



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Caracterização de íons majoritários presentes no
material particulado gerado por combustão de motores
do ciclo diesel**

ANA CARLA DIAS REGIS

Salvador – 2011

ANA CARLA DIAS REGIS

CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS
PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO GERADO
POR COMBUSTÃO DE MOTORES DO CICLO DIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade

Salvador - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Regis, Ana Carla Dias

Caracterização de íons majoritários presentes no material particulado gerado por combustão de motores do ciclo diesel

/Ana Carla Dias Regis. Salvador, 2011.

92f.

Orientador: Jailson Bittencourt de Andrade.

Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2011.

TERMO DE APROVAÇÃO

Ana Carla Dias Regis

CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO GERADO POR COMBUSTÃO DE MOTORES DO CICLO DIESEL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade
Universidade Federal da Bahia
(Orientador)

Profa Dra. Pérola de Castro Vasconcellos
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Wilson Araújo Lopes
Universidade Federal da Bahia

Maio de 2011

*Aos meus pais Luiz Carlos Regis e
Laura Regis que possibilitaram
minha chegada até aqui e me
deram força a cada passo dessa
jornada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me abençoar com a vida e por me dar força pra não desistir nunca apesar das adversidades. Também agradeço:

Aos meus pais por serem em minha vida os maiores exemplos de honestidade, garra e respeito, por me auxiliar ao longo da trajetória longe de casa e principalmente pelo amor incondicional que sempre dispensaram a minha pessoa.

Ao meu irmão por ser companheiro e por sempre me incentivar e apoiar em todas as decisões.

À professora Gisele O. da Rocha pela amizade, orientação e paciência dedicadas a mim. Sou imensamente grata por tudo.

Ao professor Jaílson de Andrade por ter me aceitado como sua orientanda e ter me incentivado desde a seleção para o mestrado. Nunca irei esquecer o privilégio que tive de começar a trabalhar em seu grupo de pesquisa mesmo antes de ingressar no curso, as oportunidades oferecidas os esclarecimentos.

Aos demais professores da UFBA em especial ao Prof. Pedro Afonso, Prof. Luiz S. Carvalho, Prof. Ednildo Torres, Profa. Luciana Silva e Prof. Sergio Ferreira pelo apoio e sugestões valiosas.

Aos colegas do LPQ que sempre estiveram à disposição para ajudar, sempre estiveram presentes nos momentos de descontração e sempre incentivaram a seguir em frente. À Lílian, Aline, Manuela, Jean, Eliane, Sandro e Rogério, o meu muito obrigado.

À Maria de Lourdes, Geraldo e Renato pela contribuição e dedicação no desenvolvimento dessa dissertação.

Aos amigos inseparáveis João Victor e José Domingos pela amizade e parceria em todos os momentos e pelas contribuições indispensáveis para o trabalho.

Ao meu companheiro Sharon pelo amor, compreensão e incentivo nos momentos mais difíceis.

A Jeane Quelle pela amizade de longa data e apoio sempre.

À todos os meus familiares e demais amigos pelo carinho.

Ao Cristóvão por toda boa vontade de ajudar.

Aos servidores do Instituto de Química da UFBA, principalmente Dona Margarida e Dona Nice, pelo apoio e pelas maravilhosas feijoadas que salvavam os almoços.

À administração da Estação da Lapa e a Prefeitura de Salvador por gentilmente cederem espaço e condições de amostragem.

Ao CNPq, CAPES, FINEP, INCT de Energia e Ambiente, PRONEX - FAPESB - CNPq, Petrobras, FAPEX, FAPESB pelas bolsas concedidas e financiamento dos projetos de pesquisa e o Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA.

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. FUNNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1 POLUIÇÃO VEICULAR	6
2.1.1 Veículos Leves	11
2.1.2 Veículos pesados	13
2.2 CONTROLE DAS EMISSÕES VEICULARES	16
2.2.1 A legislação de emissões veiculares	17
2.3 BIODIESEL	22
2.4 MATERIAL PARTICULADO	24
2.4.1 Formação	25
2.4.2 Efeitos à saúde	27
2.4.3 A Composição Química	30
2.4.3.1 Íons presentes	32
2.4.4 Classificação por tamanho	34
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	36
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 LOCAIS E MÉTODOS DE AMOSTRAGEM	37
4.1.1 Amostragem em bancada dinamométrica	37
4.1.2 Amostragem em um terminal de ônibus	40
4.2 EXTRAÇÃO	43
4.3 REAGENTES E SOLUÇÕES	43
4.4 CROMATOGRAFIA DE ÍONS E O MÉTODO UTILIZADO	45
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

