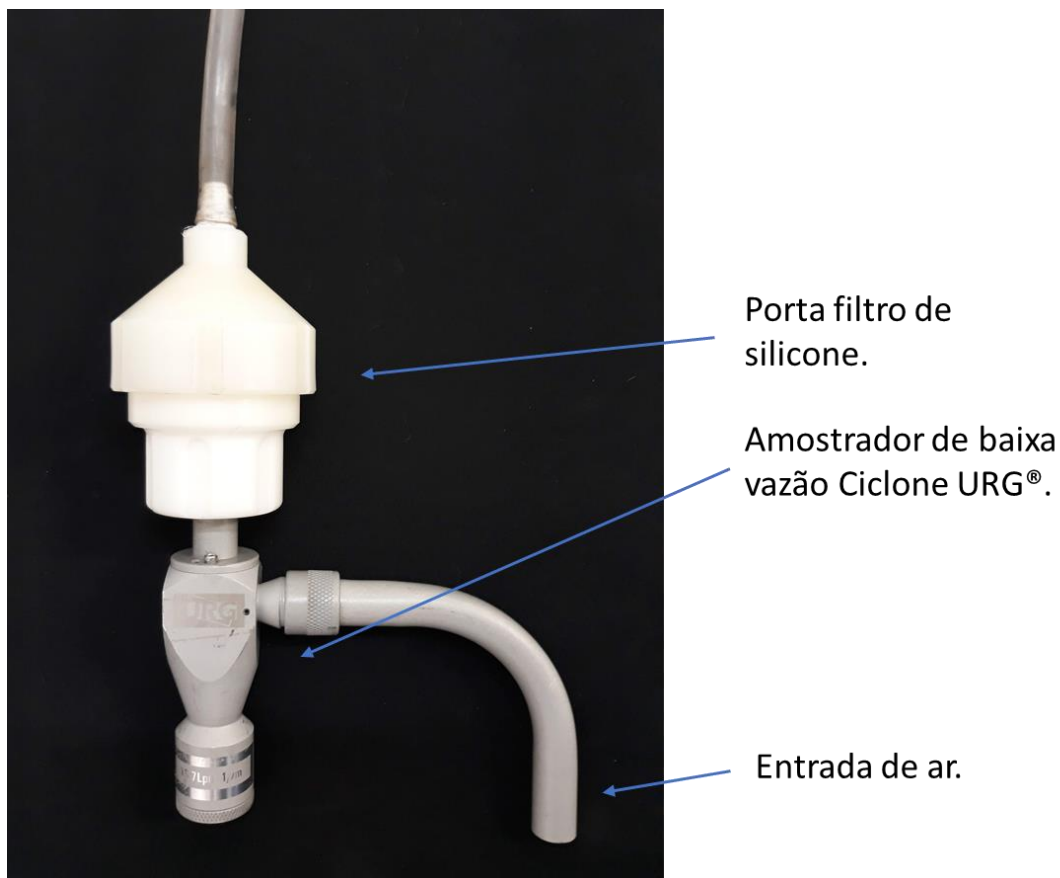
A coleta de CC em fase gasosa ocorreu na primeira campanha de amostragem com os veículos abastecidos com a mistura biodiesel/diesel B7 (19 de

outubro de 2016 a 03 de novembro de 2016) e terceira campanha de amostragem, com mistura biodiesel/diesel B8 (19 de junho de 2017 a 01 de julho de 2017).

4.2.3 Amostragem De Material Particulado Fino ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$)

O material particulado foi coletado na fração fina ($MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$) nas três campanhas de amostragem, sobre membranas de fibra de vidro (Sartorius®, Alemanha) de 47 mm de diâmetro de acordo com Pinto et al., 2014. Dois modelos de ciclones URG® ($PM_{1,0}$ URG-2000-30EH e $PM_{2,5}$ URG-2000-30EH, URG Corporation, EUA) à vazão de 1002 L h^{-1} foram empregados para seleção e coleta de $MP_{1,0}$ e de $MP_{2,5}$ (Figura 10). Junto com as amostras, brancos de campo dos cartuchos e filtros foram previamente selecionados (EUA NIOSH, 1998).

Figura 10. Sistema de amostragem de MP fino contendo Ciclone URG e porta filtro de silicone.



Fonte: o próprio autor.

Após amostragem, os filtros foram armazenados individualmente em placas de Petri vedada e transportados ao laboratório, onde foram mantidos em sala de ambientação até análise e extração. O transporte ao laboratório foi feito em caixa térmica e sob abrigo da luz, imediatamente após a amostragem.

4.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Para análise gravimétrica de material particulado, realizou-se a pesagem dos filtros de membrana antes e após a amostragem em balança micro analítica com precisão de 1,0 µg (AX26, Mettler Toledo, Suíça). Inicialmente, os filtros foram tratados para eliminação de qualquer tipo de contaminação, deste modo, foram mantidos em estufa (Biopar, S150ST, Brasil) a 90°C por 12 horas, em seguida, armazenados individualmente em placas de Petri dentro de dessecador contendo sílica gel. Antes da realização das pesagens, os filtros foram ambientados em sala de pesagem por 24 horas (temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$). Após amostragem, os filtros foram submetidos as mesmas condições de armazenamento e ambientação antes da pesagem final.

4.4 DETERMINAÇÃO DE BC

Após a realização da análise gravimétrica, foi realizada a análise de reflectância com a utilização de reflectómetro (EEL 43D, *Smoke Stain Reflectometer, Diffusion Systems Ltd.*, Reino Unido) nos filtros impactados. Para obtenção da porcentagem de reflectância realizada pelo equipamento, inicialmente conferiu-se a linearidade da medida de reflectância pelo ajuste “zero” do equipamento (sem reflectância e com o sensor desconectado da central), seguido do ajuste do “100” (reflectância total medida por um filtro branco fornecido com o equipamento). Para confirmação da linearidade da medida, é realizada a leitura de um filtro padrão fornecido com o equipamento, o qual deve apresentar reflectância de $35 \pm 1\%$ (PIRACELLI, 2015).

Após a realização da conferência da reflectância do equipamento, realizou-se novamente o ajuste do “100%” do equipamento com os filtros branco de campo, seguido da medida de reflectância das amostras. A medida da reflectância foi obtida como a média de cinco medidas realizada no filtro impactado (uma medida na

posição central e quatro medidas nas extremidades do filtro) (UK AIR, 2015; PIRACELLI, 2015). A partir dos valores de reflectância obteve-se a quantidade de BC na amostra de acordo com a equação (1) dada a seguir, proposta por Hetem (2014):

$$BC = \frac{(0,3724) \times \left(e^{5,52 - \frac{0,51}{\ln(R)}} e^{0,84 \ln(R)} \right) \times (A)}{V} \quad (1)$$

Onde:

BC = Concentração de BC ($\mu\text{g m}^{-3}$).

R = Reflectância (%).

A = Área de impactação dos filtros ($12,6 \text{ cm}^2$).

V = Volume total de ar amostrado durante a coleta (m^3).

4.5 DETERMINAÇÃO DE HPA NAS FASE GASOSA E FASE PARTICULADA

Após a amostragem, tanto os filtros como cartuchos foram submetidos à extração seguindo o método adaptado de Piracelli (2015). Inicialmente, os HPA foram extraídos por agitação ultrassônica durante 30 minutos com 10 mL da mistura (1:1, v/v) de ACN e diclorometano (J.T Baker, EUA), ambos graus cromatográficos. Os extratos foram pré-concentrados por micro destilação à 65 °C e o volume final foi completado com ACN grau cromatográfico até 1 mL.

A porcentagem de recuperação no processo de extração foi conferida com padrão certificado (SUPELCO *PAH Calibration Mix 4-7940-U* contendo os 16 HPA investigados, EUA). Para realização do teste, 100 μL de padrão analítico com concentração de 2,0 mg mL^{-1} foi adicionado aos filtros e cartuchos em triplicata. Após 24 horas, os filtros e cartuchos foram extraídos seguindo os mesmos procedimentos de extração utilizado para as amostras. Após o teste de recuperação, foi obtido um fator de correção que foi aplicado aos resultados individuais de concentração de cada HPA investigado tanto em fase gasosa como no material particulado fino.

Os extratos obtidos após a extração foram analisados por CLAE utilizando método adaptado proposto por Claudio et al. (2014), para isso, foi utilizado o cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (DAD/DF) (EUA) com coluna MetaSil ODS da marca Metachem, 250 x 4,6 mm, 5 μm (EUA). A injeção foi automática de 20 μL . A

fase móvel utilizada contou com programação de gradiente H₂O/ACN com porcentagem de ACN de 35, 65, 100 e 100% a 0, 2, 16 e 18 minutos, respectivamente. A vazão da bomba foi mantida constante em 1,7 mL min⁻¹.

Os HPA analisados foram: naftaleno (NAF), acenaftileno (ACE), acenafteno (ACF), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FOR), pireno (PIR), benzo(a)antraceno (BAA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BBF), benzo(k)fluoranteno (BKF), benzo(a)pireno (BAP), dibenzo(a,h)antraceno (DBA), indeno(1,2,3-cd)pireno (IND) e benzo(g,h,i)perileno (BGP) (TAVARES et al., 2004; USA NIOSH, 1998). As concentrações de HPA foram obtidas por comparação com padrão. Curvas analíticas com sete pontos foram obtidas por triplicata nas faixas de 10 a 500 ng mL⁻¹ de HPA e de 1,0 a 50,0 ng mL⁻¹. A quantificação foi realizada através dos cromatogramas de fluorescência, pois apresentam maior sensibilidade. Na análise de fluorescência a excitação molecular foi em 254 nm e a emissão foi feita no modo “zero order”. As únicas exceções foram o naftaleno e o acenaftileno, que foram quantificados pelos cromatogramas utilizando detecção de absorção molecular no comprimento de onda de 224 nm, pois, a resposta do detector para o naftaleno foi melhor no UV e o acenaftileno não fluoresce. Os limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para cada HPA foram obtidos de acordo com Thompson, Ellison e Wood (2002).

A concentração final do analito (ng m⁻³) foi obtida pelo cociente da massa acumulada na amostra pelo volume de ar amostrado. Brancos de campo foram analisados com as amostras e a média das concentrações de cada HPA foi subtraída das concentrações finais nas amostras.

4.6 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Após coleta, os CC amostrados foram extraídos com 2 mL de ACN grau cromatográfico e os extratos mantidos sob refrigeração em frascos apropriados para injeção cromatográfica automática (*vials*), vedados com fita Teflon[®] até análise.

Para análise dos extratos, utilizou-se a CLAE de acordo com o método adaptado de TO-11A (*United States Environmental Protection Agency, USEPA, Compendium Method TO-11A*) e com adaptações sugeridas por Petroni (2009). Utilizou-se o cromatógrafo à líquido modelo Ultime 3000 (DAD/DF), da marca Dionex,

equipado com bomba quaternária, injetor automático, forno de coluna. Foram utilizadas duas colunas cromatográficas em série, a primeira é uma coluna MetaSil ODS, da marca MetaChem, 250 x 4,6 mm, 5 μm e a segunda coluna é uma Zorbax ODS, 250 x 4,6 mm, 5 μm (Agilent Technologies, EUA). A injeção foi automática com alça de amostragem de 20 μL . A vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,7 mL min^{-1} com eluição feita em modo gradiente com as seguintes fases:

- ✓ Fase A: 40% ACN e 60% H_2O ;
- ✓ Fase B: 20% Tetraidrofurano (grau cromatográfico, J.T Baker, EUA) e 80% ACN.

A programação de gradiente foi: 0 min – 70% Fase A e 30% Fase B; 5,0 min – 100% Fase A; 17,00 min – 50% Fase A e 50% Fase B; 25,00 min – 50% Fase A e 50% Fase B; 27,00 min 70% Fase A e 30% Fase B.

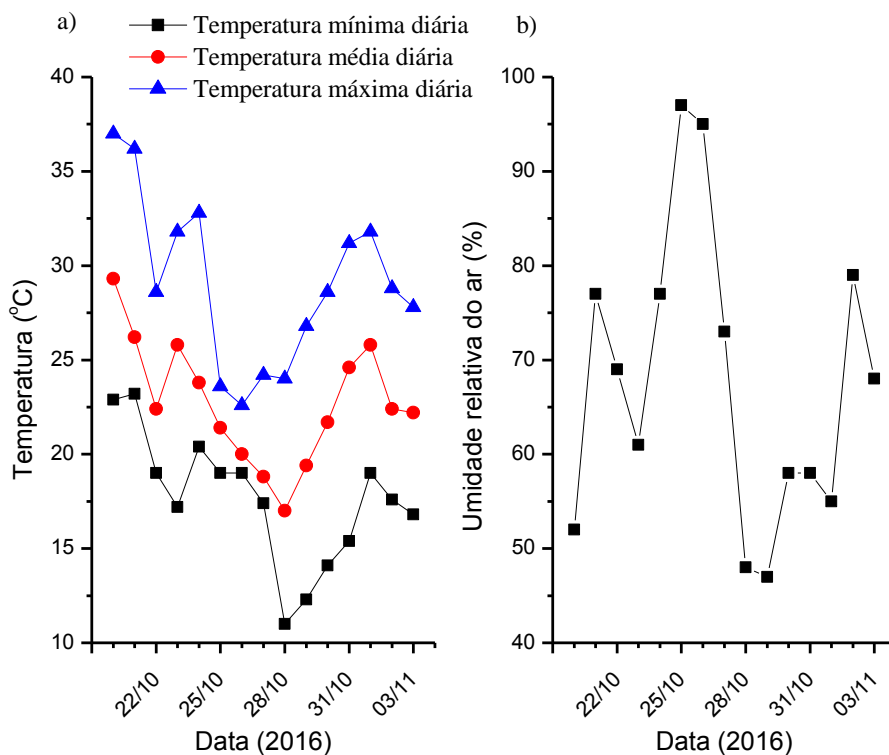
A detecção foi realizada por espectrometria de absorção molecular na região do visível no comprimento de onda de 365 nm. Para quantificação dos compostos de interesse, foi utilizado o método de calibração externa. Partindo de uma solução padrão certificada (TO11/IP-6A *Aldehyde/Ketone-DNPH Mix*, Supelco, EUA) contendo 15 CC [formaldeído (FA), acetaldeído (AA), acroleína, acetona, propanal, butanal, (2*E*)-but-2-enal, benzaldeído, isopentanal, pentanal, *o*-tolualdeído, *m*-tolualdeído, *p*-tolualdeído, hexanal e 2,5-dimetilbenzaldeído] com concentração de 15,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para cada CC, foram preparados por diluição uma série de cinco soluções padrão na faixa de 30 a 500 ng mL^{-1} . Com os valores obtidos, foram construídas as curvas analíticas e foram determinados os valores de LD e LQ conforme Thompson, Ellison e Wood (2012). LD e LQ foram determinados considerando 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão de um conjunto de repetições de uma solução em níveis traço dividido pelo coeficiente angular da reta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DADOS METEOROLÓGICOS

Na primeira campanha de amostragem, compreendida entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016, a temperatura no local de amostragem variou entre 11,0°C (temperatura mínima no período) e 37,0°C (temperatura máxima no período). A temperatura média diária variou entre 17,0 e 29,3°C, com média de $22,7 \pm 3,3^\circ\text{C}$. A umidade relativa do ar variou entre 52 e 97% com média de $68 \pm 16\%$. A Figura 11 apresenta a variação da temperatura e umidade nesse período. No período houve precipitação pluvial nos dias 25, 26 e 27 de outubro e 3 de novembro com 34, 16, 12 e 9 mm, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 11, houve elevação da umidade relativa no interior do Terminal nos dias de chuva com diminuição da temperatura.

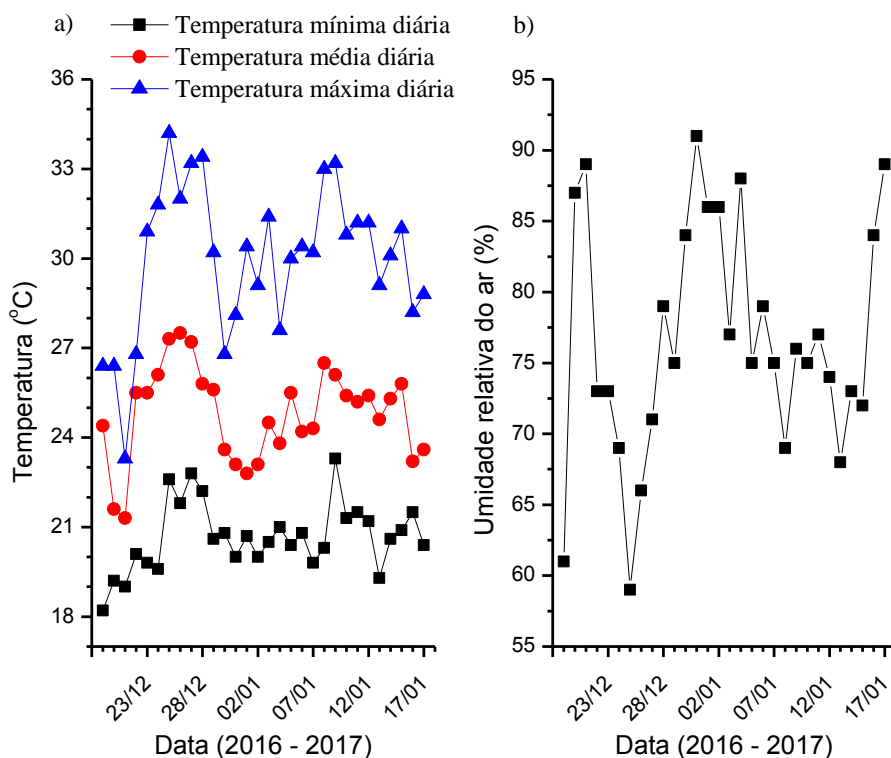
Figura 11. Variação de a) temperatura; e b) umidade relativa do ar; na campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/10 a 03/11 de 2016.



Fonte: Agrometeorologia Iapar. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2236>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

Na segunda campanha de amostragem, realizada entre os dias 19/12 de 2016 a 17/01 de 2017, a temperatura no local de amostragem variou entre 18,2 e 33,4°C. A temperatura média diária variou entre 21,3 e 27,5°C, com média de $24,8 \pm 1,5^\circ\text{C}$. A umidade relativa do ar variou entre 59 e 91% com média de $77 \pm 8\%$. A Figura 12 apresenta a variação da temperatura e umidade nesse período. No período houve precipitação pluvial acima de 1 mm nos dias 19, 21, 29, 30 e 31 de dezembro e 1, 2, 3, 5, 17 e 18 de janeiro. Os dados de precipitação foram em média de 23 mm e observa-se o aumento da umidade relativa no interior de Terminal no período chuvoso.

Figura 12. Variação de a) temperatura; e b) umidade relativa do ar; na segunda campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/12 de 2016 a 17/01 de 2017.

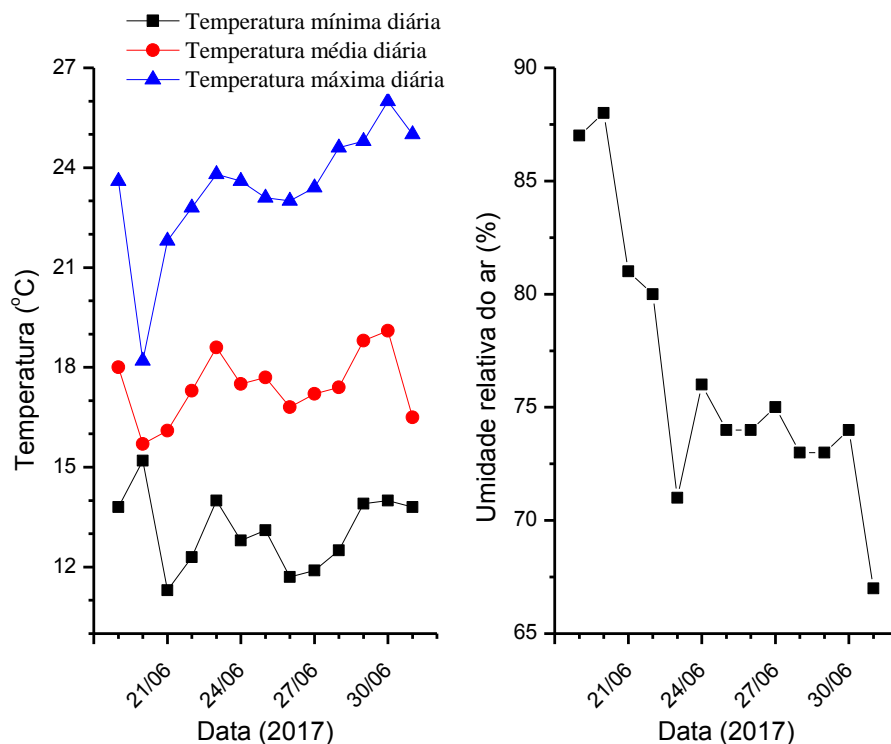


Fonte: Agrometeorologia Iapar. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2236>; <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2352>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

No terceiro período de amostragem, compreendido entre os dias 19/06 a 01/07 de 2017, a temperatura ambiente no local de amostragem variou entre 11,3 e 26,0°C. A temperatura média diária variou entre 16,1 e 19,1°C, com média de $17,4 \pm 1,1^\circ\text{C}$. A umidade relativa do ar variou entre 67 e 88% com média de $76 \pm 6\%$.

A Figura 13 apresenta a variação da temperatura e umidade nesse período. A elevada umidade relativa no início da campanha foi devido à ocorrência de precipitação pluviométrica de 8 mm.

Figura 13. Variação de a) temperatura; e b) umidade relativa do ar; na terceira campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/06 a 01/07 de 2017.



Fonte: Agrometeorologia Iapar. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2352>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

5.2 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA DE MP_{1,0} E MP_{2,5}

Foram obtidas 116 amostras de material particulado fino nas três campanhas de amostragem, sendo 30 amostras na primeira campanha (B7), 60 amostras na segunda (B7) e 26 amostras na terceira campanha (B8). As determinações gravimétricas foram realizadas após condicionamento dos filtros de membrana (temperatura e umidade relativa constantes) e por diferença de massa e volume de ar amostrado, foram calculadas as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de MP_{1,0} e MP_{2,5}. Os resultados são apresentados na Tabela 02, mostrando os intervalos de concentração, as médias e os desvios [$\bar{X} \pm \sigma_n$ (%)] e as razões MP_{1,0}/MP_{2,5} nas

campanhas B7 (2016 e 2016-2017) e B8 (2017). A razão entre as massas de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ permite obter a contribuição de cada fração no material particulado fino. O cálculo das razões pode ser considerado como a assinatura da fonte de emissão da frota veicular pesada em uso (PINTO et al., 2014).

Com relação à $MP_{1,0}$ observa-se que houve aumento em 33% na concentração de partículas com o incremento de biodiesel da primeira campanha B7 para a terceira campanha B8. O aumento dos valores na segunda campanha B7 (17,2 para $28 \mu\text{g m}^{-3}$) deve-se ao aumento do número de ônibus que circularam no interior do Terminal devido ao horário estendido do comércio em função das datas comemorativas de final de ano. Neste período, linhas extras de ônibus foram disponibilizadas para a população. As razões $MP_{1,0}/MP_{2,5}$ calculadas para as três campanhas variaram de 0,72 a 0,90 (72 a 90%) indicando a contribuição do $MP_{1,0}$ no material particulado fino.

Tabela 02. Intervalo de concentração, média \pm desvio padrão (%) ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ e razão $MP_{1,0}/MP_{2,5}$ das amostras obtidas no interior do Terminal de ônibus utilizando misturas biodiesel/diesel (B7 e B8).

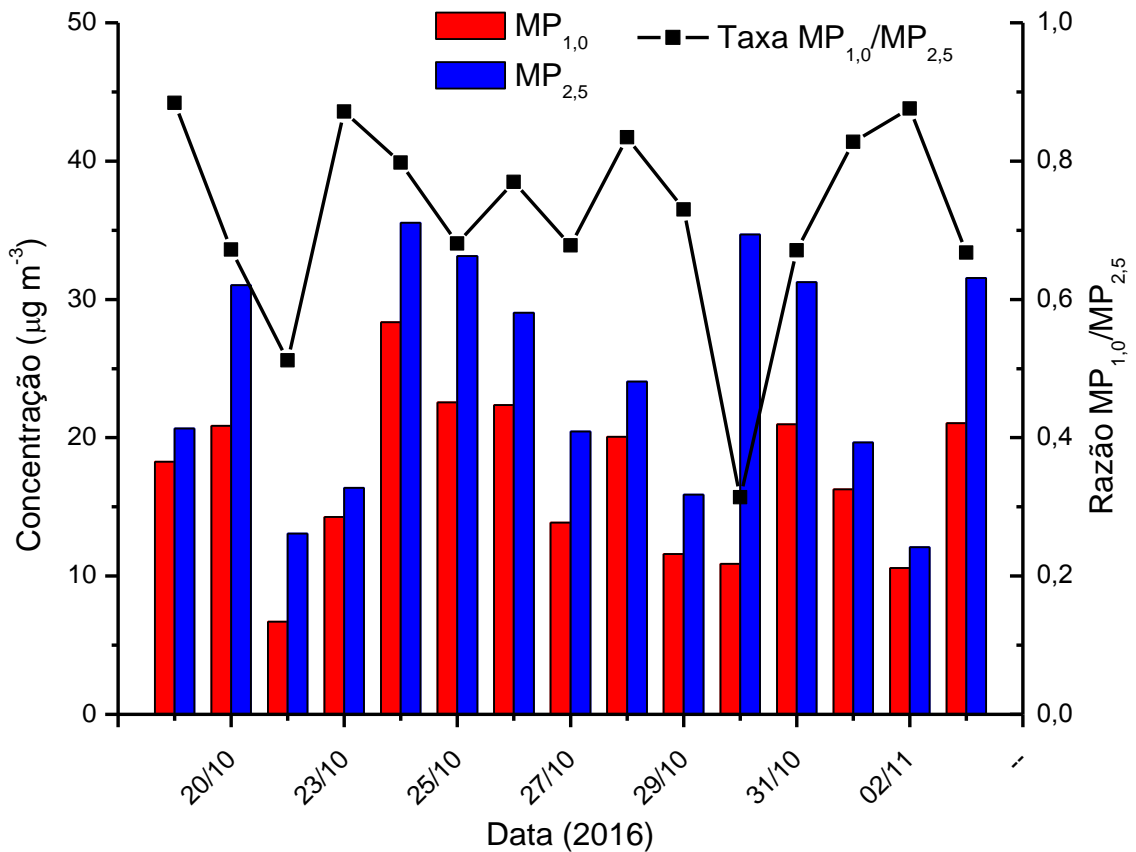
Mistura biodiesel/diesel	$MP_{1,0}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)		$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Razão $MP_{1,0}/MP_{2,5}$
	Mín. – Máx.*	$\bar{X} \pm \sigma_n$ (%)	Mín. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$ (%)	
B7 (2016)	6,7 – 28,3	$17,2 \pm 5,8$ (34%)	12,1 – 35,5	$24,6 \pm 8,2$ (33%)	$0,72 \pm 0,15$ (21%)
B7 (2016-2017)	16,0 – 39,6	$28,0 \pm 6,2$ (22%)	21,7 – 47,6	$33,8 \pm 7,0$ (21%)	$0,83 \pm 0,09$ (11%)
B8 (2017)	12,2 – 30,9	$22,7 \pm 4,7$ (21%)	16,0 – 32,7	$25,3 \pm 5,6$ (22%)	$0,90 \pm 0,17$ (19%)

Mín. = mínimo; Máx. = máximo; \bar{X} = média; σ_n = desvio padrão.

Fonte: o próprio autor.

A Figura 14 apresenta as concentrações diárias de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ e as razões $MP_{1,0}/MP_{2,5}$ para a primeira campanha de amostragem realizada no Terminal Central de Ônibus entre os dias 19/10 e 03/11 de 2016 com B7.

Figura 14. Concentração diária de material particulado fino ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) no Terminal Central de Ônibus de Londrina na primeira campanha de amostragem entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016 com utilização de B7.



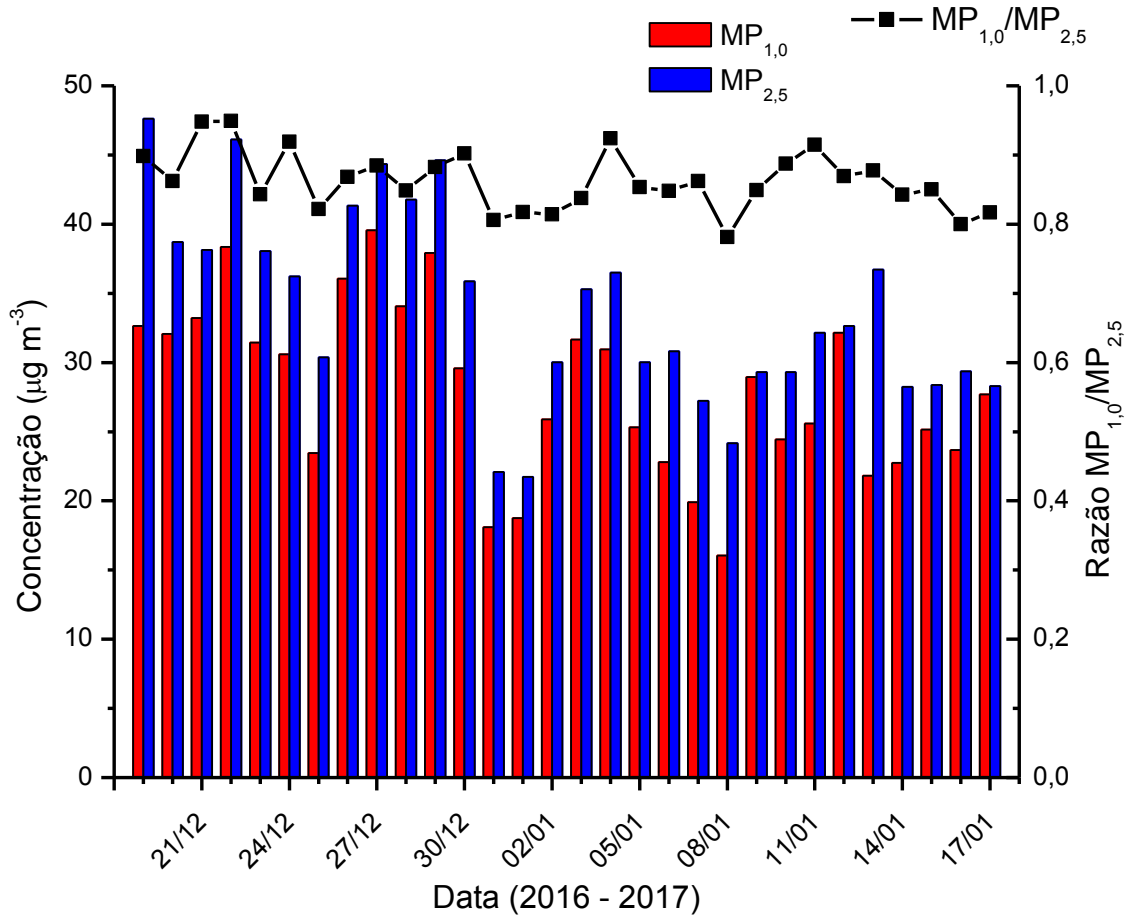
Fonte: o próprio autor.

A Figura 14 mostra a variação diária do MP fino e as razões entre as frações $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$. As razões menores do MP fino mostram a diminuição dos veículos nos finais de semana. Excepcionalmente, no dia 30 de outubro, a porcentagem de $MP_{1,0}$ foi de 32% de $MP_{2,5}$. As variações de temperatura e umidade relativa do ar não sofreram alterações significativas que pudessem ser responsáveis por essas alterações, além disso, nenhum episódio ocorreu no local para que pudessem alterar as características do ambiente. A diminuição na concentração do MP fino no período de 27 a 29/10 pode ser atribuída ao aumento da umidade relativa que antecedeu estes dias de coleta contribuindo para diminuição de ressuspensão de partículas do solo e melhoria nas trocas de ar interno e externo. O aumento da umidade relativa do ar sobre o tamanho do material particulado atmosférico é muito bem documentado: as partículas deliquescem para formar gotículas em ambiente com umidade relativa

elevada influenciando a sua distribuição por tamanho (PINTO, 2014; SACKS et al., 2011).

Na segunda campanha de amostragem (Figura 15) que ocorreu entre os dias 19/12 de 2016 a 17/01 de 2017, observa-se a diminuição das concentrações de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ nos dias festivos (Natal e Ano Novo) devido ao menor número de ônibus em circulação. Houve precipitação em 17 dias no período com umidade relativa do ar média de 77%. Cabe considerar que a pavimentação úmida externa e conseqüentemente transportada pelos pneus dos ônibus para o interior do Terminal pode contribuir para a diminuição dos processos de resuspensão de partículas que ficam depositadas no solo. Neste caso, se for considerada negligenciável a contribuição de fontes externas, o MP fino atmosférico amostrado no inteiro do Terminal teve origem principalmente das emissões recentes dos veículos. Esta consideração pode ser observada através da menor variabilidade nas razões $MP_{1,0}/MP_{2,5}$ de 11%, comparada com 33% e 22%, na primeira e terceira campanhas, respectivamente.

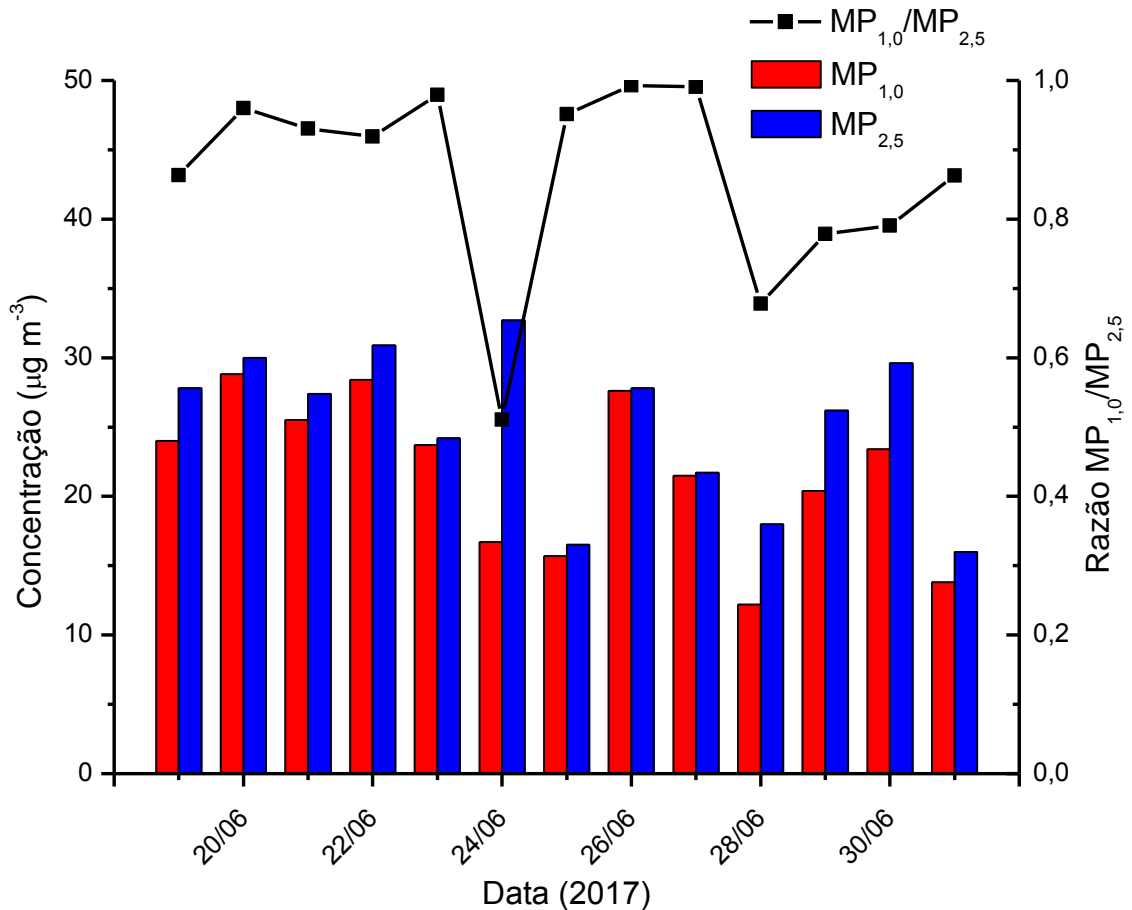
Figura 15. Concentração diária de material particulado fino ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) no Terminal Central de Ônibus de Londrina na segunda campanha de amostragem entre os dias 19/12 de 2016 a 17/01 de 2017 com utilização de B7.



Fonte: o próprio autor.

A Figura 16 apresenta a concentração diária do MP fino no Terminal Central de ônibus na terceira campanha de amostragem entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017 com utilização de B8

Figura 16. Concentração diária de material particulado fino ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) no Terminal Central de Ônibus de Londrina na terceira campanha de amostragem entre os dias 19/06 a 01/07 de 2017 com utilização de B8.



Fonte: o próprio autor.

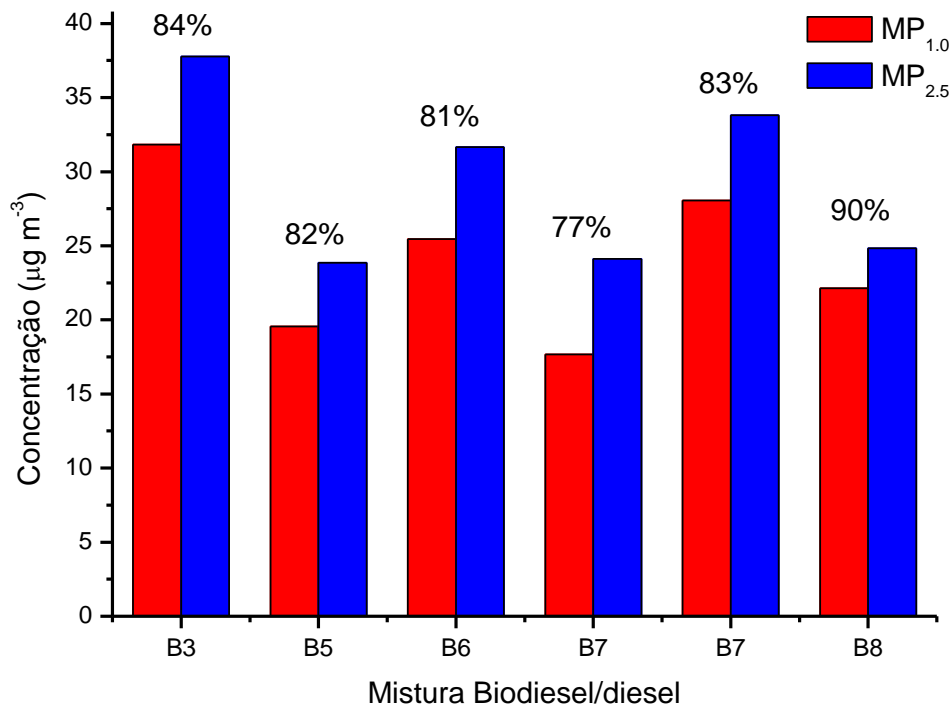
A Figura 16 apresenta as variações diárias do MP fino obtida na terceira campanha de amostragem. Em média, o $MP_{1,0}$ correspondeu à 90% do $MP_{2,5}$. As menores concentrações foram obtidas no final de semana. A concentração do MP fino aumentou em média 3% com adição do 1% de biodiesel enquanto a fração $MP_{1,0}$ aumentou em 26%. Este resultado deve ser ressaltado considerando as recomendações da OMS quanto à exposição de pessoas ao material particulado mais fino, sendo este valor de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (média anual) e $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (média de 24 horas) (WHO, 2005).

Os resultados das três campanhas foram comparados com medidas realizadas no mesmo local em 2008 e 2016. Martins et al. (2012) utilizando um impactor em cascata Sioutas realizou medidas em 2008, quando a frota de ônibus

era abastecida com mistura B3. Neste trabalho, as concentrações correspondentes às frações $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ variaram entre 20,6 e 42,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 24,8 e 48,2 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Lemos (2015) realizou medidas no mesmo local acompanhando o aumento nas misturas de B5 e B6. Foram obtidas concentrações de $MP_{1,0}$ que variaram entre 12,8 e 26,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ e em $MP_{2,5}$ que variaram entre 15,2 e 33,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ para mistura B5. Para mistura B6, foram relatadas as concentrações de 17,0 e 31,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 21,2 e 37,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ para $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$, respectivamente.

A Figura 17 apresenta a comparação entre os valores médios das concentrações de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ para as campanhas realizadas no Terminal com os veículos abastecidos com B3 (MARTINS, et al.; 2012), B5 e B6 (LEMOS, 2015) e B7 e B8. Observa-se com esses resultados que ocorreu uma diminuição na emissão de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ de aproximadamente 30% com o aumento da adição de biodiesel ao óleo diesel entre as misturas B3 e B8. Além disso, observa-se que entre os períodos de amostragem, o percentagem de $MP_{1,0}$ em relação ao $MP_{2,5}$ esteve entre 77 e 90%, indicando que a fração de $MP_{1,0}$ corresponde a maior parte do material particulado coletado. Para comparação no valor de concentração do MP fino entre diferentes fontes de emissão, medidas de $MP_{2,5}$ foram realizadas em estacionamento comercial em Londrina, PR, onde as concentrações variaram entre 11,3 e 57,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o $MP_{2,5}$ com média de 33,4 $\mu\text{g m}^{-3}$, correspondendo a emissões de veículos leves abastecidos com gasolina e etanol (PINTO et al., 2014). Cabe ressaltar, neste caso, que a quantidade de veículos que circulam dentro do estacionamento é superior a quantidade de veículos que circulam dentro do piso inferior do Terminal.

Figura 17. Comparação entre a concentração média de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ e a contribuição relativa (em %) de $MP_{1,0}$ em $MP_{2,5}$ em função da mistura biodiesel/diesel utilizada.



Obs.: Os resultados de B3 correspondem ao trabalho de Martins et al. (2012); os resultados de B5 e B6 correspondem ao trabalho de Lemos (2015).

Fonte: o próprio autor.

5.3 DETERMINAÇÃO DE *BLACK CARBON* (BC)

A denominação $BC_{1,0}$ corresponde aos resultados de BC determinados nos filtros impactados com $MP_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ corresponde aos resultados de BC analisados nos filtros com $MP_{2,5}$. A Tabela 03 apresenta os resultados para o BC contendo o intervalo na concentração de $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$, os valores médios \pm desvio padrão (%) e a razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ (SILVA JR et al., 2018).

Tabela 03. Intervalo de concentração, média \pm desvio padrão (%) ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{BC}_{1,0}$ e $\text{BC}_{2,5}$ e razão $\text{BC}_{1,0}/\text{BC}_{2,5}$ em função da mistura biodiesel/diesel utilizada (B7 e B8).

Mistura	$\text{BC}_{1,0}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)		$\text{BC}_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Razão $\text{BC}_{1,0}/\text{BC}_{2,5}$
	Mín. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$	Mín. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$	
B7 (2016)	2,5 – 20,1	$8,7 \pm 5,6$ (64%)	2,4 – 23,4	$10,8 \pm 7,5$ (69%)	$0,88 \pm 0,18$ (20%)
B7 (2016-2017)	10,2 – 30,6	$18,7 \pm 5,5$ (29%)	9,9 – 32,2	$21,5 \pm 5,7$ (26%)	$0,86 \pm 0,04$ (5%)
B8 (2017)	4,3 – 17,9	$10,9 \pm 4,7$ (43%)	4,9 – 18,7	$11,6 \pm 5,0$ (43%)	$0,95 \pm 0,06$ (6%)

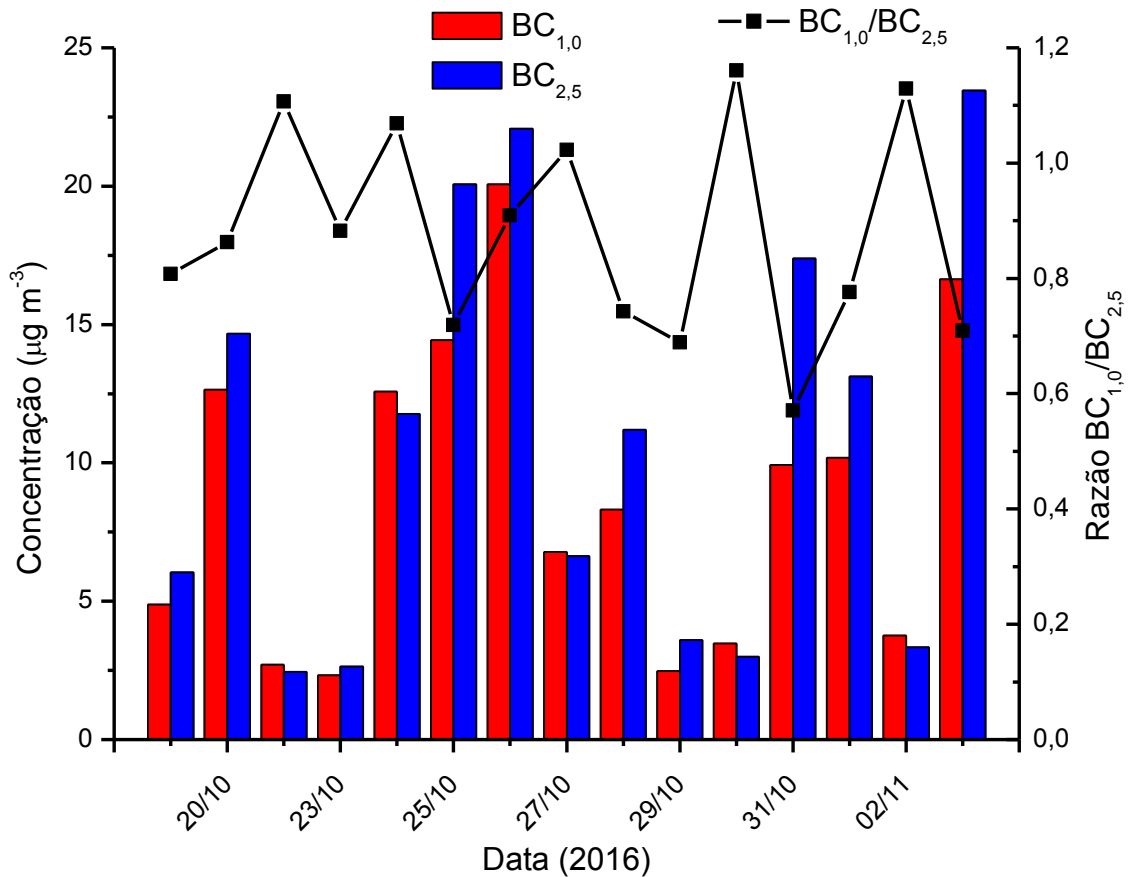
Mín. = Mínimo; Máx. = Máximo; \bar{X} = Média; σ_n = Desvio Padrão

Fonte: o próprio autor.