5.1 ESTUDO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES NA FRAÇÃO PM1 DA ESTAÇÃO DA LAPA	49
5.2 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE EMISSÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS NA QUEIMA DE DIFERENTES MISTURAS COMBUSTÍVEIS (B4, B50 e B100) EM BANCADA DINANOMÉTRICA	61
5.2.1 Concentração média das espécies por mistura combustível	61
5.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS DE EMISSÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE MISTURA DIESEL-BIODIESEL B5 NA ESTAÇÃO DA LAPA E DA EMISSÃO DA MISTURA B4 EM BANCADA DINANOMÉTRICA	75
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	82
6.1 CONCLUSÕES	82
6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	84
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

Figura 1 Esquema idealizado da distribuição de tamanho de aerossol (adaptado de Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000).	26
Figura 2 Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório (fonte USC, 2010).	28
Figura 3 Constituintes químicos de uma partícula.	32
Figura 4 Laboratório de Motores: Bancada dinamométrica acoplada a um sistema de diluição a volume constante.	37
Figura 5 Representação de uma amostragem realizada em uma bancada dinamométrica estacionária.	39
Figura 6 Esquema do amostrador utilizado para coleta de MP.	40
Figura 7 Foto de satélite. Estação da Lapa, Salvador-BA (fonte Google Maps, 2010).	41
Figura 8 Foto subestação da Lapa.	42
Figura 9 (a) foto do amostrador no local da amostragem e (b) esquema do amostrador utilizado.	42
Figura 10 Estudo dos íons majoritários presentes no PM1 entre os turnos analisados (a) comparação em ng m^{-3} , (b) contribuição relativa (%) dos íons. [Manhã: 7 - 14 h, tarde: 14-20 h e noite: 20-7 h]. As barras indicam +/- o desvio padrão.	52
Figura 11 Comparação dos níveis atmosféricos encontrados entre dias úteis e de final de semana para os íons majoritários na fração PM1 da Lapa.	56
Figura 12 Concentrações em ng m^{-3} de (a) Cálcio, (b) Sulfato, (c) Magnésio e (d) Succinato (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).	62
Figura 13 Concentrações em ng m^{-3} de (a) Fosfato (b) Potássio, (c) Sódio, (d) Amônio e (e) Nitrato (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).	66
Figura 14 Concentrações em ng m^{-3} de (a) Formiato, (b) Fluoreto, (c) Lactato, (d) Oxalato e (e) Cloreto (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).	68
Figura 15 Concentração total dos íons em ng m^{-3} (n=3, as barras de erro representam +/- o erro padrão).	70

Figura 16 Taxa de emissão (%) para os íons individuais e totais utilizando as misturas B50 e B100 em relação a B4.	71
Figura 17 Fator de emissão de íons totais presentes no MP da queima de um motor do ciclo diesel utilizando como combustível B4, B50 e B100.	72
Figura 18 Concentração relativa (%) dos íons majoritários presentes no PM1 emitidos na Estação da Lapa (B5) e em estudos de emissão direta, em dinamômetro (B4).	77

Tabela 1 Contribuição relativa das fontes de poluição do ar RMSP em 2009 (fonte CETESB, 2009).	10
Tabela 2 Limites máximos de emissão para veículos leves novos ¹ (fonte CETESB, 2010).	21
Tabela 3 Limites máximos de emissão fixados para veículos pesados – Ciclo Diesel - Com Pós-tratamento (fonte IBAMA, 2007).	22
Tabela 4 Fontes dominantes e compostos presentes nas partículas da moda de nucleação, acumulação e grossa.	31
Tabela 5 Principais características do motor diesel.	38
Tabela 6 Algumas especificações dos combustíveis (B4 e B100) utilizados para o preparo das misturas queimadas no dinamômetro.	44
Tabela 7 Programa de eluição para análise de ânions.	46
Tabela 8 Limites de detecção e quantificação das espécies estudadas na ordem de ng m^{-3} e percentual de recuperação por adição de padrão dos analitos de interesse em três concentrações 300, 500 e $1000\mu\text{g L}^{-1}$.	47
Tabela 9 Sumário Estatístico dos íons majoritários presentes na fração PM1 na Estação da Lapa (unidades em ng m^{-3} , n=25).	50
Tabela 10 Balanço iônico (unidades neq m^{-3}).	53
Tabela 11 Razões diagnóstico entre íons presentes no MP do terminal de ônibus nos turnos matutino, vespertino e noturno.	54
Tabela 12. Correlação de Pearson para íons majoritários presentes no PM1 da Estação da Lapa.	58
Tabela 13. Análise de Componentes Principais (PCA) para íons majoritários em PM1 da Estação da Lapa.	60
Tabela 14 Balanço iônico das misturas combustíveis B4, B50 e B100 (unidade neq m^{-3}) no estudo em bancada dinanométrica.	74
Tabela 15 Razões diagnóstico entre íons presentes no MP da queima das misturas B4, B50 e no biodiesel puro B100 (emissão direta).	75
Tabela 16 Concentração em % dos íons individuais.	76
Tabela 17 Balanço iônico (unidade neq m^{-3}).	80