Nas três campanhas de amostragem, os resultados mostraram que BC predominou a fração $\text{MP}_{1,0}$, com razão $\text{BC}_{1,0}/\text{BC}_{2,5}$ variando de 0,86 a 0,95. Na segunda campanha B7, os resultados foram superiores a primeira campanha B7 (de 8,7 para 18,7 – $\text{BC}_{1,0}$ e de 10,8 para 21,5 – $\text{BC}_{2,5}$) devido ao aumento do número de ônibus em função das datas comemorativas de final de ano. Entre a primeira campanha de amostragem B7 e a terceira campanha de amostragem B8, $\text{BC}_{1,0}$ e $\text{BC}_{2,5}$ aumentaram em 25 e 7%, respectivamente.

A Figura 18 apresenta as concentrações diárias de $\text{BC}_{1,0}$ e $\text{BC}_{2,5}$ e a razão $\text{BC}_{1,0}/\text{BC}_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus no período de 19/10 a 03/11 de 2017 com B7.

Figura 18. Concentração diária de *black carbon* ($BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$) e razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus de Londrina na primeira campanha de amostragem entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016 com utilização de B7.

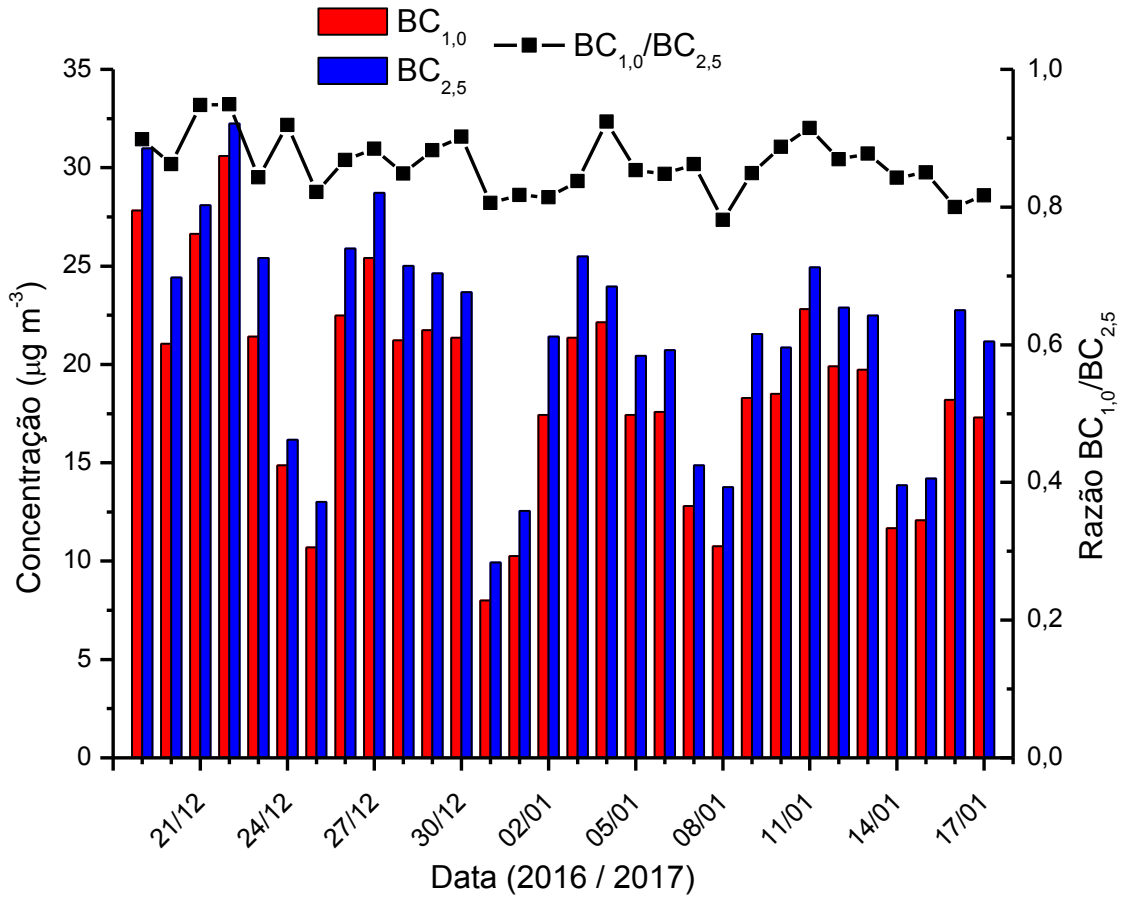


Fonte: o próprio autor.

$BC_{1,0}$ variou entre 2,5 e 20,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ enquanto o $BC_{2,5}$ variou entre 2,4 e 23,4 $\mu\text{g m}^{-3}$. Observa-se uma grande variabilidade na concentração de BC durante o período de amostragem. Nos finais de semana, com a diminuição do frota em circulação, observa-se a diminuição da concentração de BC.

A Figura 19 apresenta as concentrações diárias de $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ e a razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus na segunda campanha de amostragem compreendida entre 19/12 de 2016 e 17/01 de 2017 com B7.

Figura 19. Concentração diária de *black carbon* ($BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$) e razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus de Londrina na segunda campanha de amostragem entre os dias 19/10 a 03/11 de 2016 com utilização de B7.

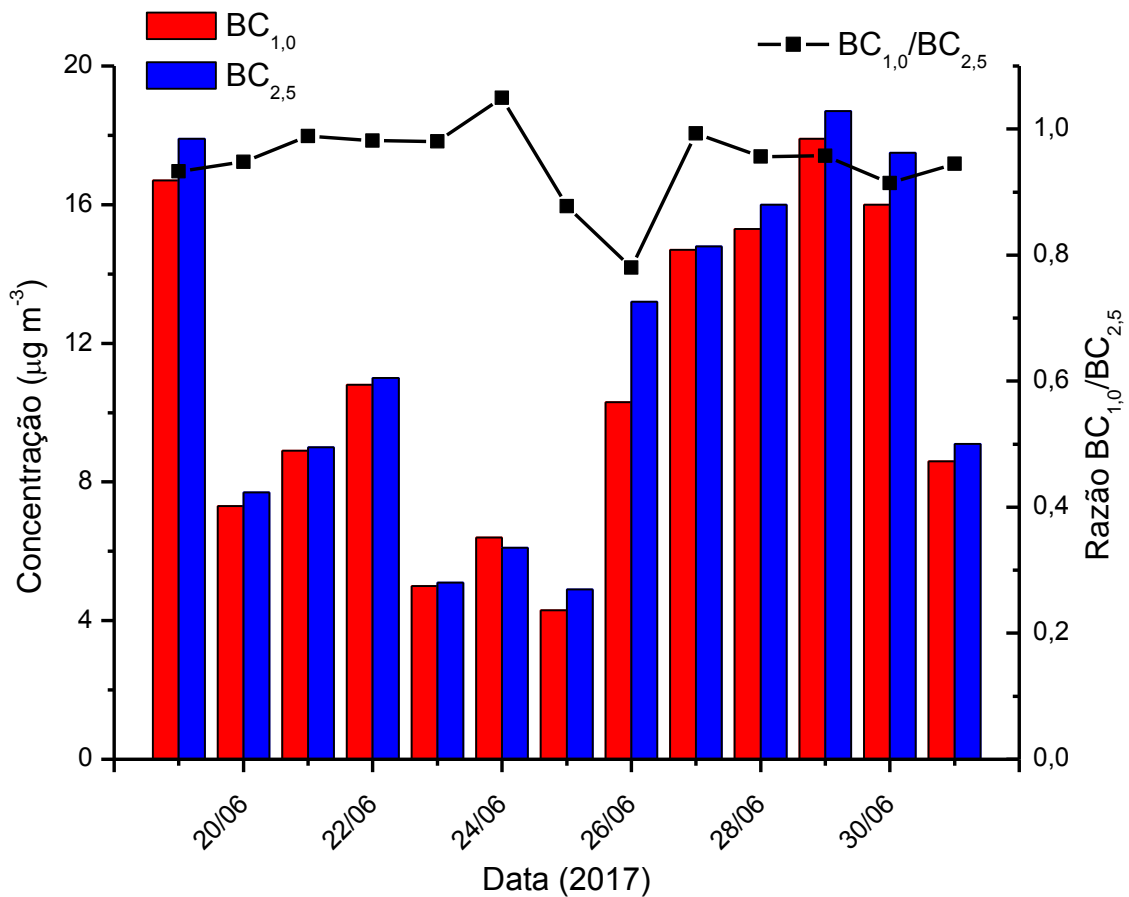


Fonte: o próprio autor.

Nota-se a diminuição do $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ nos dias festivos (Natal e Ano Novo). A variação do $BC_{1,0}$ foi entre 10,2 e 30,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $18,7 \pm 5,5 \mu\text{g m}^{-3}$. $BC_{2,5}$ apresentou concentração média de $21,5 \pm 5,7 \mu\text{g m}^{-3}$ com variação entre 9,9 e 32,2 $\mu\text{g m}^{-3}$. A razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ foi de 0,86 com variação de 5%, indicando emissões recentes da combustão de B7, conforme observado para o MP apresentado na Figura 19.

Na Figura 20 é apresentada as concentrações diárias de $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ e a razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus na terceira campanha de amostragem entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017 com B8.

Figura 20. Concentração diária de *black carbon* ($BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$) e razão $BC_{1,0}/BC_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus de Londrina na terceira campanha de amostragem entre os dias 19/06 a 01/07 de 2017 com utilização de B8.

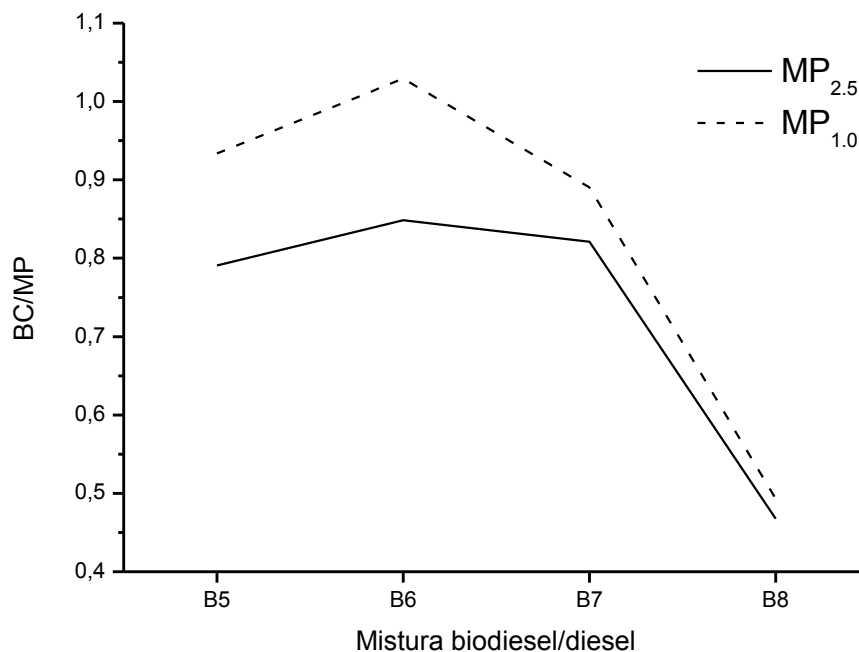


Fonte: o próprio autor.

Lemos (2015) realizou determinações em dois períodos de 2014 no mesmo ambiente com frota veicular abastecida com as misturas B5 e B6. Na campanha de amostragem realizada no período em que os ônibus foram abastecidos com B5, o intervalo de concentração $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ variou de 14,8 a 22,1 $\mu\text{g m}^{-3}$, e 15,2 a 22,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. As médias para o $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ foram de $18,3 \pm 2,7 \mu\text{g m}^{-3}$ e $19,8 \pm 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Na campanha de amostragem em que os ônibus foram abastecidos com a mistura B6, a concentração de $BC_{1,0}$ variou entre 15,6 a 34,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ com médias de $24,8 \pm 7,3 \mu\text{g m}^{-3}$. Já para o $BC_{2,5}$, a concentração variou entre 16,1 a 34,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $24,9 \pm 7,1 \mu\text{g m}^{-3}$. Com esses resultados, é possível observar que as maiores concentrações de BC ocorreram com a mistura B6, além disso, ocorreu uma redução de aproximadamente 40% do valor médio de $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ entre as campanhas de B5 e B8.

A Figura 21 apresenta a taxa BC/MP para as quatro misturas biodiesel/diesel analisadas no Terminal. Os resultados de B5 e B6 referem-se ao trabalho de Lemos (2015). Através da análise da figura, observa-se que na mistura B6, as taxas de $BC_{1,0}/MP_{1,0}$ e $BC_{2,5}/MP_{2,5}$ (0,85 e 1,00, respectivamente) foram superiores as demais nesse período de amostragem, observa-se também que a umidade relativa do ar foi a mais baixa, variando de 46 a 71% com média de $60 \pm 14\%$, o que pode ter contribuído para a resuspensão de partículas e o aumento nas taxas observadas. Chow et al. (2009) reporta que a taxa de $BC_{2,5}/PM_{2,5}$ são mais elevadas em estudos de emissões de tráfego, sendo que taxas $BC_{2,5}/PM_{2,5}$ mais elevadas que 0,77 foram observadas em testes de motores Ciclo diesel. Nas misturas B5, B6 e B7 foram observadas taxas superiores a esse valor, entretanto, essa taxa caiu para 0,47 quando a frota veicular foi abastecida com B8, indicando uma mudança nas características de emissão (SILVA JR et al., 2018).

Figura 21. Taxa $BC_{2,5}/PM_{2,5}$ e $BC_{1,0}/PM_{1,0}$ para misturas biodiesel/diesel (B5, B6, B7 e B8) coletadas no Terminal Central de Ônibus de Londrina.

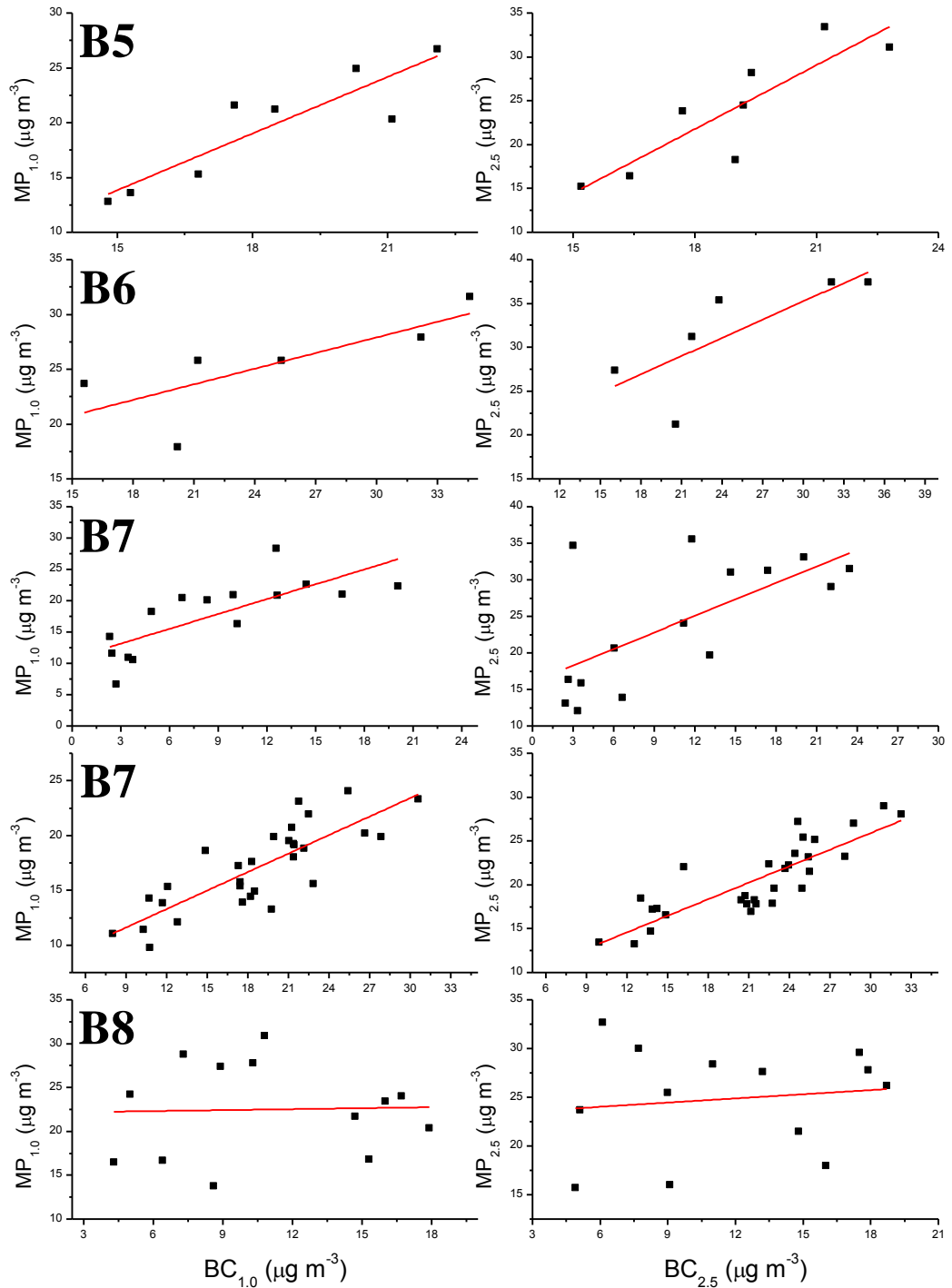


Fonte: Adaptado de (SILVA JR et al., 2018).

A Figura 22 apresenta a correlação entre as concentração de $BC_{1,0}$ e $MP_{1,0}$ e a correlação entre as concentrações de $BC_{2,5}$ e $MP_{2,5}$. Os resultados

referentes as misturas biodiesel/diesel B5 e B6 foram obtidas por Lemos (2015). Por comparação das variáveis de interesse entre as cinco campanhas de amostragem, observou-se uma redução de $R^2 = 0,77$ (B5) para $-0,09$ (B8) para a taxa $BC_{1,0}/PM_{1,0}$, enquanto a correlação de $BC_{2,5}/PM_{2,5}$ teve uma redução de $R^2 = 0,73$ para $-0,07$. Esses resultados mostraram que ocorreu uma alteração na emissão de $BC_{1,0}$ e $BC_{2,5}$ com a diminuição do teor de óleo diesel nas misturas biodiesel/diesel o que pode indicar uma possível independência com a formação de partículas (SILVA JR et al., 2018).

Figura 22. Correlação entre as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{BC}_{1,0}$ e $\text{MP}_{1,0}$ e entre $\text{BC}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5}$ no Terminal Central de ônibus de Londrina com as misturas B5, B6, B7 e B8 entre os anos de 2014 e 2017.



Fonte: Adaptado de (SILVA JR et al., 2018).

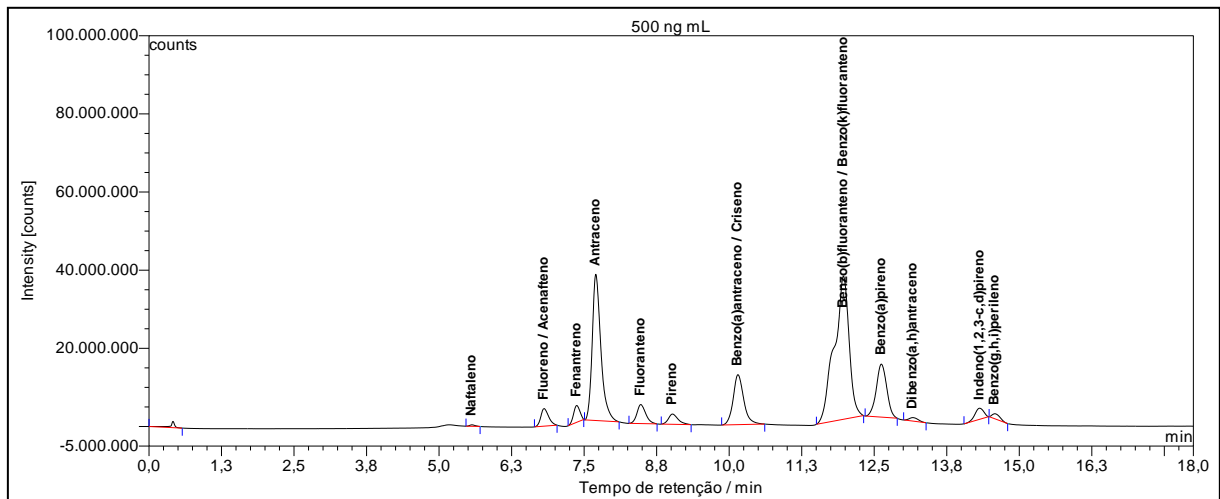
5.4 HPA EM FASE PARTICULADA (MP_{1,0} E MP_{2,5}) E EM FASE GASOSA

5.4.1 Determinação Dos HPA Por CLAE/DAD/DF

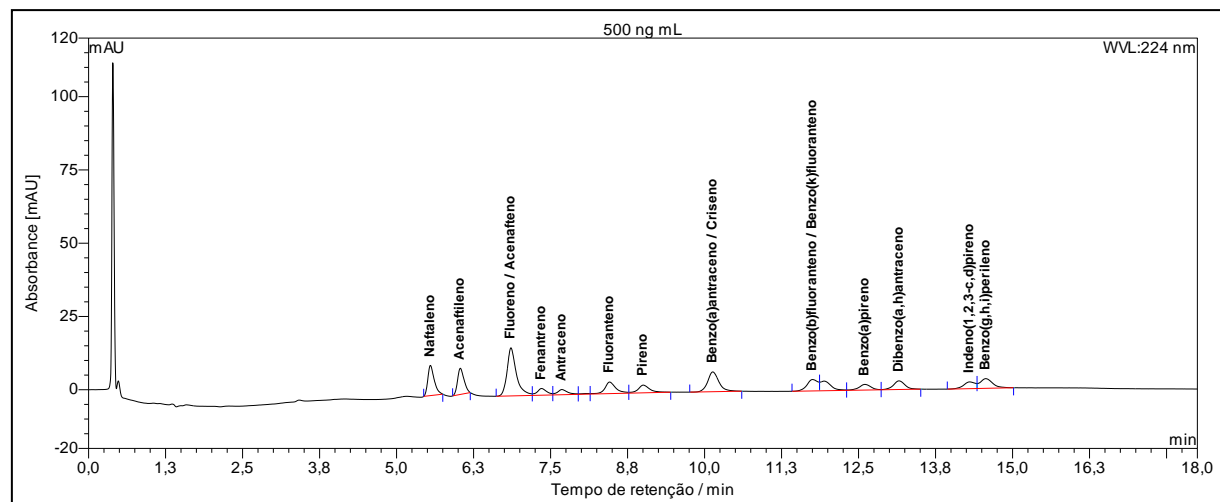
As amostras de MP_{1,0} e MP_{2,5} obtidas nas três campanhas de amostragem e as amostras na fase gasosa obtidas na primeira e terceira campanhas de amostragem foram submetidas ao processo de extração e determinadas as concentrações dos HPA. A Figura 23 apresenta os cromatogramas da solução padrão contendo 16 HPA na concentração de 500 ng mL⁻¹ determinados por fluorescência e por UV-VIS no comprimento de onda de 224 nm. As mesmas condições cromatográficas foram utilizadas para a determinação de HPA nas fases gasosa particulada.

Figura 23. Separação cromatográfica da solução padrão (500 ng mL⁻¹) contendo 16 HPA obtidos pela técnica cromatográfica empregada na quantificação dos compostos nas fases gasosa e particulada. a) Cromatograma obtido pelo detector de fluorescência (DF); b) Cromatograma obtido pelo detector espectrofotométrico em 224nm (DAD).

a)



b)



Fonte: o próprio autor.

NAF e ACE foram determinados na região do UV-VIS (DAD), enquanto os demais compostos foram determinados por fluorescência (DF). Nas condições cromatográficas empregadas foram separados 13 picos cromatográficos. Os compostos fluoreno com acenafteño (FLU com ACF), benzo(a)antraceno com criseno (BAA com CRI) e benzo(b)fluoranteno com benzo(k)fluoranteno (BBF com BKF) não foram separados e foram quantificados juntos.

Foram obtidas as curvas analíticas utilizando o padrão de referência contendo 16 HPA em duas faixas de concentração, a faixa 1 foi obtida no intervalo de concentração de 1,0 a 50 ng mL⁻¹ e a faixa 02 no intervalo de 10 a 500 ng mL⁻¹. A Tabela 04 apresenta as faixas de trabalho, as equações da reta e os coeficientes de determinação (R²). Para os compostos NAF, ACE, IND e BGP não foram construídas curvas analíticas na Faixa 01 devido ao baixo sinal cromatográfico apresentado, deste modo, eles foram quantificados utilizando apenas a faixa 02.

Tabela 04. Parâmetros analíticos (equação da reta e coeficiente de determinação) para a determinação de HPA através da técnica cromatográfica (CLAE/DAD/DF).

Composto	Faixa 01		Faixa 02	
	Equação da reta	R ² *	Equação da reta	R ² *
NAF	$y = 0,025x + 0,005$	0,9991		
ACE	$y = 0,0025x + 0,0050$	0,9997		
FLU com ACF	$y = 1410,2x + 7027,2$	0,9984	$y = 1841,2x + 44,2$	0,9997
FEN	$y = 1101,3x + 8259,3$	0,9988	$y = 1850,5x + 2633,9$	0,9995
ANT	$y = 12848x + 4152,2$	0,9996	$y = 15775x + 1116,4$	0,9999
FOR	$y = 1687,2x + 4940,5$	0,9994	$y = 2266,6x + 378,1$	0,9997
PIR	$y = 1009,0x + 5557,6$	0,9994	$y = 1296,4x + 122,3$	0,9995
BAA com CRI	$y = 5341,3 - 17379,5$	0,9988	$y = 6637,6x + 178,4$	0,9998
BBF com BKF	$y = 21616x + 26241$	0,9998	$y = 27121x + 2572,3$	0,9998
BAP	$y = 5715,5x - 26496$	0,9984	$y = 8326,3x + 219,2$	0,9998
DBA	$y = 317,3x - 1053,9$	0,9991	$y = 554,2x - 396$	0,9984
IND	$y = 985,3x + 3886,7$	0,9996		
BGP	$y = 406,4x + 3562,9$	0,9989		

*R² = Coeficiente de determinação.

Fonte: o próprio autor.

O limite de detecção, em termos gerais, é a menor concentração de analito que pode ser distinguida de zero. Os limites de detecção foram determinados considerando 3s₀ (três vezes o desvio padrão) de 6 determinações independentes

dos brancos de campo. O limite de quantificação foi determinado considerando 10 σ (dez vezes o desvio padrão) de seis determinações independentes dos brancos de campo (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2008). Os valores de LD e LQ obtidos pelo método são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos pelo método cromatográfico para os HPA determinados em fase gasosa e particulada pela técnica CLAE/DAD/DF.

Composto	LD	LQ
	(ng mL ⁻¹)	
NAF	3,5	11,7
ACE	4,5	15,0
FLU com ACF	0,4	1,3
FEN	1,3	4,3
ANT	0,5	1,7
FOR	1,1	3,7
PIR	0,9	3,0
BAA com CRI	0,5	1,7
BBF com BKF	0,3	1,0
BAP	0,7	2,3
DBA	2,6	8,7
IND	0,5	1,7
BGP	0,9	3,0

Fonte: o próprio autor.

Os resultados de LD e LQ foram utilizados na obtenção das concentrações finais dos analitos, sendo desconsiderados os compostos que apresentaram concentração fora da faixa de trabalho da curva analítica e abaixo de LQ determinado pelo método. Compostos que apresentaram concentrações acima das faixas de trabalho foram diluídos e reanalisados.

Para realização do teste de recuperação dos HPA nos filtros (fase particulada) e nos cartuchos (fase gasosa), foram adicionados 100 μ L de padrão SUPELCO PAH Calibration Mix 4-7940-U com concentração de 2,0 mg mL⁻¹ diretamente, em triplicata, em cada matriz. As mesmas condições de extração e

análise por CLAE foram aplicadas. Assim, foram obtidas as porcentagens de recuperação da extração de cada HPA, apresentadas na Tabela 06. A partir do resultado dos testes de recuperação foram aplicados os fatores de correção para cada concentração final dos HPA nas amostras. A baixa recuperação dos HPA mais pesados na resina XAD-4 pode ser devida à forte adsorção dos compostos na resina, pelo fato do maior número de sítios de adsorção, o que dificulta o processo de extração. No teste com os filtros, os HPA mais leves podem ter sido volatilizados, pois o teste foi feito com adição de padrão na forma líquida, a qual difere da estabilidade das moléculas de HPA no aerossol atmosférico (PIRACELLI, 2015). Diante do exposto e com a comparação com o método de extração certificado obtido pelo NIOSH, as recuperações obtidas pela extração foram satisfatórias (NIOSH, 1998).

Tabela 06. Porcentagem de recuperação de HPA obtida por teste em cartucho XAD-4 e filtros de membrana determinados nas mesmas condições de extração e análise cromatográfica (CLAE/DAD/DF) das amostras.

HPA	% Recuperação (m/m)	
	XAD	Filtros
NAF	57	
ACE	45	
FLU com ACF	52	65
FEN	50	66
ANT	41	68
FOR	42	85
PIR	40	88
BAA com CRI	53	93
BBF com BKF	30	96
BAP	27	95
DBA	28	100
IND	18	101
BGP	12	103

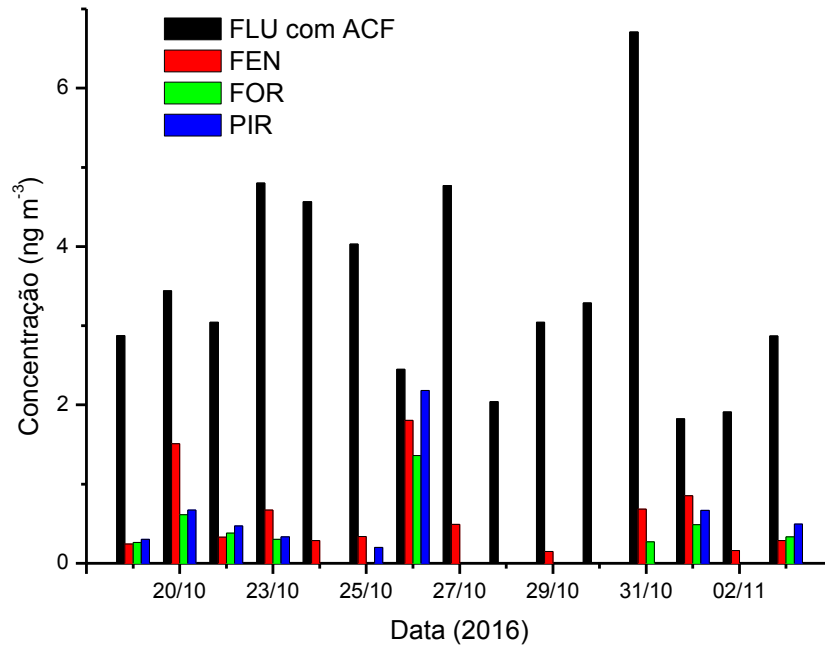
Fonte: o autor.

5.4.2 HPA Nas Fases Particulada Fina E Gasosa Na Primeira Campanha De Amostragem (B7)

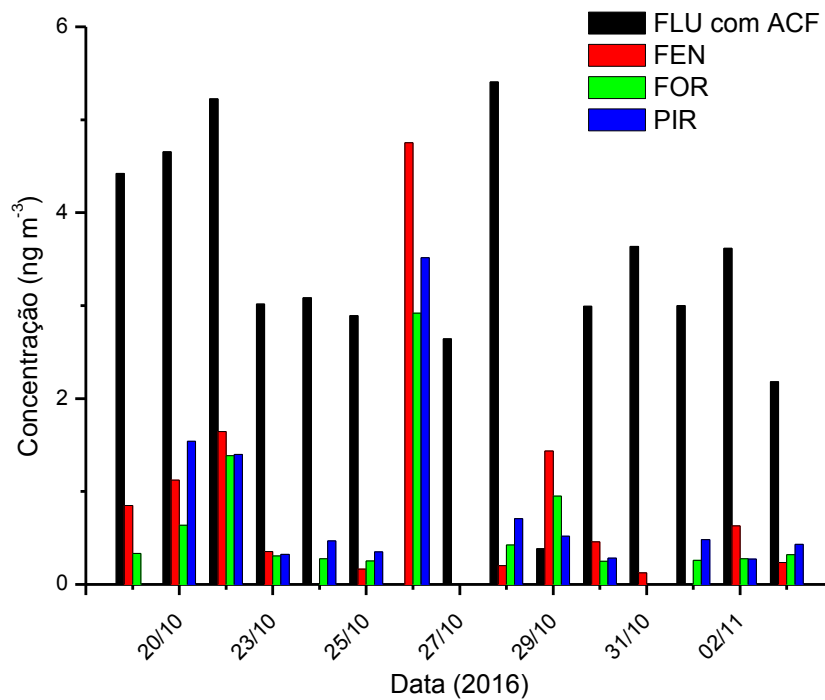
Foram obtidos 30 amostras de material particulado onde foram determinadas as concentrações de HPA na primeira campanha de amostragem com B7. No MP_{1,0}, 11 HPA foram determinados (FLU com ACF, FEN, FOR, PIR, BAA com CRI e BBF com BKF). FLU com ACF foram quantificados em todos os dias de amostragem com concentração média de $3,4 \pm 1,3 \text{ ng m}^{-3}$. O FEN não foi determinado em dois dias de amostragem e a concentração média para o composto foi de $0,5 \pm 0,5 \text{ ng m}^{-3}$. FOR não foi encontrado em 6 dias de amostragem, sendo que a concentração mais elevada para esse composto foi de $1,4 \text{ ng m}^{-3}$. PIR não foi encontrado em 6 dias e apresentou a concentração mais elevada de $2,2 \text{ ng m}^{-3}$. BAA com CRI e BBF com BKF foram determinados apenas no dia 26/10 com concentração de $0,3$ e $0,4 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente.

No MP_{2,5}, 11 HPA foram determinados (FLU com ACF, FEN, ANT, FOR, PIR, BAA com CRI, BBF com BKF e BAP). FLU com ACF apresentaram concentrações mais elevadas de $5,4 \text{ ng m}^{-3}$ e média de $3,1 \pm 1,5 \text{ ng m}^{-3}$. FEN foi determinado com a concentração mais elevada de $4,8 \text{ ng m}^{-3}$ e com concentração média de $0,8 \pm 1,2 \text{ ng m}^{-3}$. ANT foi determinado apenas em um dia com concentração de $0,5 \text{ ng m}^{-3}$. FLU teve concentração mais elevada de $2,9 \text{ ng m}^{-3}$ e a média de $0,6 \pm 0,9 \text{ ng m}^{-3}$. PIR apresentou concentração mais elevada de $3,5 \text{ ng m}^{-3}$ com média de $0,7 \pm 0,9 \text{ ng m}^{-3}$. BAA com CRI foram determinados apenas em 3 dias com concentração máxima de $1,5 \text{ ng m}^{-3}$. BBF com BKF foram determinados em 4 dias com concentração máxima de $1,9 \text{ ng m}^{-3}$. BAP foi determinado em 6 dias no período de amostragem com maior concentração de $1,7 \text{ ng m}^{-3}$. A Figura 24 apresenta as concentrações diárias dos HPA determinados no MP_{1,0} e MP_{2,5} entre os dias 19/10 e 03/11 de 2016, no Terminal Central de Ônibus de Londrina com B7.

Figura 24. Concentração de HPA no MP fino amostrado entre 19 de outubro e 03 de novembro de 2016 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B7. a) MP_{1,0}; b) MP_{2,5}.



a)

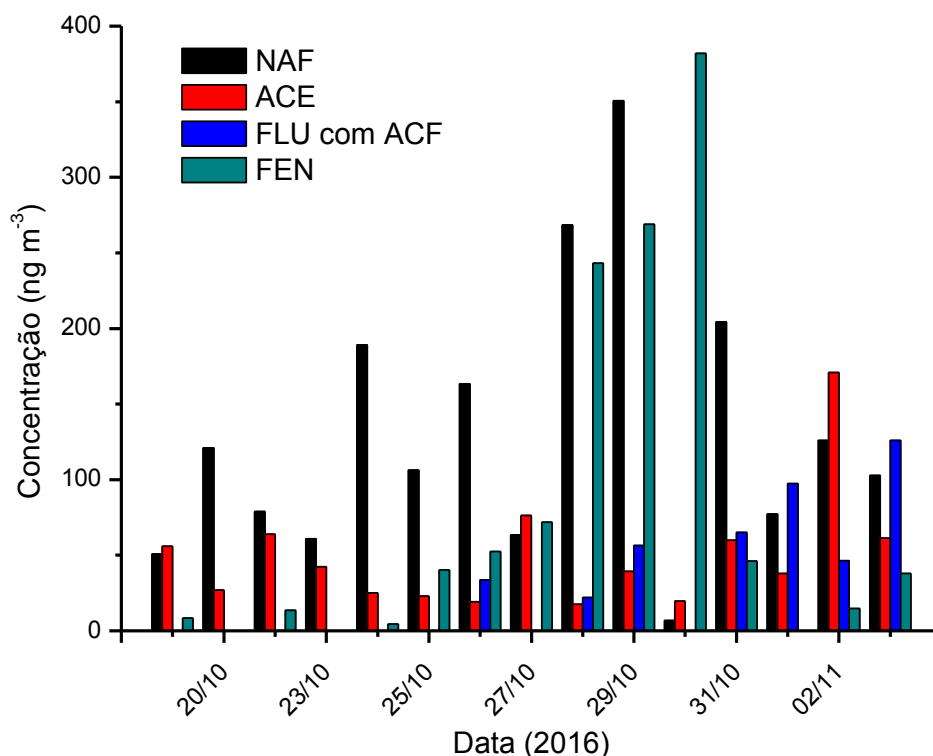


b)

Fonte: o próprio autor.

Na fase gasosa, foram obtidas 15 amostras em duplicata. A concentração de cada HPA foi determinada pela média das concentrações dos HPA nos cartuchos em paralelo. A Figura 25 apresenta as concentrações diárias dos HPA determinadas na fase gasosa no Terminal Central de Ônibus de Londrina durante 19/10 e 03/11 com B7. Foram determinados 5 HPA (NAF, ACE, FLU com ACF e FEN). Os teores de NAF variaram entre 6,8 e 350,6 ng m⁻³ com média de 131,3 ± 90,8 ng m⁻³. Para o ACE, a variação foi entre 17,5 e 170,9 ng m⁻³ com média de 49,3 ± 38,6 ng m⁻³. Os compostos FLU com ACF foram quantificados em 9 dias de amostragem, a concentração máxima determinada foi de 125,8 ng m⁻³ com média de 29,8 ± 40,7 ng m⁻³. FEN foi determinado em 10 dias de amostragem com teor máximo de 382,0 ng m⁻³ e com média de 76,2 ± 120,6 ng m⁻³.

Figura 25. Concentrações diárias de HPA em fase gasosa determinadas no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/10 e 03/11 de 2016 com B7.

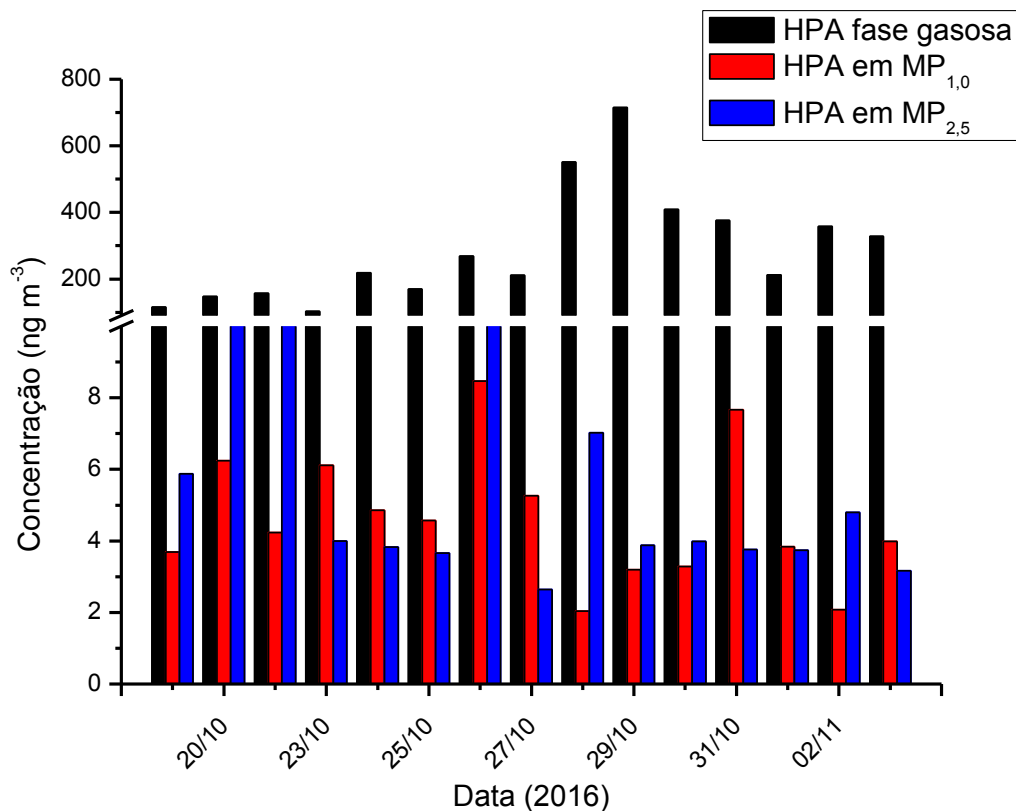


Fonte: o próprio autor.

A média das concentrações totais de HPA na fase gasosa foi de 289,3 ± 171,6 ng m⁻³ e na particulada, MP_{1,0} e MP_{2,5}, foram de 4,6 ± 1,8 ng m⁻³ e 6,0 ±

4,0 ng m⁻³, respectivamente. A concentração média de HPA na fase gasosa representou 96% do total de HPA determinados com a utilização de B7. A concentração total de HPA no MP_{1,0} representou 1,6% da emissão total de HPA na fase gasosa e a concentração total de HPA em MP_{2,5} representou 2,1%, indicando a predominância dos compostos na fase gasosa. A Figura 26 apresenta a concentração total de HPA nas fases gasosa, MP_{1,0} e MP_{2,5} no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/10 a 03/11 de 2016 com B7.

Figura 26. Concentração total de HPA nas fases gasosa, MP_{1,0} e MP_{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/10 e 03/11 com B7.



Fonte: o próprio autor.

5.4.3 HPA Na Fase Particulada Fina Na Segunda Campanha B7

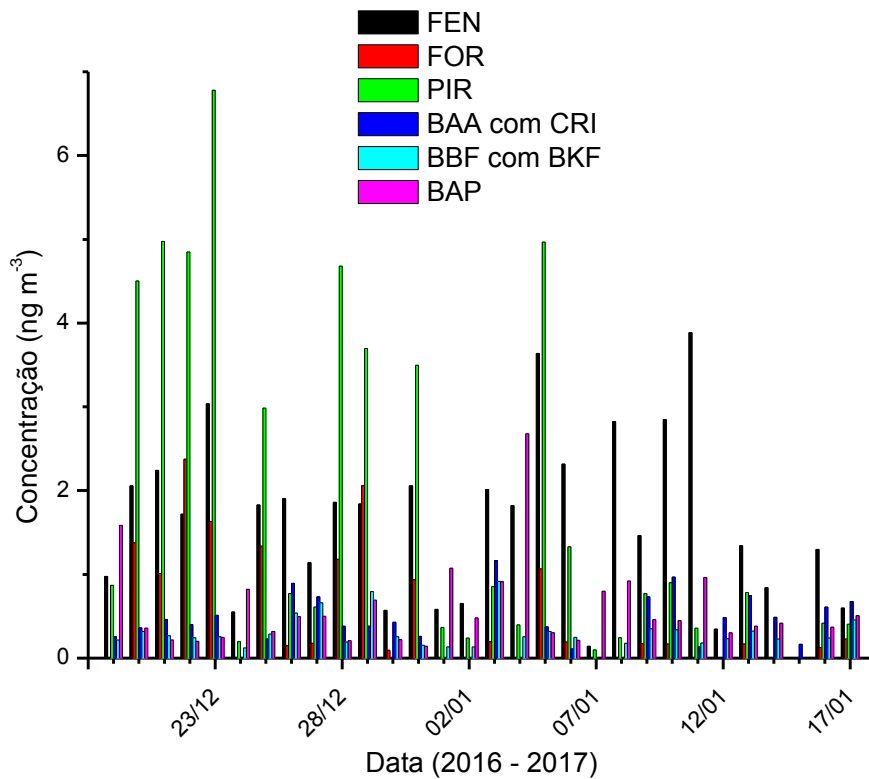
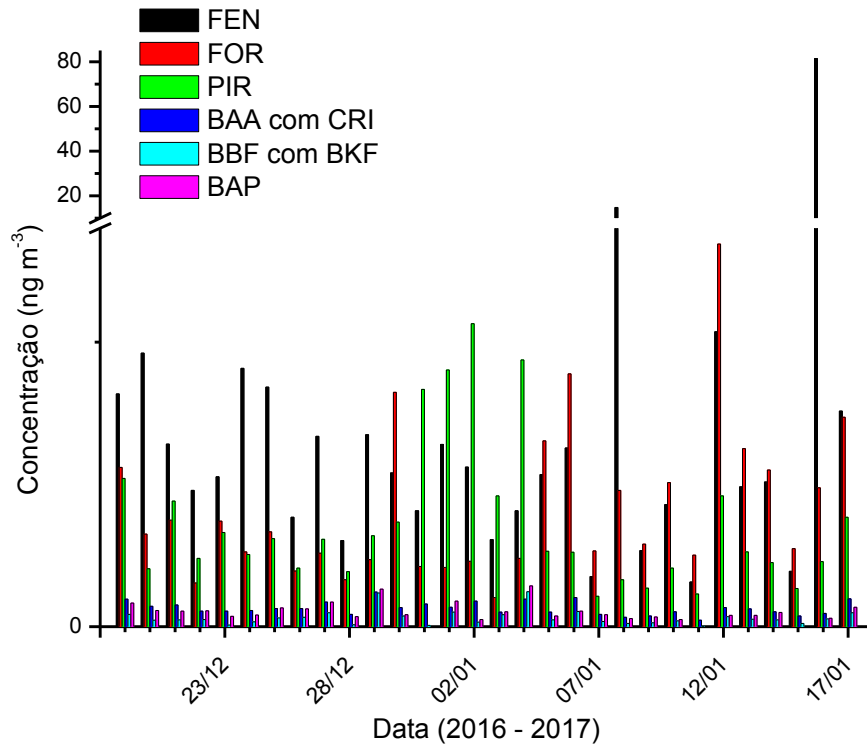
Foram obtidas 60 amostras de HPA na segunda campanha de amostragem realizada no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina, sendo 30 amostras de MP_{1,0} e 30 amostras de MP_{2,5} entre os dias 19/12 de 2016 e

17/01 de 2017. Nessa segunda campanha de amostragem, não foram obtidas amostras de HPA na fase gasosa. A intenção de repetir a campanha com B7 foi de verificar as baixas concentrações de HPA somente na fase particulada. A Figura 27 apresenta os resultados diários de HPA em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ determinados por CLAE/DAD/DF com mistura B7.