Tabela 18 Razões diagnóstico dos íons presentes no PM1 coletado na Lapa (B5) e no dinamômetro (B4).

81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B4	Mistura combustível 4% de biodiesel e 96% de diesel
B5	Mistura combustível 5% de biodiesel e 95% de diesel
B50	Mistura combustível 50% de biodiesel e 50% de diesel
B100	Biodiesel puro
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CVS	Amostrador de Volume Constante
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
Eq	Equivalente
EPA	Environmental Protection Agency
GEE	Gases Efeito Estufa
Gg	Giga grama
HC	Hidrocarboneto
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
MPA	Material Particulado Atmosférico

MP	Material Particulado
OGR	Óleo de Gordura Residual
PBT	Peso Bruto Total.
PI	Partículas Inaláveis
PM1	Material particulado com diâmetro menor que 1 μm .
PM2,5	Material particulado com diâmetro menor que 2,5 μm .
PM10	Material particulado com diâmetro menor que 10 μm .
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar.
PROMOT	Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Similares
PTFE	Politetrafluoretileno
RCHO	Aldeídos
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
UFBA	Universidade Federal da Bahia

Atualmente, tanto a necessidade de melhor compreensão dos mecanismos de formação de partículas atmosféricas quanto os efeitos do MPA no ambiente e na saúde humana, geram uma busca por espécies químicas que possam ser usadas como marcadores de fontes e/ou precursores de material particulado. Dentre estas, encontram-se os íons majoritários (formiato, acetato, oxalato, succinato, F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , dentre outros), estes podem ser representantes tanto de poluição atmosférica primária como secundária, associados principalmente a cátions de origem crustal (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}). Tais íons podem ser encontrados no material particulado e são relacionados como indicadores para estimar a situação de poluição atmosférica de uma dada região. Sendo, assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do teor de biodiesel nas emissões de íons majoritários presentes no material particulado (MP). Para tanto, foi realizada primeiramente amostragem de PM1 proveniente da queima de misturas binárias diesel/biodiesel (B4, B50) e biodiesel puro (B100) em motor do ciclo diesel, acoplado a um dinamômetro estacionário / sistema de diluição a volume constante (CVS). Além disso, foram coletadas amostras no principal terminal de ônibus da cidade de Salvador – Estação da Lapa. A análise das amostras coletadas na estação de ônibus mostra que as concentrações de maior parte dos íons presentes no MP foram maiores nos períodos onde há o maior fluxo de ônibus e de pessoas. Íons como sulfato, lactato, propionato, succinato, oxalato, formiato, magnésio, cálcio, sódio e cloreto apresentaram elevadas concentrações em períodos que a circulação de ônibus e pessoas era intensa. Comparativamente as emissões da LAPA se assemelham muito com as do motor em bancada dinanométrica, isso ratifica a sugestão de maior contribuição da emissão veicular na estação. A partir das concentrações dos íons emitidos pela queima das misturas combustíveis, nota-se três grupos distintos de comportamento, à medida que a proporção de biodiesel aumenta: aqueles que tiveram diminuição em sua concentração (sulfato, cálcio, succinato e magnésio) aqueles que tiveram aumento em sua concentração (potássio, fosfato, sódio, nitrato e amônio), e aqueles que não apresentaram tendência definida (fluoreto, formiato, oxalato, lactato e cloreto). A emissão total dos íons majoritários presentes nas misturas

diminuiu significativamente com o aumento percentual de biodiesel isso poderia a princípio representar um ganho do ponto de vista ambiental.