No $MP_{1,0}$, 11 HPA foram determinados (FLU com ACF, FEN, FOR, PIR, BAA com CRI, BBF com BKF, BAP e DBA). FLU com ACF foram quantificados apenas em 4 dias de amostragem com maior concentração de $1,2 \text{ ng m}^{-3}$. FEN foi encontrado em todos os dias de amostragem, a concentração do composto variou entre $0,9$ e $81,4 \text{ ng m}^{-3}$ com média de $5,7 \pm 14,5 \text{ ng m}^{-3}$. FOR foi determinado em todos os dias de amostragem com concentração variando entre $0,8$ e $4,4 \text{ ng m}^{-3}$ e concentração média de $2,8 \pm 1,4 \text{ ng m}^{-3}$. PIR foi obtido em concentração variando entre $0,5$ e $5,3 \text{ ng m}^{-3}$ com concentração média de $1,8 \pm 1,3 \text{ ng m}^{-3}$. BAA com CRI foram determinados com concentração entre $0,1$ e $0,6 \text{ ng m}^{-3}$ com média de $0,3 \pm 0,1 \text{ ng m}^{-3}$ e BBF com BKF variaram entre $0,1$ e $0,6 \text{ ng m}^{-3}$ com média de $0,2 \pm 0,1 \text{ ng m}^{-3}$. BAP não foi determinado em 3 dias de amostragem, a concentração média do composto foi de $0,2 \pm 0,2 \text{ ng m}^{-3}$. DBA foi determinado em 8 dias de amostragem com maior concentração de $1,0 \text{ ng m}^{-3}$.

No $MP_{2,5}$, 12 HPA foram quantificados (FLU com ACF, FEN, ANT, FOR, PIR, BAA com CRI, BBF com BKF, BAP e DBA). ANT foi determinado apenas em dois dias com concentrações de $0,1 \text{ ng m}^{-3}$. FLU com ACF foram determinados em 8 dias de amostragem, com maior concentração de $1,7 \text{ ng m}^{-3}$. FEN foi determinado em 29 dias cujas concentrações variaram entre $0,1$ e $3,9 \text{ ng m}^{-3}$ e a concentração média para o composto foi $1,6 \pm 1,0 \text{ ng m}^{-3}$. O HPA FOR não foi determinado em 10 dias de amostragem e a concentração média para o composto foi de $0,5 \pm 0,7 \text{ ng m}^{-3}$. PIR não foi quantificado em 4 dias de amostragem e a concentração média foi de $1,7 \pm 2,0 \text{ ng m}^{-3}$. BAA com CRI não foram determinados em 7 dias de amostragem e a concentração média foi de $0,4 \pm 0,3 \text{ ng m}^{-3}$. BBF com BKF foram quantificados em 28 dias e a média encontrada foi de $0,3 \pm 0,2 \text{ ng m}^{-3}$. BAP foi determinado em 29 dias com concentração média de $0,6 \pm 0,5 \text{ ng m}^{-3}$. DBA foi determinado em 6 dias de amostragem e a maior concentração quantificada foi de $11,7 \text{ ng m}^{-3}$.

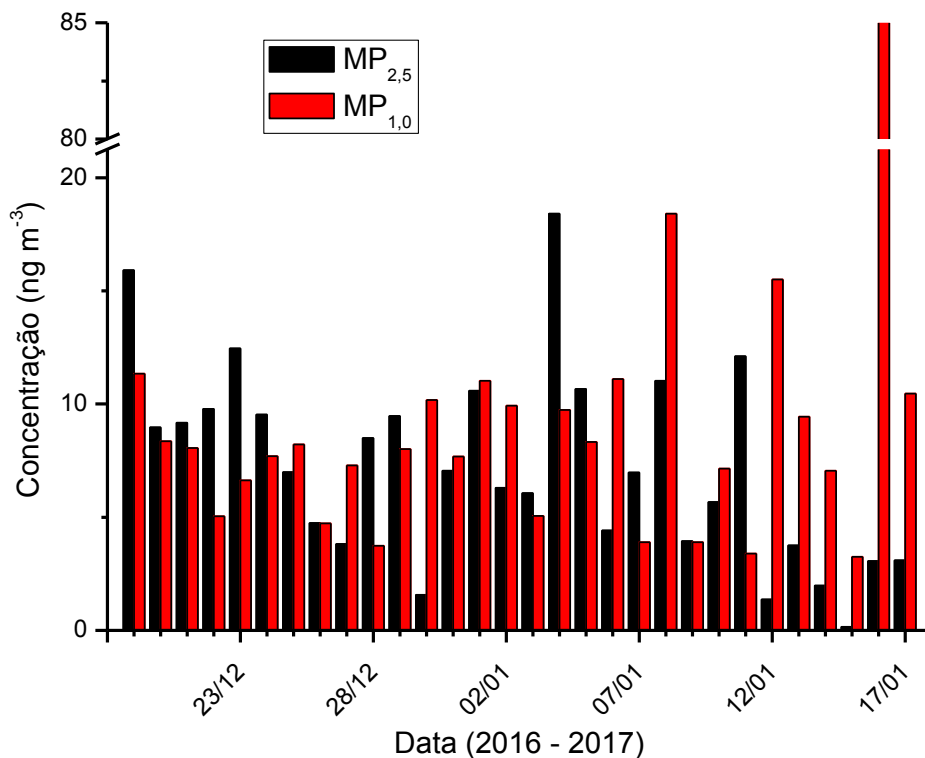
Figura 27. Concentração diária de HPA no MP amostrado entre 19 de dezembro de 2016 e 17 de janeiro de 2017 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B7. a) $MP_{1,0}$; b) $MP_{2,5}$.



Fonte: o próprio autor.

O total de HPA encontrado no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ variou entre 3,2 a $85,5 \text{ ng m}^{-3}$ e 0,2 a $15,9 \text{ ng m}^{-3}$, com média de $10,7 \pm 14,5 \text{ ng m}^{-3}$ e $7,2 \pm 4,3 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente. A Figura 28 apresenta concentração diária total de HPA em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no Terminal entre 19/12 de 2016 e 17/01 de 2017 com B7. Desta forma, é possível observar que os HPA encontraram-se em concentrações mais elevadas na fração mais fina do material particulado, $MP_{1,0}$ em relação ao $MP_{2,5}$.

Figura 28. Concentração total de HPA em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/12 de 2016 e 17/01 de 2017 com B7.



Fonte: o próprio autor.

5.4.4 HPA Nas Fases Gasosa E Particulada Fina na Terceira Campanha De Amostragem B8

Foram obtidas 26 amostras de MP fino, sendo 13 de $MP_{1,0}$ e 13 de $MP_{2,5}$. No total, 11 HPA foram determinados em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ (FLU com ACF, FEN, FOR, PIR, BAA com CRI, BBF com BKF, BAP e DBA). Com exceção de FLU com

ACF, os demais HPA foram determinados em todos os dias de amostragem. FLU com ACF foram quantificados no MP_{1,0} em 4 dias de amostragem com maior concentração de 0,2 ng m⁻³, no MP_{2,5}, foram determinados em 4 dias com maior concentração igual a 0,5 ng m⁻³. A Tabela 07 apresenta o intervalo de concentração e o valor médio obtido para os demais HPA determinados no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina na terceira campanha de amostragem compreendida entre 19/06 e 01/07 de 2017 com B8.

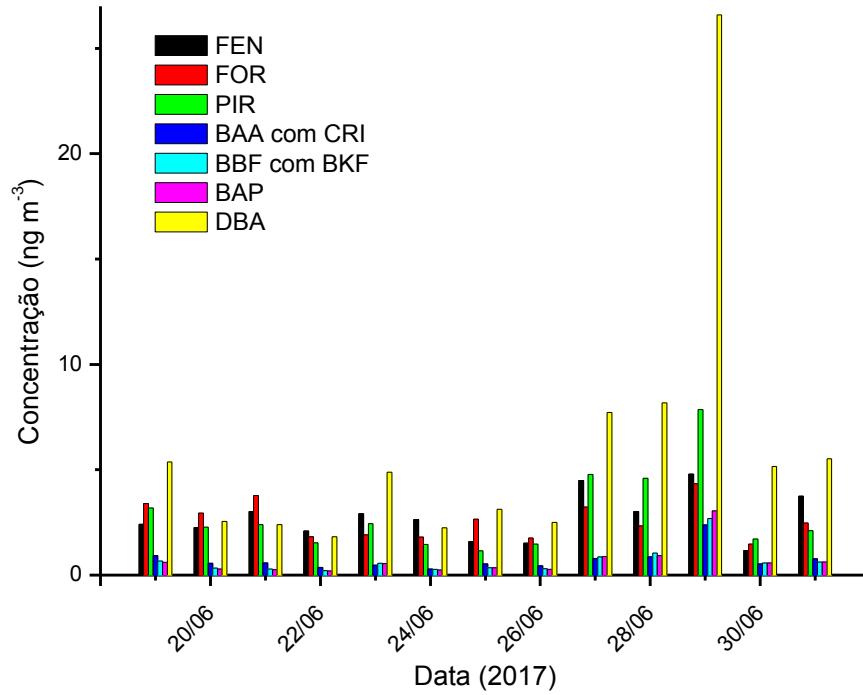
Tabela 07. Intervalo de concentração e média ($\bar{X} \pm \sigma_n$) para os HPA determinados entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B8.

HPA	MP _{1,0}		MP _{2,5}	
	Mín. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$	Mín. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$
	(ng m ⁻³)			
FEN	1,2 – 4,8	2,7 ± 1,1	0,9 – 13,2	4,2 ± 4,1
FOR	1,8 – 4,3	2,6 ± 0,9	1,1 – 7,5	2,8 ± 1,7
PIR	1,2 – 7,9	2,8 ± 1,9	1,2 – 7,4	2,9 ± 1,8
BAA com CRI	0,3 – 2,4	0,7 ± 0,5	0,3 – 1,9	0,7 ± 0,4
BBF com BKF	0,2 – 2,7	0,7 ± 0,6	0,2 – 2,5	0,6 ± 0,6
BAP	0,2 – 3,0	0,7 ± 0,8	0,2 – 2,8	0,6 ± 0,7
DBA	1,8 – 26,6	6,0 ± 6,5	1,8 – 24,3	5,8 ± 5,9

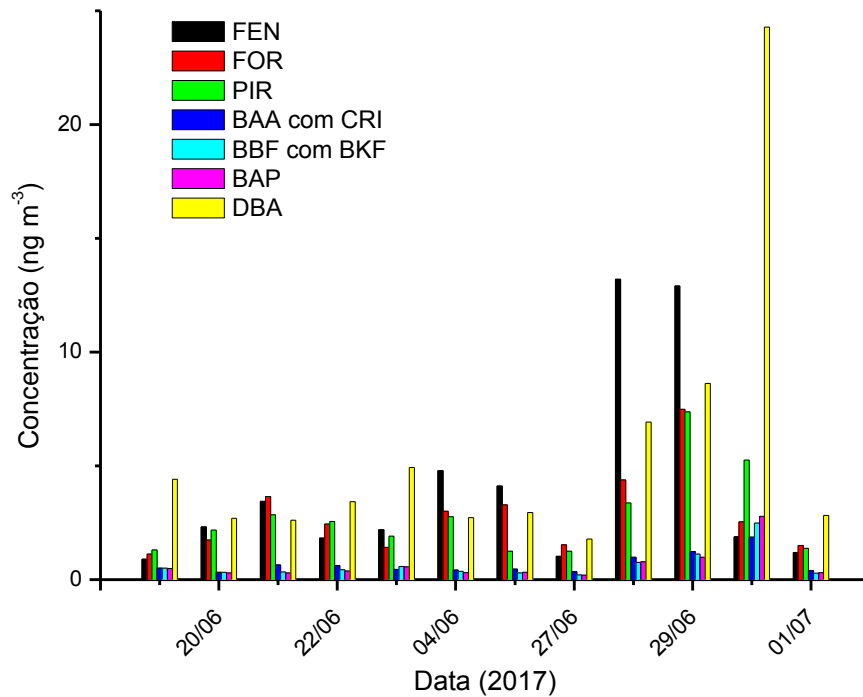
Fonte: o próprio autor.

A Figura 29 apresenta os resultados diários de HPA em MP_{1,0} e MP_{2,5} determinados por CLAE/DAD/DF com mistura B8.

Figura 29. Concentração diária de HPA no MP entre 19/06 e 01/07 de 2017 no Terminal Central de Ônibus de Londrina com frota abastecida com B8. a) MP_{1,0}; b) MP_{2,5}.



a)



b)

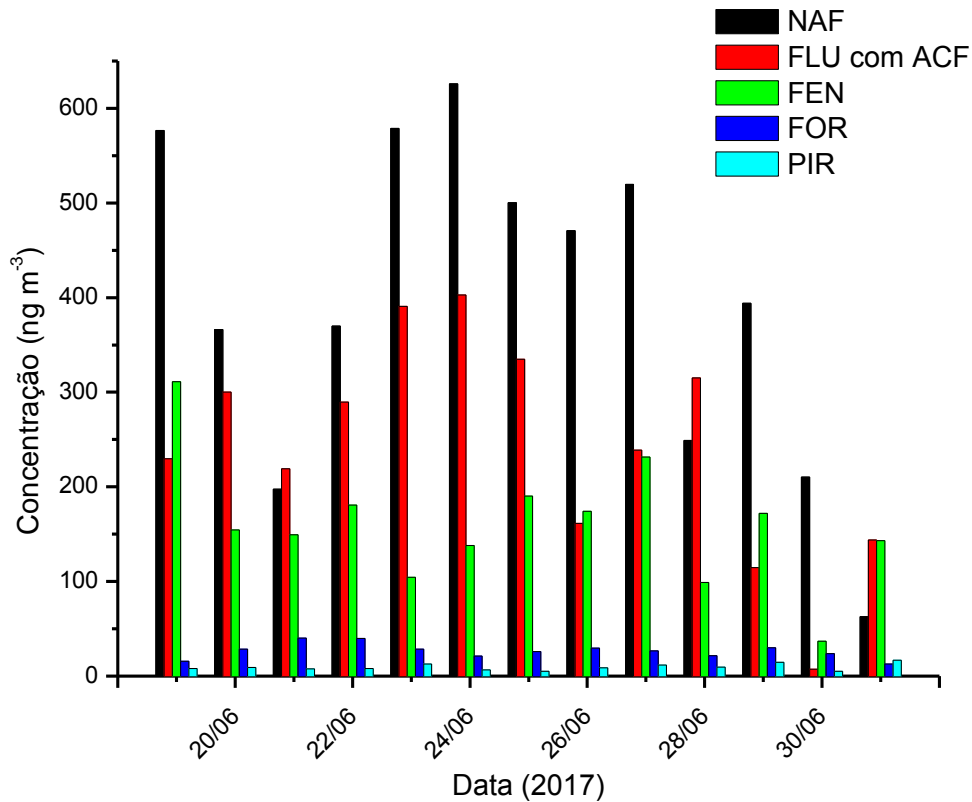
Fonte: o próprio autor.

DBA apresentou as concentrações médias mais elevadas na terceira campanha de amostragem, porém, a razão entre as concentração de DBA em $MP_{1,0}$ e a concentração em $MP_{2,5}$ indica que o composto se distribui uniformemente entre as duas frações de MP fino. Já o FEN apresentou concentração média 56% maior em $MP_{2,5}$ em relação ao $MP_{1,0}$, indicando sua presença principalmente nas partículas maiores. PIR e FOR também apresentaram distribuição uniforme entre as frações de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$.

NA fase gasosa, 13 amostras em duplicata foram obtidas nos cartuchos contendo resina XAD-4. A concentração final dos HPA foram determinadas pela média das concentrações dos cartuchos em paralelo. No total, 10 HPA na fase gasosa foram determinados durante a utilização da mistura biodiesel/diesel B8. Do total, cinco compostos foram encontrados em todos os dias de amostragem (NAF, FLU com ACF, FEN, FOR e PIR). ACF foi encontrado apenas em dois dias com concentrações de 336,3 e 244,1 $ng\ m^{-3}$. O composto ANT foi encontrado em três dias de amostragem com maior concentração igual a 2,9 $ng\ m^{-3}$. BAA com CRI foram determinados em dois dias de amostragem, com concentrações de 1,0 e 3,2 $ng\ m^{-3}$. BBF com BKF foram quantificados apenas no dia 01/07 de 2017 com concentração de 1,6 $ng\ m^{-3}$ e o BAP foi encontrado apenas no dia 19/06 de 2017 com concentração de 1,2 $ng\ m^{-3}$.

A Figura 30 apresenta as concentrações diárias na fase gasosa dos HPA determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina na terceira campanha de amostragem, compreendida entre 19/06 e 01/07 de 2017 com B8.

Figura 30. Concentrações diárias de HPA na fases gasosa no Terminal Central de Ônibus de Londrina em função da utilização da mistura biodiesel/diesel B8 entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017.

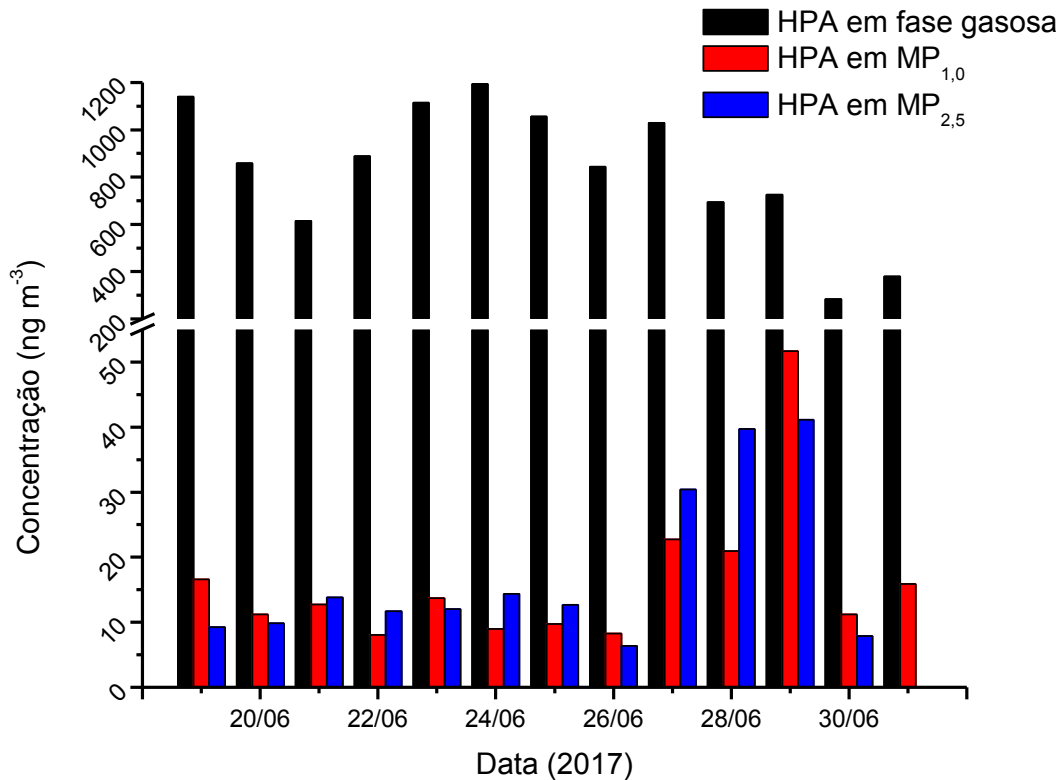


Fonte: o próprio autor.

A concentração de NAF variou entre 62,8 e 626,1 ng m⁻³ com média de 394,0 ± 172,9 ng m⁻³. Para FLU com ACF, a variação foi de 7,3 a 402,6 ng m⁻³, com média de 242,1 ± 113,9 ng m⁻³. FEN apresentou concentração média de 160,4 ± 66,2 ng m⁻³ e com variação entre 36,8 e 311,3 ng m⁻³. Para FOR, a variação foi entre 12,7 e 40,3 ng m⁻³ e com média de 26,4 ± 8,0 ng m⁻³. PIR teve concentração que variou foi entre 5,0 e 16,7 ng m⁻³ com média de 9,5 ± 3,5 ng m⁻³.

A Figura 31 apresenta a concentração diária total de HPA em fase gasosa e em MP_{1,0} e MP_{2,5} no Terminal entre 19/12 e 17/01 com B7. Desta forma, é possível observar que os HPA encontraram-se em concentrações mais elevadas na fase gasosa.

Figura 31. Concentração total de HPA nas fases gasosa e particulada MP_{1,0} e MP_{2,5} no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/06 e 01/07 com misturas biodiesel/diesel B8.



Fonte: o próprio autor.

A concentração média de NAF foi aproximadamente 200% superior entre a primeira e a terceira campanha, representando um aumento considerável para esses compostos com a variação da mistura B7 para B8.

Tavares Jr. et al. (2004) determinaram HPA em janeiro de 2002 no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina, quando a frota de ônibus era abastecida com diesel (B0). As análises foram realizadas na fase gasosa utilizando cartuchos recheados com XAD-2 para amostragem dos compostos. Nesse trabalho, 10 HPA foram encontrados (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno). HPAs de dois e três anéis aromáticos (NAF, ACE, FLU, ACF, FEN, ANT) representaram 90,2% da concentração total dos compostos. A faixa de concentração obtida variou entre $1,4 \pm 0,3 \text{ ng m}^{-3}$ para o benzo(a)antraceno a $348,0 \pm 32,7 \text{ ng m}^{-3}$ para o fenantreno. Em comparação, os HPA de dois e três anéis representaram 100% em B7 e 95,3% em

B8.

A Tabela 08 apresenta as médias das concentrações dos HPA determinados com o uso do B0 e misturas B7 e B8.

Tabela 08. Concentração ($\bar{X} \pm \sigma_n$) de HPA em fase gasosa no Terminal Central de Ônibus de Londrina em função do combustível utilizado na frota em uso (B0, B7 e B8).

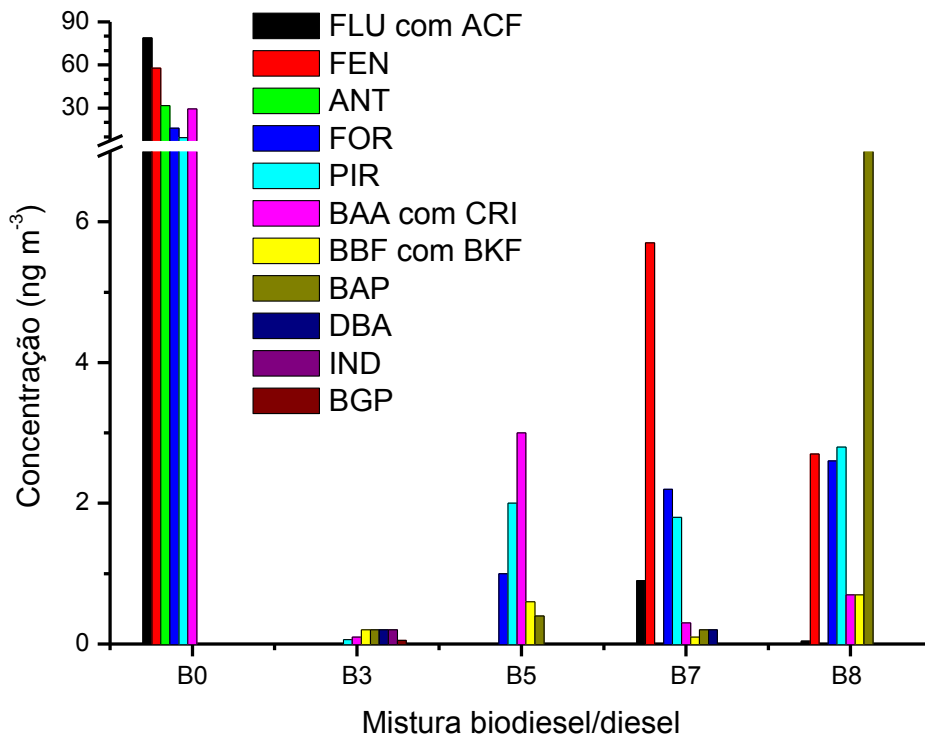
HPA (ng m ⁻³)	B0	B7	B8
NAF	97,7 ± 10,3	131,3 ± 90,8	394,0 ± 172,9
ACE	83,9 ± 8,2	49,3 ± 38,6	44,6 ± 110,6
ACF	61,4 ± 8,6	29,8 ± 40,7	242,1 ± 113,9
FLU	140,2 ± 17,3		
FEN	348,0 ± 32,7	76,2 ± 120,6	145,0 ± 110,0
ANT	31,1 ± 6,1	N.D	0,5 ± 1,1
FOR	37,9 ± 7,9	N.D	26,4 ± 8,0
PIR	39,8 ± 8,9	N.D	9,5 ± 3,5
BAA	1,4 ± 0,3	N.D	
CRI	1,7 ± 4,9	N.D	0,3 ± 0,9
BBF com BKF	N.D	N.D	0,1 ± 0,4
BAP	N.D	N.D	0,1 ± 0,3
Somatória (HPA total)	843,1	286,6	862,5

Fonte: o próprio autor.

NAF aumentou significativamente em B8 comparado à B0. Conforme Souza e Corrêa (2016), em medidas realizadas com diesel, o fator de emissão de NAF foi 46,5% superior em relação aos HPA leves (ACE, FLU, FEN e PIR) e que os HPA presentes no diesel tem uma contribuição importante na emissão total de HPA de dois e três anéis (leves). He et al. (2010) realizaram testes em motor Ciclo Diesel com mistura B0 e B20 em fase gasosa e particulada. As concentrações de naftaleno determinadas com a mistura B0 representaram 59,1% da concentração total de HPA enquanto que a mistura B20 representou 42,0% de NAF. Em fase gasosa, a concentração de HPA representou 77,1% da concentração total, mostrando que os resultados encontram-se majoritariamente em fase gasosa.

A Figura 32 apresenta a variação na concentração média de HPA no MP_{1,0} em função da adição de biodiesel ao óleo diesel determinados no piso inferior do Terminal Central de Londrina nos anos de 2004, 2008, 2014, 2016 e 2017.

Figura 32. Variação da concentração de HPA em MP_{1,0} em função da adição de biodiesel ao óleo diesel no Terminal Central de Ônibus de Londrina.

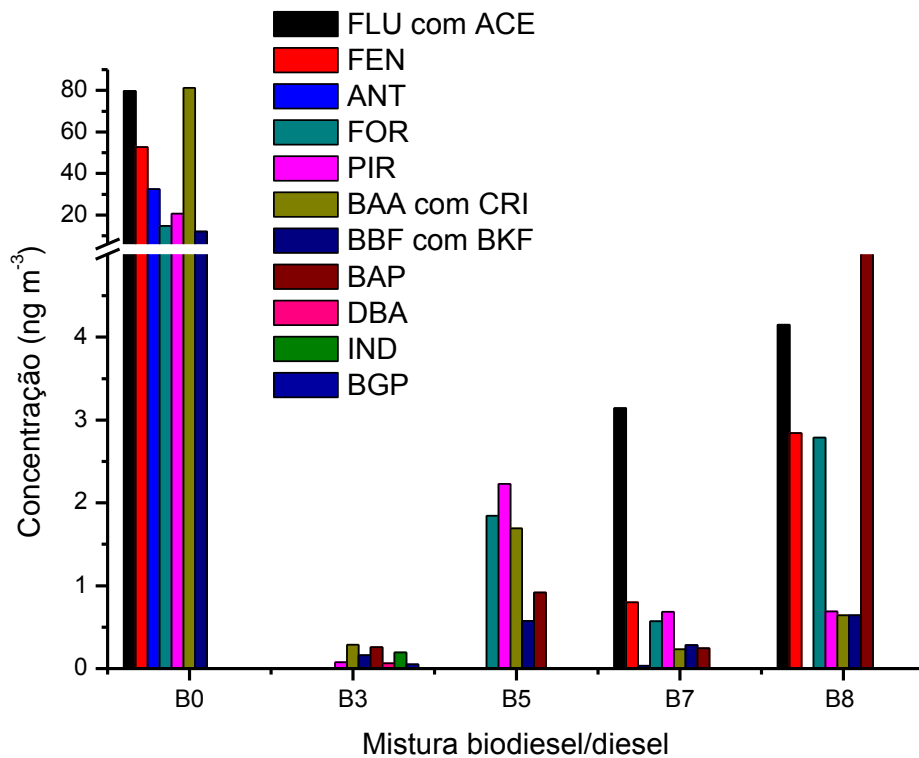


Obs.: B0 (Ferraz, 2005); B3 (Martins et al., 2012); B5 (Piracelli, 2015); B7 e B8 (este trabalho).

Fonte: o próprio autor.

A Figura 33 apresenta a variação na concentração média de HPA no MP_{2,5} em função da adição de biodiesel ao óleo diesel determinados no piso inferior do Terminal Central de Londrina nos anos de 2004, 2008, 2014, 2016 e 2017.

Figura 33. Variação da concentração de HPA em MP_{2,5} em função da adição de biodiesel ao óleo diesel no Terminal Central de Ônibus de Londrina.



Obs.: B0 (Ferraz, 2005); B3 (Martins et al., 2012); B5 (Piracelli, 2015); B7 e B8 (este trabalho).

Fonte: o próprio autor.

Considerando as concentrações totais dos HPA no MP_{1,0} determinados nas campanhas realizadas no interior do terminal desde B0 a B8, encontram-se as seguintes concentrações: em B0: 223,3 ng m⁻³; B3: 1,01 ng m⁻³; B5: 7,0 ng m⁻³; B7: 11,4 ng m⁻³ e B8: 16,5 ng m⁻³. Em relação ao MP_{2,5}, em B0: 293,8 ng m⁻³; B3: 1,1 ng m⁻³; B5: 7,2 ng m⁻³; B7: 6,0 ng m⁻³ e B8: 17,4 ng m⁻³, mostrando a redução dos HPA em função da adição do biodiesel.

Corrêa e Arbilla (2006) realizou testes em motores Ciclo Diesel de seis cilindros (tipo de motor mais utilizado em frota de ônibus urbano) determinou as concentrações de HPA em fase gasosa e particulada em função da adição de biodiesel em diesel (B0, B2, B5 e B20). No total, 12 HPA (NAF, ACE, FLU, ACF, FOR, FEN, ANT, PIR, CRI, BBK, BKF e BAA) foram quantificados e a redução de HPA total foi de 6,3% entre B0 e B5. Com a mistura B20 a redução foi de 17,2% em comparação com B0. Somente CRI apresentou aumento de concentração com B5 em relação a B0, os demais HPA apresentaram redução em suas concentrações.

Lin, Lee e Hou (2006) determinou as concentrações de HPA em misturas biodiesel/diesel (B0, B10, B20, B30, B50, B75 e B100) em fase gasosa e particulada. O biodiesel utilizado foi o de óleo de palma. A redução na concentração total de HPA foi de 13,2% com B10. As concentrações de MP também decrescem com a adição de 10% de óleo de palma.

Tsai et al. (2010) realizou testes em motor Ciclo Diesel com biodiesel de soja adicionado ao óleo diesel nas frações B0, B10, B20 e B50 em fase gasosa e particulada. As concentrações de HPA totais apresentaram uma redução de 48% entre as misturas B0 e B10, maior redução observada entre as misturas em estudo. HPA na fase gasosa representaram 76% da concentração total de HPA enquanto em fase particulada representaram 6%. Em relação aos HPA distribuídos em fase gasosa e particulada representou 18% do total.

5.4.5 Fenantreno Como Marcador No Ar Ambiente Em Função Da Adição Do Biodiesel Ao Diesel Em Motores Ciclo Diesel

O FEN na fase gasosa é o HPA encontrado frequentemente nas emissões veiculares de motores ciclo Diesel e por este fato vem sendo utilizado como traçador de emissões de frota veicular pesada (TAVARES JR et al., 2004). Para melhor compreensão sobre as alterações no perfil dos poluentes em função das misturas combustíveis, será apresentada a variação de FEN nas fases gasosa e no MP fino ao longo de campanhas de amostragem conduzidas no interior de um Terminal de ônibus acompanhando a adição regulamentada de biodiesel ao óleo diesel (SILVA JR et al., 2018). A Tabela 09 mostra os intervalos de concentração e média de FEN nas fases gasosa e no MP_{2,5} em campanhas de amostragem realizadas nos anos 2002, 2004, 2014, 2015, 2016 e 2017 no interior do Terminal de ônibus em função da composição das misturas biodiesel/diesel (B0, B5, B7 e B8).

Tabela 09. Intervalo de concentração e média de FEN nas fases gasosa e no MP_{2,5} nos anos de 2002, 2004, 2014, 2015, 2016 e 2017 no ar interior do Terminal de ônibus em Londrina, Paraná em função da composição das misturas biodiesel/diesel (B0, B5, B7 e B8)

Mistura biodiesel/diesel	Ano de amostragem	Fase	Intervalo (ng m ⁻³)	Média (ng m ⁻³)
B0	2002	FG	302 – 389	348
	2004	MP _{2,5}	4,0 - 115	59
B5	2014	FG	N.D. - 485	118
	2015	FG	124 – 165	150
B7	2016	FG	N.D. – 382	78
		MP _{2,5}	N.D. – 4,2	0,8
B8	2017	FG	37 – 311	145
		MP _{2,5}	0,9 – 13,2	4,1

Obs.: MP_{2,5} - B0 (FERRAZ, 2005); B3 (MARTINS et al., 2012); B5 (Piracelli, 2015); B7 e B8 (este trabalho). Fase gasosa: B0: (TAVARES JR et. al, 2004). B5 (SABINO, 2014); B5 (PIRACELLI, 2015). B7 e B8 (este trabalho).

Fonte: o próprio autor.

Nas determinações de HPA realizadas em 2002, com frota veicular abastecida com óleo diesel sem a adição de biodiesel (B0) foram determinados 10 HPA na fase gasosa, sendo o FEN encontrado em concentração mais elevada com valor médio de 348 ng m⁻³. Devido à elevada concentração em massa de FEN encontrada no ambiente foi proposta a razão de diagnóstico utilizando o FEN como indicador de fonte de poluição para a combustão do óleo diesel (TAVARES JR et al., 2004).

Ferraz (2005) realizou amostragens no mesmo ambiente no ano de 2004 a fim de obter informações sobre a presença de HPA na fração fina e grossa do material particulado em suspensão no interior do Terminal. Nesta época era utilizado o óleo diesel puro (B0) nos motores dos ônibus. Foi empregado um impactador em cascata de seis estágios do tipo BERNER com a capacidade de fracionamento do material particulado em seis estágios de diâmetro aerodinâmico: <0,06 µm (primeiro estágio), entre 0,06 e 0,18 µm (segundo estágio), entre 0,18 e 0,55 µm (terceiro estágio), entre 0,55 e 1,7 µm (quarto estágio), entre 1,7 e 4,9 µm (quinto estágio) e

entre 4,9 e 15 μm (sexto estágio). Para fins de comparação entre as distintas campanhas apresentadas neste trabalho, foram consideradas as concentrações de FEN encontradas abaixo de 1,7 μm representando a fração fina. A concentração média de FEN foi de 59 ng m^{-3} . A porcentagem de FEN na fração abaixo de 1,7 μm correspondeu a até 73% em relação ao MP com diâmetro inferior a 15 μm .

Com o início da adição obrigatória do biodiesel ao óleo diesel no início do ano de 2008 e com previsões de acréscimos para os anos futuros, foram realizadas campanhas de amostragem no mesmo local para verificar os impactos da combustão das misturas nos motores ciclo Diesel na qualidade do ar do Terminal.

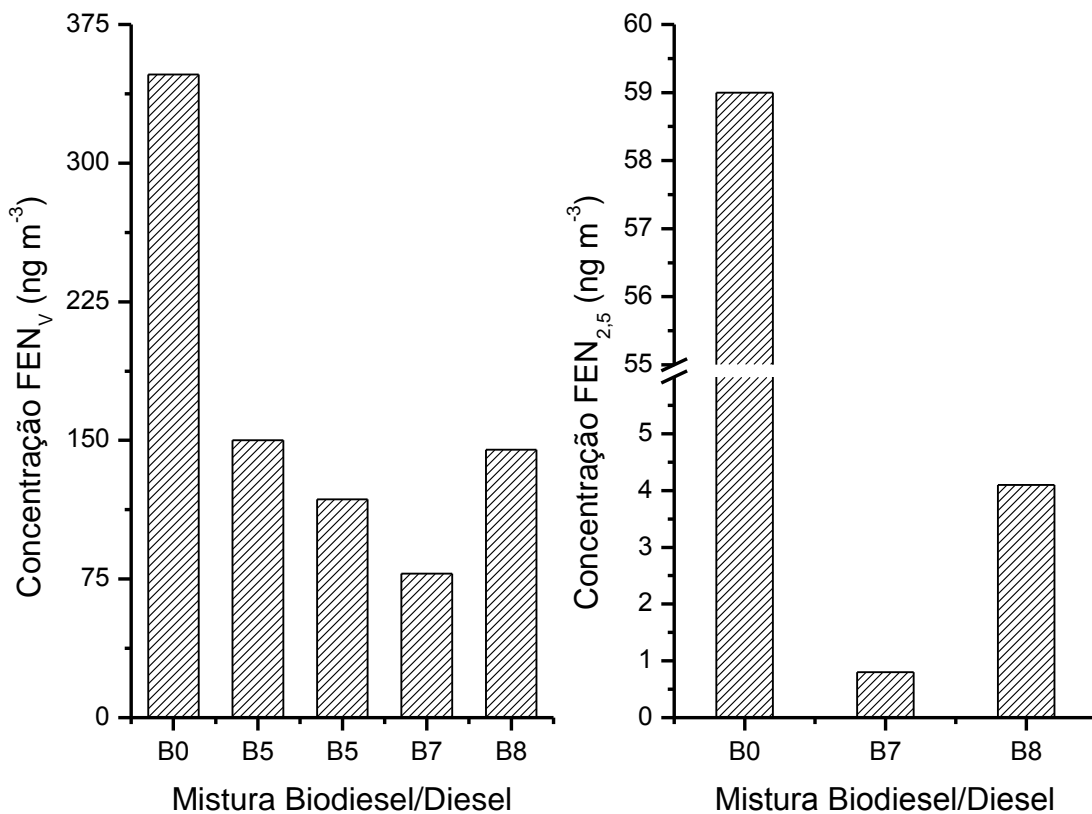
Em campanhas de amostragem realizadas em 2012 e 2013, com frota veicular abastecida por B5, foram utilizados cartuchos contendo resina XAD-4 para coleta de HPA na fase gasosa. Em 2012 e 2013 foram obtidas as médias de 150 e 118 ng m^{-3} de FEN, respectivamente.

Durante a campanha em 2016, os veículos circulavam utilizando mistura biodiesel/diesel B7. Foram obtidas amostras utilizando os tubos recheados com XAD-4 para HPA na fase gasosa e o ciclone $\text{MP}_{2,5}$ para a fase particulada fina. Na fase gasosa o FEN foi determinado com concentração média de 78 ng m^{-3} . Em relação ao FEN no $\text{MP}_{2,5}$ a concentração média foi de 0,8 ng m^{-3} .

Em 2017, durante o uso de mistura B8, foi realizada campanha de medidas repetindo as mesmas condições de amostragem. Foram observadas as concentrações médias de FEN gasosa de 145 ng m^{-3} e 4,1 ng m^{-3} para o FEN no $\text{MP}_{2,5}$.

A Figura 34 apresenta as concentrações médias de FEN em ng m^{-3} nas fases gasosa (FEN_G) e no material particulado fino ($\text{FEN}_{2,5}$) ao longo das campanhas de amostragem realizadas no interior do Terminal de ônibus com a variação das misturas biodiesel/diesel.

Figura 34. Concentração média de fenantreno na fase gasosa (FEN_G) nas campanhas B0 a B8 e no MP fino ($FEN_{2,5}$) nas campanhas B0, B7 e B8 realizadas no Terminal de ônibus urbano em Londrina, Paraná.



Fonte: SILVA JR; 2018.

Como informação complementar, Santos et al. (2011) realizaram campanhas no Terminal de ônibus da Lapa, na cidade de Salvador, Brasil, onde as medidas foram realizadas utilizando o amostrador de grande volume (Hi-Vol MP_{2,5}) para coleta de HPA na fração MP fina. Os resultados apresentados mostraram a concentração média de $FEN_{2,5}$ de $10,0\ ng\ m^{-3}$. As determinações foram realizadas em 2010, quando da utilização da mistura combustível B4. Estes dados mostram a diminuição do $FEN_{2,5}$ comparados com os dados em Londrina para B0. Apesar das condições locais serem diferentes, considera-se a combustão biodiesel/diesel como fonte predominante nestes ambientes.

O aumento da eficiência de combustão decorrente de moderadas adições de biodiesel ao óleo diesel puro (B20) levam à diminuição na geração de HPA

e a conseqüente emissão para a atmosfera (TSAI et al., 2010; RODRIGUES et al., 2012).

As variações encontradas no perfil de FEN em relação a adição de biodiesel ao óleo diesel, representam a possibilidade de melhoria relativa na qualidade do ar em ambientes impactados pela combustão em veículos. Ao longo do período considerado neste trabalho, outros fatores como a renovação da frota veicular e a mudança na condução dos ônibus em desligar os motores quando em período de espera, puderam contribuir para a alteração do perfil de concentração de alguns poluentes decorrentes da queima de misturas combustíveis.

Finalmente, comparando medidas realizadas no interior do Terminal de ônibus de Londrina, os valores observados durante as campanhas B0 com os medidos na campanha B8, quando da adição de 8% de biodiesel ao óleo diesel, observou-se que ocorreu a redução de 93% na concentração média do FEN_{2,5} e 42% de FEN_G. Por outro lado, foi também observado que a adição do biodiesel ao óleo diesel aumentou a emissão de acetaldeído em relação ao formaldeído (PINTO, et al.; 2014). Com relação à emissão de material particulado fino os resultados indicaram pouca variação na concentração em massa do MP_{2,5} com a adição de biodiesel ao óleo diesel.

A presença de HPA no ar ambiente do Terminal de ônibus urbano de Londrina expõe as pessoas à riscos. Neste ambiente, a concentração dos HPA decorrente da combustão da mistura diesel/biodiesel ainda é elevada observando os valores recomendados pela WHO. Considerando a importância dos HPA e os riscos à saúde associados à sua exposição, as emissões decorrentes do uso do óleo diesel com a adição crescente do biodiesel devem continuar sendo investigadas.

Não há mundialmente valor de referência recomendado para concentrações máximas de HPA no ar. Estes compostos são tipicamente constituintes de misturas complexas. Alguns HPA são potentes carcinógenos, que podem interagir com vários outros compostos. Além disso, os HPA no ar estão ligados às partículas, que podem desempenhar preocupante papel na sua carcinogenicidade. Sendo assim, os níveis de HPA no ar devem ser mantidos tão baixos quanto possível (IARC, 2012).

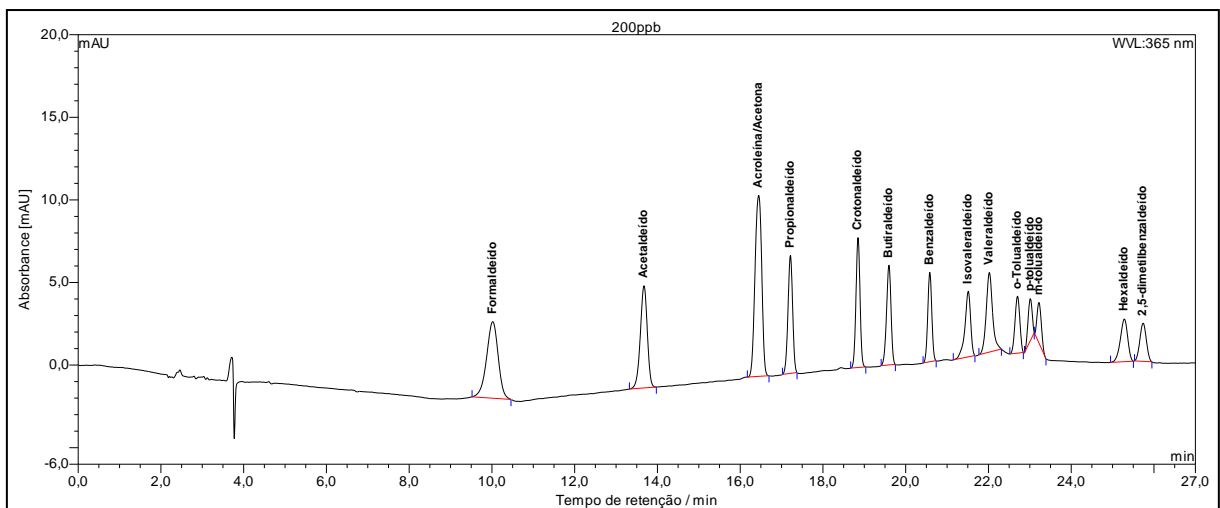
5.5 COMPOSTOS CARBONÍLICOS EM FASE GASOSA

Foram obtidas 112 amostras nas campanhas de B7 e B8, sendo

reduzido esse valor a 56 amostras pela junção dos cartuchos em série. Na primeira campanha de amostragem, entre 19/10 e 03/11 de 2016 com B7, 30 amostras em duplicata foram obtidas, resultando em 15 amostras. Na terceira campanha de amostragem, entre 19/06 e 01/07 de 2017 com B8, 26 amostras em duplicata foram obtidas, correspondendo a um total de 13 amostras. Foram reservados 10% das amostras para análise dos brancos de campo e 10% das amostras para análise dos brancos de laboratório. Os valores de concentração dos CC apresentados correspondem aos valores médios diários das duplicatas das amostras coletadas em paralelo.

Os valores de concentração dos CC determinadas nos cartuchos brancos de campo e de laboratório foram subtraídos da concentração dos CC nas amostras e foram utilizadas na determinação dos limites de detecção e quantificação. A Figura 35 apresenta a separação cromatográfica dos compostos carbonílicos do padrão contendo os 15 CC analisados na concentração de 200 ng mL^{-1} determinados por UV-VIS em 365 nm pela técnica cromatográfica empregada.

Figura 35. Separação cromatográfica da solução padrão (200 ng mL^{-1}) contendo 15 CC obtidas pela técnica cromatográfica empregada na quantificação dos compostos de interesse em fase gasosa. Cromatograma obtido pela detecção na região do UV-VIS em 365 nm.



Fonte: o próprio autor.

Através do cromatograma (Figura 35) da separação da solução padrão de concentração 200 ng mL^{-1} , observa-se que os compostos acetona e

acroleína não foram separados pela técnica cromatográfica empregada, sendo, desta forma, quantificados juntos. A Tabela 10 apresenta as equações da reta e o coeficiente de determinação (R^2) para os CC analisados.

Tabela 10. Parâmetros analíticos (equação da reta e coeficiente de determinação) para a determinação de CC através da técnica cromatográfica (CLAE/DAD).

Composto	Equação da reta	R^2 *
Formaldeído	$y = 0,073x - 0,0056$	0,9987
Acetaldeído	$y = 0,0059x + 0,007$	0,9987
Acetona com Acroleína	$y = 0,001x + 0,0154$	0,9991
Propanal	$y = 0,0045x + 0,0116$	0,9991
(2E)-but-2-enal	$y = 0,0044x + 0,0053$	0,9992
Butanal	$y = 0,0035x + 0,0273$	0,9949
Benzaldeído	$y = 0,003x + 0,0061$	0,9994
Isopentanal	$y = 0,0031x - 0,0034$	0,9990
Pentanal	$y = 0,0029x + 0,2702$	0,9941
<i>o</i> -Tolualdeído	$y = 0,0023x + 0,0018$	0,9991
<i>p</i> -Tolualdeído	$y = 0,0015x + 0,0043$	0,9993
<i>m</i> -Tolualdeído	$y = 0,0014x + 0,0027$	0,9988
Hexaldeído	$y = 0,0026x + 0,0061$	0,9991
2,5-dimetilbenzaldeído	$y = 0,0021x + 0,0046$	0,9995

* R^2 = Coeficiente de determinação.

Fonte: o próprio autor.

Os limites de detecção foram determinados considerando $3s_0$ (três vezes o desvio padrão) de 6 determinações independentes dos brancos de campo. O limite de quantificação foi determinado considerando $10s_0$ (dez vezes o desvio padrão) de seis determinações independentes dos brancos de campo (THOMPSON, ELLISON; WOOD, 2002). Os valores de LD e LQ obtidos pelo método são apresentados na Tabela 11.

Os testes de recuperação dos CC retidos nos cartuchos DNPH foram realizados adicionando quantidades conhecidas de CC padrão. Obtiveram-se valores em torno de 100% para os CC analisados.

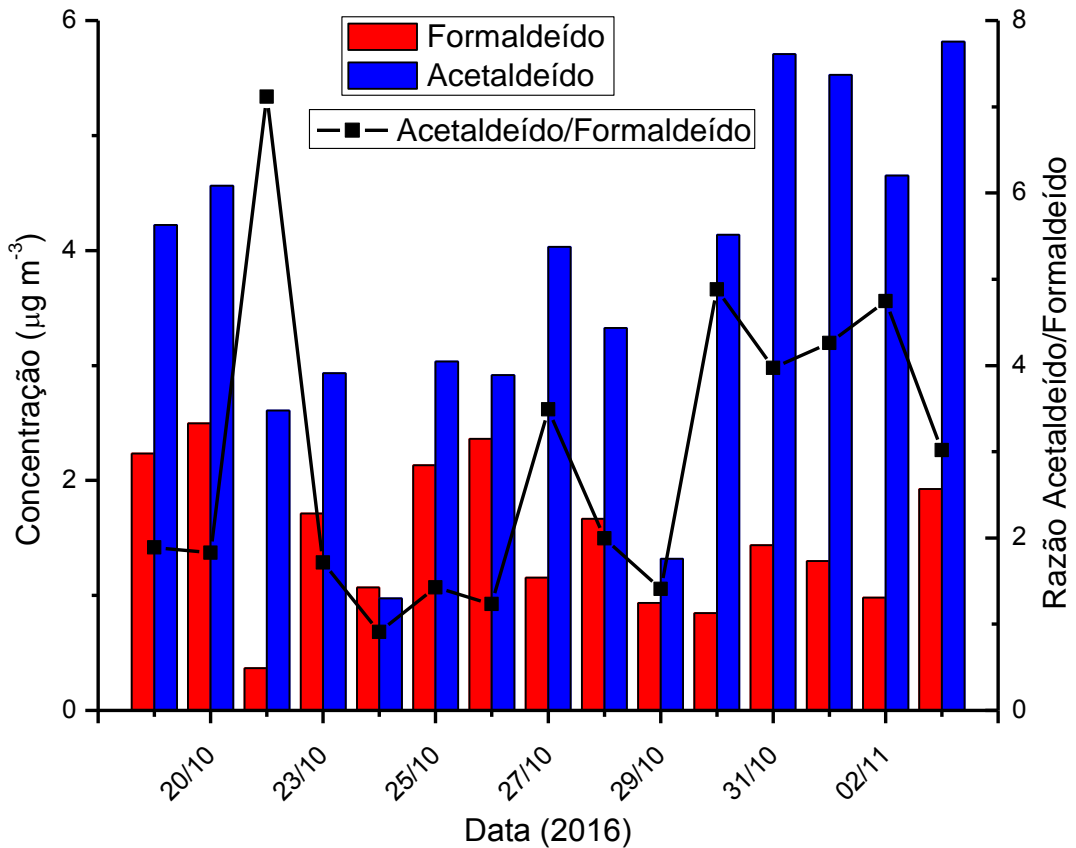
Tabela 11. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os CC empregando a técnica cromatográfica (CLAE/DAD).

Composto	LD (ng mL⁻¹)	LQ (ng mL⁻¹)
Formaldeído	6,6	20,0
Acetaldeído	0,2	0,7
Acetona com Acroleína	0,6	2,0
Propanal	0,9	2,9
(2E)-but-2-enal	0,2	0,5
Butanal	0,8	2,3
Benzaldeído	0,5	1,6
Isopentanal	6,6	20
Pentanal	0,003	0,009
o-Tolualdeído	3,7	11,1
p-Tolualdeído	0,8	2,5
m-Tolualdeído	0,5	1,6
Hexandeído	0,7	2,2
2,5-dimetilbenzaldeído	1,4	4,4

Fonte: o próprio autor.

Na primeira campanha de amostragem com utilização de B7, entre 19/10 e 03/11 de 2016, 11 CC foram quantificados em fase gasosa. Os compostos propanal, (2E)-but-2-enal, butanal, pentanal, 2,5-dimetilbenzaldeído, o-tolualdeído e p-tolualdeído não foram determinados. A Figura 36 apresenta os resultados diários de formaldeído e acetaldeído no Terminal Central de Ônibus de Londrina com utilização de B7.

Figura 36. Concentração diária de formaldéido e acetaldeído e razão AA/FA no Terminal Central de Ônibus de Londrina com utilização de B7 entre 19/10 e 03/11 de 2016.

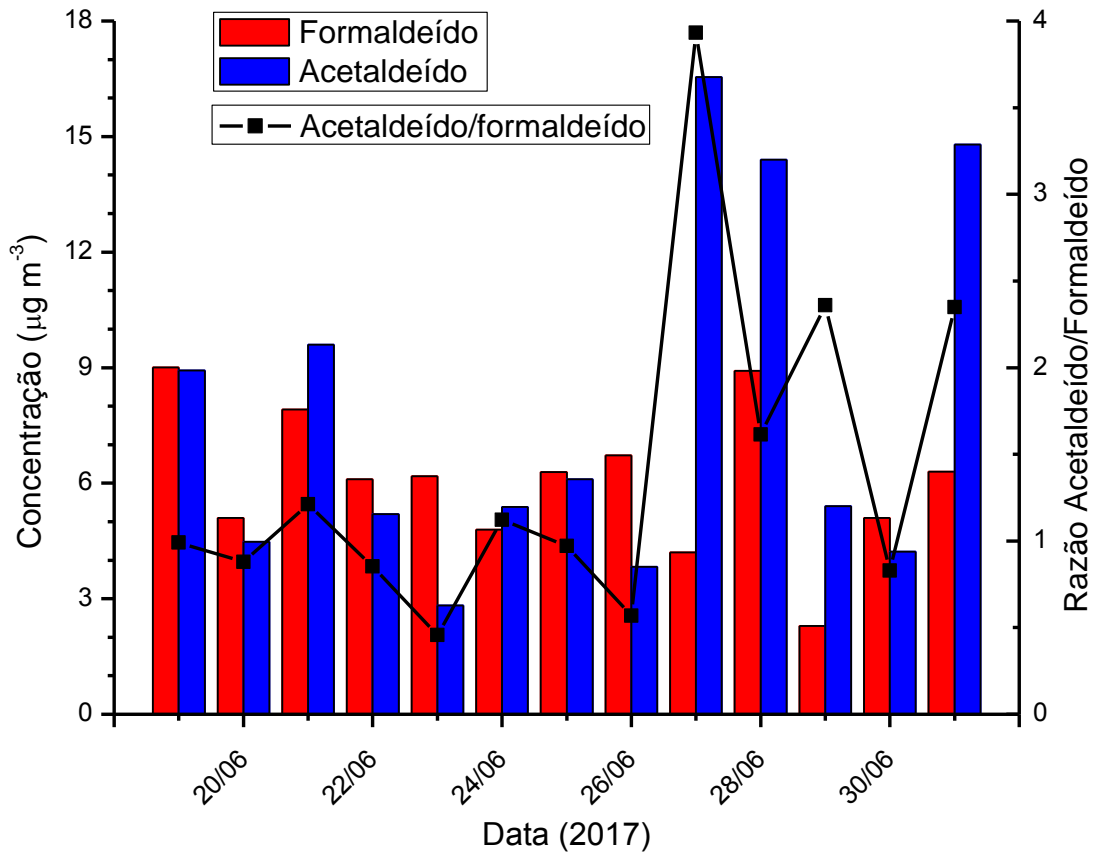


Fonte: o próprio autor.

A concentração de formaldéido variou entre 0,4 e 2,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ e a média foi de $1,5 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$. O acetaldeído variou entre 1,0 e 5,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $3,7 \pm 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$. No dia 24/10, a concentração de formaldéido foi levemente superior a concentração de acetaldeído, nos demais dias, a concentração de acetaldeído foi superior a de formaldéido. Em média, a concentração de acetaldeído foi 147% superior à concentração média de formaldéido.

A Figura 37 apresenta a concentração diária de formaldéido e acetaldeído, assim como a razão AA/FA no Terminal Central de Ônibus de Londrina, entre os dias 19/06 e 01/07 de 2017 com a utilização da mistura B8.

Figura 37. Concentração diária de formaldéido e acetaldeído e razão AA/FA no Terminal Central de Ônibus de Londrina com utilização de B8 entre 19/06 e 01/07 de 2017.



Fonte: o próprio autor.

Na terceira campanha de amostragem, a concentração de formaldéido variou entre 2,3 e 9,0 µg m⁻³ com média de 6,1 ± 1,9 µg m⁻³. Para o acetaldeído, a concentração média foi de 7,8 ± 4,6 µg m⁻³. Nessa campanha, a concentração média de acetaldeído foi superior em 15% em relação à concentração de formaldéido. Observa-se que a concentração média de formaldéido foi 306% maior na campanha B8 em relação a B7, enquanto a concentração média de acetaldeído teve elevação de 110% entre as campanhas B7 e B8.

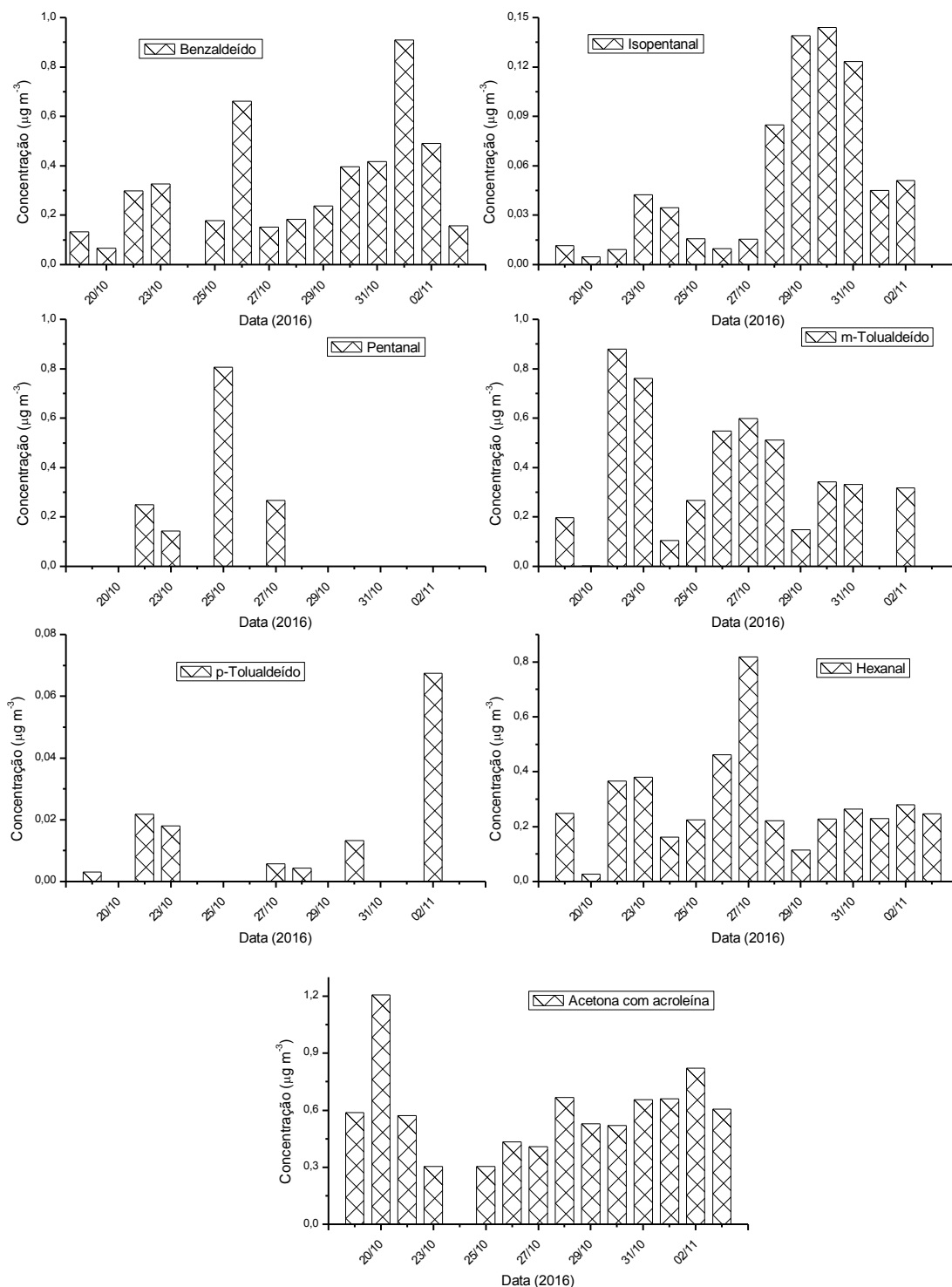
As razões AA/FA médias foram de 2,9 ± 1,8 e 1,4 ± 1,0 para as misturas B7 e B8, respectivamente, caracterizando a maior contribuição da combustão da mistura biodiesel/diesel como fonte potencial de emissão de acetaldeído no ar ambiente local. A razão AA/FA maior que 1 indica a predominância de fontes de origem antrópica (PINTO et al.; 2014). O valor de AA/FA de 1,9 foi obtido no mesmo

local com uso restrito de veículos ciclo diesel com mistura B3 (SILVA JÚNIOR, 2008). Guarieiro et al. (2008) calculou o valor de AA/FA de 2,9 para B10, em estudos com variação na composição da mistura biodiesel/diesel.

A Figura 38 apresenta as concentrações diárias para propanal, benzaldeído, isopentanal, o-tolualdeído, hexanal e acetona com acroleína com mistura B7. Nesse período, hexanal foi determinado em todos os dias de campanha, a concentração média foi de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração média para acetona com acroleína foi de $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$. Para o benzaldeído, a concentração média determinada foi de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Isopentanal com concentração média de $0,05 \pm 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ e pentanal com concentração média de $0,1 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$. O composto *m*-tolualdeído apresentou concentração média de $0,3 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ e *p*-tolualdeído apresentou as concentrações ainda menores com média de $0,01 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-3}$.

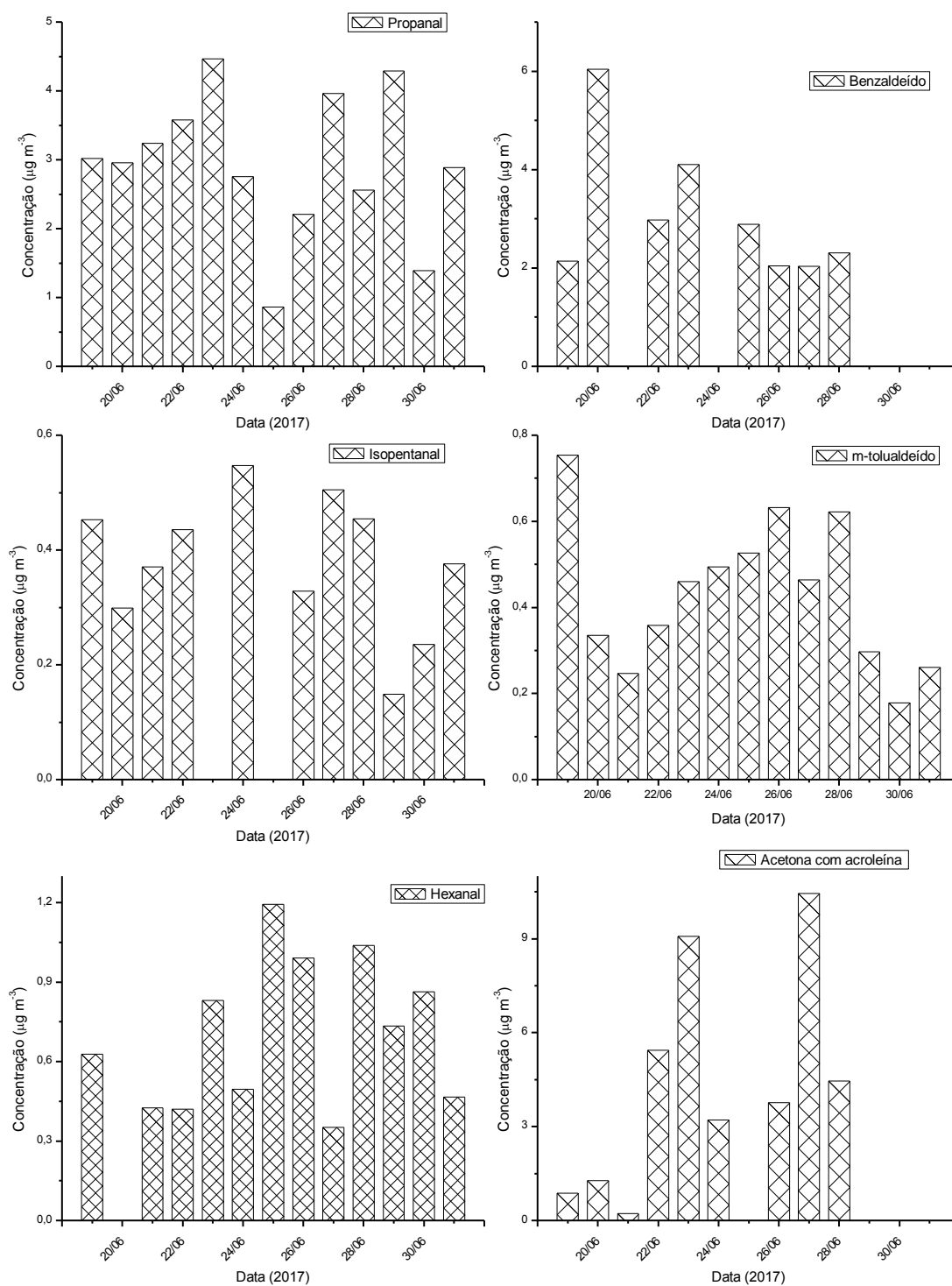
A Figura 39 apresenta as concentrações médias de propanal, benzaldeído, isopentanal, *m*-tolualdeído, hexanal e acetona com acroleína determinadas no Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/06 a 01/07 de 2017 com a utilização da mistura B8. Durante essa campanha de amostragem, propanal e *m*-tolualdeído foram determinados em todos os dias de campanha, com concentrações médias de $2,9 \pm 1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,4 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. A concentração média determinada para o benzaldeído foi de $1,9 \pm 1,9 \mu\text{g m}^{-3}$. Isopentanal apresentou concentração média de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Para os compostos hexanal e acetona com acroleína as concentrações médias foram de $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3,0 \pm 3,6 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

Figura 38. Concentrações diárias de benzaldeído, isopentanal, pentanal, *m*-tolualdeído, *p*-tolualdeído, hexanal e acetona com acroleína no Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/10 a 03/11 de 2016 com B7.



Fonte: o próprio autor.

Figura 39. Concentrações diárias de propanal, benzaldeído, isopentanal, *m*-tolualdeído, hexanal e acetona com acroleína no Terminal Central de Ônibus de Londrina no período de 19/06 a 01/07 de 2017 com B8.



Fonte: o próprio autor.

A tabela 12 apresenta os intervalos de concentração e as concentrações médias dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina com a utilização das misturas biodiesel/diesel B7e B8.

Tabela 12. Intervalo de concentração e concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina com a utilização das misturas B7 e B8.

Composto	B7 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		B8 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Min. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$	Min. – Máx.	$\bar{X} \pm \sigma_n$
Formaldeído	0,4 – 2,4	$1,5 \pm 0,6$	2,3 – 9,0	$6,1 \pm 1,9$
Acetaldeído	1,0 – 5,8	$3,7 \pm 1,5$	2,8 – 16,5	$7,8 \pm 4,6$
Acetona com Acroleína	n.d – 1,2	$0,6 \pm 0,3$	n.d – 10,4	$3,0 \pm 3,6$
Propanal		n.d	0,8 – 4,5	$2,9 \pm 1,0$
Benzaldeído	0,1 – 0,9	$0,3 \pm 0,2$	n.d – 6,0	$1,9 \pm 1,9$
Isopentanal	n.d – 0,14	$0,05 \pm 0,05$	n.d – 0,5	$0,3 \pm 0,2$
Pentanal	n.d – 0,8	$0,1 \pm 0,2$		n.d
m-tolualdeído	n.d – 0,9	$0,3 \pm 0,3$	0,2 – 0,8	$0,4 \pm 0,2$
p-tolualdeído	n.d – 0,06	$0,01 \pm 0,02$		n.d
Hexanal	0,2 – 0,8	$0,3 \pm 0,2$	n.d – 1,2	$0,6 \pm 0,3$

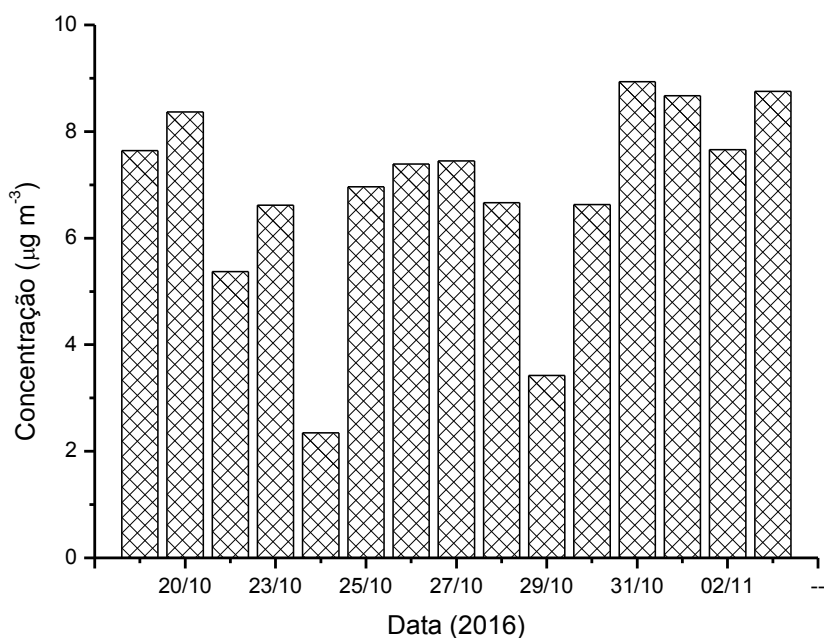
Fonte: o próprio autor.

A concentração de formaldeído e acetaldeído tiveram elevação de 306 e 110%, respectivamente de B7 para B8. O propanal não foi determinado na primeira campanha de amostragem B7, enquanto os compostos pentanal e *p*-tolualdeído não foram determinados na terceira campanha de amostragem, B8. Todos os CC determinados nas duas campanhas de amostragem (B7 e B8) sofreram elevação em suas concentrações médias. O CC acetona com acroleína teve concentração elevada em 400% entre as campanhas B7 e B8 e o benzaldeído teve concentração elevada em 533%. Os compostos acetona com acroleína, propanal e benzaldeído apresentaram as maiores elevações nas concentrações médias entre as campanhas B7 e B8, enquanto o composto pentanal e o *p*-tolualdeído apresentaram redução nas concentrações médias.

A Figura 40 apresenta as concentrações diárias de CC totais determinados pela soma das concentrações diárias individuais dos CC no Terminal Central de Londrina com utilização da mistura B7. A concentração de CC totais variou entre 2,3 e 8,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ e a concentração média de $6,8 \pm 1,9 \mu\text{g m}^{-3}$. A Figura 41 apresenta as concentrações diárias totais de CC na terceira campanha de amostragem no Terminal Central de Ônibus de Londrina com a utilização da mistura B8. Nesse período, a variação da concentração total dos CC foi de 12,2 a 39,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $25,5 \pm 7,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Esses resultados representam um aumento médio de 275% na concentração dos CC determinados no Terminal entre as campanhas B7 e B8. Cabe ressaltar, que os compostos acetaldeído, propanal, benzaldeído e acetona com acroleína contribuíram com 61% das concentrações de CC na mistura B8 e que esses compostos sofreram os maiores incrementos em suas concentrações.

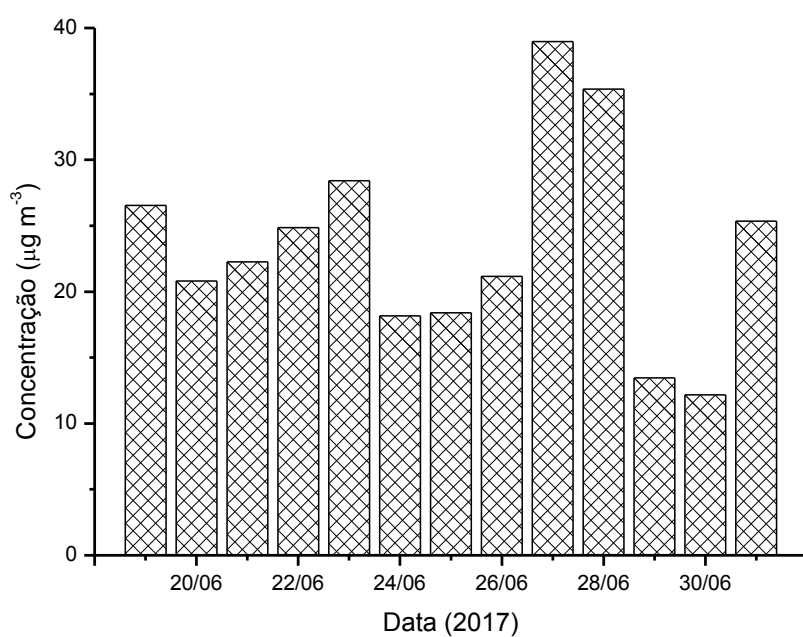
Pinto e Solci (2007) realizaram determinações de formaldeído e acetaldeído no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina quando a frota era abastecida com diesel puro (B0). As determinações foram realizadas no verão do ano de 2002. A concentração de formaldeído encontrada variou entre 7,6 e 12,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ com concentração média de $9,8 \pm 1,4 \mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações de acetaldeído variaram entre 0,9 e 3,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ com concentração média de $2,3 \pm 0,9 \mu\text{g m}^{-3}$. Esses resultados mostram que a concentração média de formaldeído sofreu uma redução de 38% entre B0 e B8. Já o acetaldeído teve concentração média elevada em 239% entre B0 e B8. Desse modo, é possível perceber que as razões médias de acetaldeído/formaldeído variaram de 0,23 a 2,78 entre as campanhas B0 e B8, mostrando que as concentrações de CC correspondem a emissões recentes de misturas biodiesel/diesel.

Figura 40. Concentração diária total dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/10 e 03/11 com a utilização da mistura B7.



Fonte: o próprio autor.

Figura 41. Concentração diária total dos CC determinados no Terminal Central de Ônibus de Londrina entre 19/06 e 01/07 com a utilização da mistura B8.



Fonte: o próprio autor.

Silva Júnior (2008) realizou determinações de CC no piso inferior do Terminal Central de Ônibus de Londrina com mistura B3 em julho de 2008. As concentrações de formaldeído variaram entre 2,3 e 3,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ com concentração média de $3,11 \pm 0,54 \mu\text{g m}^{-3}$. Para acetaldeído, a concentração variou entre 9,0 a 19,9 $\mu\text{g m}^{-3}$, a concentração média foi de $8,5 \pm 2,8 \mu\text{g m}^{-3}$. Esses resultados mostram que a concentração de formaldeído aumentou em 97% enquanto a concentração de acetaldeído sofreu uma redução de 20% entre as campanhas de B3 e B8.

Rodrigues et al. (2012) realizou determinações de 6 CC (formaldeído, acetaldeído, acetona, propanal, (2E)-but-2-enal e benzaldeído) no Terminal de Ônibus da Lapa, em Salvador, BA, em maio de 2010, quando a frota de ônibus foi abastecida com a mistura B5. Os resultados mostram que a concentração média de formaldeído teve um aumento de 53% com o aumento do biodiesel (de B0 para B5) enquanto a concentração de acetaldeído teve aumento de 589% (de B0 para B5).

Corrêa e Arbilla (2008), utilizando um motor Ciclo Diesel de seis cilindros (típico da frota urbana de ônibus), determinou as concentrações de 7 CC (formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, butanal e benzaldeído) em função do combustível utilizado (B0, B2, B5, B10 e B20). Usando condições operacionais controladas, determinou-se que a concentração do composto benzaldeído teve redução 5,7% com a mistura B10 em relação ao B0. Os demais compostos apresentaram elevação nas concentrações com o aumento da porcentagem de biodiesel no óleo diesel. Formaldeído apresentou aumento de 17,6% em suas concentrações em relação a B0 e B8, do mesmo modo, acetaldeído teve aumento de 5,4%, acetona com acroleína teve aumento de 11,1%, propanal teve aumento de 4,6% e butanal apresentou aumento de 16% em suas concentrações. Em condições reais de operação, apenas o formaldeído apresentou redução em suas concentrações em função da adição de biodiesel (de B0 para B8). Os demais compostos apresentaram elevações significativas entre as misturas B0 e B8.

Em testes realizados em motores com condições controladas, as emissões de CC apresentam uma forte correlação com o teor de biodiesel, indicando que CC apresentam concentrações que são fortemente influenciadas pelo teor de biodiesel e que por ser formado por moléculas de ésteres, estas provavelmente são as fontes de CC em emissões de misturas biodiesel/diesel (CORREA; ARBILLA, 2008).

Guariero et al. (2008), utilizando motor Ciclo Diesel, determinou a concentração de 5 CC (formaldeído, acetaldeído, acroleína, propanal e butanal) em condições controladas de operação com os combustíveis B0, B2, B5, B10, B20, B50, B75 e B100. Verificaram no estudo, que a concentração de formaldeído aumentou em 34% e acroleína aumentou em 218% com o incremento de biodiesel (de B0 para o B10). Os demais compostos apresentaram redução em suas concentrações com o incremento de biodiesel (de B0 para o B10). Acetaldeído apresentou redução de 7%, propanal apresentou redução de 19% e butanal apresentou redução de 21%.

O efeito do biodiesel no ambiente vem sendo investigado e os estudos indicam que ocorre redução nas emissões principalmente nos poluentes legislados como monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais, material particulado e compostos de enxofre (CORRÊA; ARBILLA, 2008). No entanto, poluentes não legislados, como os compostos carbonílicos vem apresentando um aumento considerável, como foi apresentado através dos resultados obtidos no interior do Terminal Central de Londrina.

É comprovado que os compostos oxigenados têm efetiva participação na química da troposfera por serem precursores de poluentes secundários como o ozônio. Formaldeído e acetaldeído são classificados pela EPA como prováveis carcinogênicos aos humanos. Considerando a elevação do teor de biodiesel em 15% até o ano de 2023 aprovada por Resolução brasileira, a questão do aumento na emissão dos CC em função das misturas biodiesel/diesel deverá ser considerada afim de evitar impacto ainda maior destes compostos à saúde e ao ambiente.

6 CONCLUSÃO

Utilizando o interior do Terminal de ônibus urbano em Londrina, foram realizadas três campanhas de amostragem a fim de investigar a variabilidade nas concentrações de poluentes atmosféricos como MP fino, BC, HPA e CC. As amostragens foram realizadas durante o uso de misturas biodiesel/diesel B7 e B8 nos motores ciclo Diesel dos veículos.

A concentração do material particulado fino ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) diminuiu sendo que a razão $MP_{1,0}/MP_{2,5}$ aumentou mostrando o incremento de $MP_{1,0}$ na fração fina do MP.

Black Carbon foi determinado nas frações do MP fino e em comparação entre as amostragens houve diminuição na concentração.

HPA nas fases gasosa e particulada foram analisados e os resultados mostraram que, em geral, houve um aumento na concentração dos HPA de B7 a B8 principalmente em função da concentração de naftaleno. A concentração total dos HPA na fase gasosa foi superior à concentração dos HPA na fase particulada fina. Especificamente para o FEN, medidas na fase gasosa e no material particulado fino mostraram que houve uma diminuição na concentração em massa com a adição do biodiesel ao óleo diesel (B8).

Os CC apresentaram aumento na concentração de B7 para B8. FA e AA estiveram em maiores concentrações em relação a outros CC. A concentração de acetaldeído aumentou consideravelmente com o aumento do biodiesel na mistura. Foram obtidos valores acima da unidade para a razão AA/FA, que caracteriza a contribuição da combustão da mistura biodiesel/diesel como fonte potencial de emissão de acetaldeído no ar ambiente. Acetona com acroleína foram determinadas e os resultados apontaram incremento em 400% com a adição maior de biodiesel.

Ao longo de quinze anos, durante o uso de diesel puro (B0) e com adição do biodiesel (B3, B5, B6, B7 e B8) medidas de HPA na fase gasosa e no $MP_{2,5}$ e de CC foram realizadas no interior do Terminal de ônibus urbano em Londrina. Os resultados mostraram que houve diminuição na concentração do MP fino e dos HPA nesta fase. HPA e CC na fase gasosa mostraram aumento em suas concentrações com a adição do biodiesel.

O uso de bicomcombustíveis no território brasileiro é estimulado e o acompanhamento das alterações nas emissões decorrentes dos processos de combustão é importante e necessário para inferir sobre a alteração da qualidade do ar e o impacto sobre o ambiente. Este trabalho, visando verificar a variabilidade dos poluentes não legislados no Brasil em função do aumento do biodiesel nas misturas com o diesel em condições reais de operação dos veículos, vem mostrar que mesmo com a adição do biocombustível, poluentes do ar estão e poderão estar presentes no ar ambiente. Não é recomendável creditar a esta iniciativa mundial como a resolução dos problemas do impacto dos processos de combustão veicular. Novas tecnologias de motores e de produção dos biocombustíveis deverão ser implementadas e na inviabilidade destas mudanças, os processos de combustão deverão ser substituídos. As cidades brasileiras não são projetadas para o crescimento de forma tão desordenada que implicam em ambientes impactados por emissões veiculares, entre outros. A sociedade civil, se informada, deverá exigir que políticas públicas sejam implementadas principalmente com base em conhecimento científico. Este trabalho cumpriu com seus objetivos.

REFERÊNCIAS

- ALAM, M. S.; DELGADO-SABORIT, M.; STARK, C.; HARRISON, R. M.. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 24-35, 2013.
- BAIRD, C.; CANN, M.. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BRASIL. IBGE. **Cidades**, Londrina, 2018. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/londrina/panorama>>. Acesso em: 01 out. 2018.
- BRASIL. Lei n.º 11097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 8, 14 de janeiro de 2005. Seção 1.
- BRASIL. Resolução ANP n.º 15, de 17 de julho de 2006. Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 de julho de 2006. Seção 1.
- Brasil. Resolução ANP n.º 7, de 19 de março de 2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 de março de 2008. Seção 1.
- BRASIL. Resolução ANP n.º 50, de 23 de dezembro de 2013. Regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, contidas no Regulamento Técnico ANP n.º 4/2013, e as obrigações quanto ao controle da poluição da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 de dezembro de 2013. Seção 1.
- BRASIL. Resolução ANP n, 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de agosto de 2014. Seção 1.
- BRASIL. Resolução ANP n.º 30, de 23 de junho de 2016. Estabelece a especificação do óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 de junho de 2016. Seção 1.
- BRASIL. Resolução CNPE n.º 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 8 de novembro de 2018, Seção 1.

BRASIL. Resolução CONAMA n.º 005, de 15 de junho de 1989. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 14713-14714, 25 de agosto de 1989. Seção 1.

BRASIL. Resolução CONAMA n.º 018, de 6 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 8792-8795, 17 de junho de 1986. Seção 1.

BRASIL. Resolução CONAMA n.º 297, de 26 de fevereiro de 2002. Estabelece os limites para emissões de gases poluentes por ciclomotores, motocicletas e veículos similares novos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 86-88, 15 de fevereiro de 2002. Seção 1.

BRASIL. Resolução CONAMA n.º 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União**, n. 223, Brasília, DF, p. 155-156, 21 de novembro de 2018. Seção 1.

BUSCHINI, A.; CASSONI, F.; ANCESCHI, E.; PASINI, L.; POLI, P.; ROSSI, C. Urban airborne particulate: genotoxicity evaluation of different size fractions by mutagenesis tests on microorganisms and comet assay. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1723-1736, 2001.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; CHEN, L. W. A.; SODERMAN, D. A.; LOWENTHAL, D. H.; PARK, K.; ARNOTT, W. P.; MOTALLEBI, N.. Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. **Atmos. Res.**, v. 93, n. 4, p. 874-887, 2009.

CLAUDIO, C. V.; MARZIALE, M. H.; SOLCI, M. C.; DALMAS, J. C.; PERFEITO, R.. Polycyclic aromatic hydrocarbons produced by electrocautery smoke and the use of personal protective equipment.. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 25, p. 1-8, 2017.

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

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

DE ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L.C.; ANDRADE, M. V.. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 6, n.3, p. 287-290, 1995.

DELGADO-SABORIT, J. M.; ALAM, M. S.; POLLITT, K. J. G.; STARK, C.; HARRISON, R. M.. Analysis of atmospheric concentrations of quinone and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor and particulate phases. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 974-982, 2013.

DROPRINCHINSKI, M. L.; SILVA JUNIOR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; ZACARIAS, D.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. F. N.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B.. Particle emission from heavy-duty engine fuelled

with blended diesel and biodiesel. **Environment Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 2663-2676, 2012.

FENG, J.; ZHONG, M.; XU, B.; DU, Y.; WU, M.; WANG, H.; CHEN, C.. Concentrations, seasonal and diurnal variations of black carbon in PM_{2.5} in Shanghai, China. **Atmospheric Research**, v. 147-148, p. 1-9, out. 2014.

FERRAZ, W. H. S.. **Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado atmosférico coletado com impactador em cascata**. Londrina, 2005. 80 p. Dissertação (Programa de pós-graduação em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FRONDIZI, C. A.. **Monitoramento da Qualidade do Ar: teoria e prática**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; FRASER, M. P.; CASS, G. R.. Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles Air. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 9, p. 2687-2703, 1996.

GUARIERO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. P.; TORRES, E. A.; ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B.. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel blends: sampling optimization and emissions profile. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 8211-8218, 2008.

GUARIEIRO, L. L. N.; SOUZA, A. F.; TORRES, E. A.; ANDRADE, J. B.. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, etanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2754-2761, 2009.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M.C.. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Rev. Virtual Quim.**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

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

HEI PERSPECTIVES. **Undertanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps**. Boston, 20 p., 2002.

HETEM, I.G.. **Quantificação da contribuição veicular para as concentrações atmosféricas de material particulado fino e black carbon em São Paulo**. São Paulo, 2014, 96 p. Dissertação (Programa de pós-graduação em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo.

HOBBS, P. V.. **Introduction to atmospheric chemistry**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

IARC. FR. International Agency for Research on Cancer. **Diesel engine exhaust carcinogenic**. World Health Organization, 2012. Disponível em: <https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/pr213_E.pdf>. Acesso em: 07 ago. 2018.

KUMAGAI, Y.; SHINKAI, Y.; MIURA, T.; CHO, A. K.. The chemical biology of naphthoquinones and its environmental implications. **Annu. Ver. Pharmacol. Toxicol.**, v. 52, p. 221-247, 2012.

LACK, D. A.; MOOSMULLER, H.; MCMEEKING, G. R.; CHAKRABARTY, R.K.; BAUMGARDNER, D.; Characterizing elemental, equivalente black, and refractory black carbono aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 406, p. 99-122, 2014.

LEITE, R. C. de C.; LEAL, M. R. L. V.. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos**, v. 78, p. 15-21, 2007.

LEMOS, B. R de L.. **Ânions inorgânicos e Black Carbon em material particulado proveniente da combustão de misturas diesel e biodiesel**. Londrina, 2015. 52 p. Dissertação (Programa de pós-graduação em Química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.. **Introdução à química da atmosfera**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2014.

LIN, Y. C.; LEE, W. J.; HOU, H. C.. PAH emissions and energy efficiency of plam-biodiesel blends fueled on diesel generator. **Atmospheric Environmental**, v. 40, p. 3930-3940, 2006.

LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B.. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 18, n. 5, p. 497-516, 1996.

MARTINS, L. D.; SILVA JUNIOR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; ZACARIAS, D.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. F. N.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B.. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environment Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 2663-2676, 2012.

MILLER JÚNIOR, T. **Ciência ambiental**. 1. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2007. p. 397-412.

NIOSH. U.S. National Institute for Occupational Safety and Health. **NIOSH 5506 - Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC**, 1998.

NIOSH. U.S. National Institute for Occupational Safety and Health. **Carcinogenic Effects of Expousure to diesel exhaust, DHHS**, 1988. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/docs/88-116/default.html>>. Acesso em: 07 ago. 2018.

OLIVA, S. T.. **Estudos atmosféricos de formaldeído, acetaldeído e metanol na floresta amazônica**. Salvador, 2006. 196 p. Tese (Programa de pós-graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J.. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados

nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

PERFIL DE LONDRINA, 2018. Disponível em: <
http://www1.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=19342%3Aperfil-de-londrina-2017-em-elaboracao&catid=21%3Aplanejamento-&Itemid=2048&showall=1>. Acesso em: 01 out. 2018.

PETRONI, I. A. **Poluição do ar por compostos orgânicos voláteis em ambiente interno hospitalar**. São Paulo, 2009. Dissertação (Programa de pós-graduação em Química) Universidade de São Paulo, São Paulo.

PINTO, J. P.. **Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina – Paraná**. Londrina, 2002. Dissertação (Programa de pós-graduação em química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C.. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 5, p. 928-936, 2007.

PINTO, J. P.; MARTINS, L. D.; SABINO, F. C.; AMADOR, I. R.; SOLCI, M. C.. Caracterização de MP_{2,5} e MP₁₀ em ar ambiente de estacionamento fechado de estabelecimento comercial em Londrina-Paraná. **Orbital: the electronic Journal of Chemistry**. v. 6, n. 2, p. 75-81, abr.-jun., 2014.

PINTO, J. P.. **Estudo das emissões de poluentes gasosos não regulamentados e distribuição de material particulado em ambiente impactado por atividades veiculares**. Londrina, 2014. 109 p. Tese (Programa de pós-graduação em Química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

PIRACELLI, V. P.. **Emissões de poluentes atmosféricos em condições reais de pavimentação asfáltica, material particulado (MP), Black Carbon (BC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)**. Londrina, 2015. 67 p. Dissertação (Programa de pós-graduação em Química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

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

RODRIGUES, M. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; CARDOSO, M. P.; CARVALHO, L. S.; ROCHA, G. O.; ANDRADE, J. B.. 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**. v. 92, p. 258-263, 2012.

SABINO, F. C.. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA e Nitro-HPA) em fase gasosa e particulada proveniente de processos de combustão veiculares**. Londrina, 2015, 94 p. Tese (Programa de pós-graduação em Química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SACKS, J. D.; STANEK, L. W.; LUBEN, T. J.; JOHNS, D. O.; BUCKLEY, B. J.; BROWN, J.S.; ROSS, M.. Particulate matter-induced health effects: who is susceptible? **Environmental Health Perspectives**. v. 119, p. 446-454, 2011.

- SANTOS, A. G.; REGIS, A. C.; ROCHA, G. O.; BEZERRA, M. A.; JESUS, R. M.; ANDRADE, J. D.. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of chromatography A**, v. 1435, p. 6-17, 2016.
- SHANG, Y.; CHEN, C.; LI, Y.; ZHAO, J.; ZHU, T.. Hydroxyl radical generation mechanism during the redox cycling process of 1,4-naphthoquinone. **Environ. Sci. Technol.**, v. 46, n. 5, p. 2935-2942, 2012.
- SILVA JÚNIOR, C. R. da. **Emissões atmosféricas decorrentes da combustão do diesel: aldeídos e HPAs**. Londrina, 2009. 92 p. Dissertação (Programa de pós-graduação em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- SILVA JÚNIOR, C. R. da; LEMOS, B. R. L.; PINTO, J. P.; AMADOR, I. R.; SOLCI, M. C.. Black Carbon associated to PM_{1.0} and PM_{2.5}: mass variation due to combustion of biodiesel/diesel blends (B5, B6, B7 and B8). **J. Braz. Chem. Soc.**, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180209>
- SILVA JÚNIOR, C. R. da; PIRACELLI, V. P.; AMADOR, I. R.; PINTO, J. P.; SOLCI, M. C.. Fenantreno no ar ambiente em função da adição do biodiesel ao diesel em motores ciclo diesel. **Revista Virtual de Química** (aceito para publicação).
- SOUZA, C. V.; CORRÊA, S. M.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil. **Fuel**, v. 185, p. 925-931, 2016.
- TAVARES JUNIOR, M.; PINTO, J. P.; SOUZA, A. L.; SCARMINIO, I. S.; SOLCI, M. C.. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 30, p. 5039-5044, 2004.
- THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R.. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.
- TSAI, J. H.; CHEN, S. J.; HUANG, K. L.; LIN, Y. C.; LEE, W. J.; LIN, C. C.; LIN, W. Y.. PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fueled with soy-biodiesel blends. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 237-243, 2010.
- UK AIR. **Assessment Of Smoke Stains. EEL 43D Reflectometer**. Disponível em: <<http://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/empire/smkman/sch7.html>>. Acessado em: 15 out. 2018.
- USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air**. 2. ed., 1999. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11ar.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2018.
- USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Clean diesel**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/cleandiesel/learn-about-clean-diesel>>. Acesso em: 07 ago. 2018.
- VASCONCELLOS, P. C.; ARTANO, P. E.; CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e

policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 385-393, 1998.

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R.F.. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

WHO. World Health Organization. **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen, 2000.

WHO. World Health Organization. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**, 2005. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf;jsessionid=407F04BDD02334FB5CA38E53E0A8D0EC?sequence=1>. Acesso em: 12 fev. 2019.

WHO. World Health Organization. **WHO release country estimates on air pollution exposure and health impact**, 2016. Disponível em: <<http://www.who.int/news-room/detail/27-09-2016-who-releases-country-estimates-on-air-pollution-exposure-and-health-impact>>. Acesso em: 07 ago. 2018.