Nowadays the need for a better understanding about mechanisms of atmospheric particles formation and their effects on environment and human health, has been generating researches for chemical species that can be used as markers of sources and / or precursors of particulate matter. Among these ones, there are the major ions (formate, acetate, oxalate, succinate, F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , among others) that may be representatives of either primary or secondary pollution, mainly associated with cations of crustal origin (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}). These ions can be found in the particulate matter and are listed as indicators for estimating the air pollution situation for a given region. In this way, the goal of this study was to evaluate the influence of the amount of biodiesel on emissions of major ions present in particulate matter (PM). For this, PM1 sampling was firstly performed from the burning of binary blends of diesel / biodiesel (B4, B50) and pure biodiesel (B100) in a diesel engine coupled to a stationary dynamometer / constant volume system (CVS). Secondly, there were done collection of samples from the main bus terminal in Salvador City - namely Lapa Bus Station. The samples from the bus station shows that concentrations of most ions in the PM1 were higher in periods where circulation buses and people were higher. Ions such as sulfate, lactate, propionate, succinate, oxalate, formate, magnesium, calcium, sodium, chloride showed high concentrations. Compared with emissions from LAPA resemble a lot with the engine on a dynamometer, it confirms the suggestion of a greater contribution from vehicular emissions at the station. From the concentration of ions emitted by the burning of the fuel blends, we observe three distinct types of behavior, the when amount of biodiesel was increased. Those who had a decrease in their concentration (sulphate, calcium, and magnesium succinate) those who had an increase in its concentration (potassium, phosphate, sodium nitrate and ammonium), and those who had no definite trend (fluoride, formate, oxalate, lactate and chloride). The total emission of major ions present in mixtures decreased with increasing amount of biodiesel that could in principle represent a gain from an environmental standpoint.

Em áreas urbanas, os veículos automotores são responsáveis por níveis elevados das emissões dos principais poluentes atmosféricos. O desenvolvimento econômico de um país está geralmente associado ao aumento de sua urbanização que por sua vez gera uma maior quantidade de pessoas e bens transportados nas áreas urbanas. Uma consequência natural desse desenvolvimento é o aumento da demanda por meios de transporte, que uma vez atendida, reflete em um aumento da frota de veículos. Assim sendo, em termos gerais, pode-se afirmar que nos grandes centros populacionais do país, os veículos automotores são uma fonte bastante significativa de emissão de contaminantes atmosféricos. É evidente que isso afeta não só as condições climáticas do mundo que vivemos, mas também a qualidade de vida da população em diversos aspectos, sendo um deles o agravamento de doenças (Hileman, 2000).

Atualmente, a maior parte da energia consumida é suprida majoritariamente por combustíveis fósseis, fonte que é finita e que apresenta taxa de uso em elevação. Este crescimento reflete na busca de novos combustíveis que possam substituir os combustíveis derivados do petróleo, de forma a não só garantir o abastecimento da frota veicular, como também reduzir os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis (Corrêa & Arbilla, 2006).

Dentre os combustíveis fósseis utilizados na frota veicular, pode-se destacar o óleo diesel, que mesmo compondo apenas uma pequena

porcentagem da frota brasileira (cerca de 6%), apresenta fatores de emissão mais elevados comparados aos veículos leves. Além deste fator de emissão, os veículos pesados percorrem distâncias mais longas, visto que 58% do transporte terrestre de cargas no Brasil é feito em veículos movidos a diesel e estes são responsáveis por um consumo aproximado de 39 milhões de metros cúbicos de diesel, o que significam 44% dos combustíveis consumidos no Brasil (DENATRAN, 2006; Lopes *et al.*, 2008; ANP, 2010a).

Neste contexto, em anos recentes iniciou-se uma crescente busca por combustíveis alternativos que pudessem reduzir os níveis das substâncias emitidas pela queima dos combustíveis fósseis, por isso vários países estão adotando a adição de biodiesel no óleo diesel. O biodiesel é um combustível derivado da biomassa que começou a ser estudado desde meados da crise do petróleo e que vem sendo adicionado ao diesel com objetivo de diminuir a dependência pelo petróleo, além das questões ambientais que merecem especial atenção (Corrêa & Arbilla, 2006). Assim, biodiesel e etanol vem sendo objeto de estudos para avaliar os impactos causados pela sua queima, em comparação com o diesel (Guarrieiro *et al.*, 2008, 2009).

Somado a este fator, as emissões veiculares são fortemente impactadas pela tecnologia adotada na construção do motor. De fato, o desempenho dos motores tem melhorado cada vez mais visando à redução das emissões e também o consumo de combustível. Tanto as melhorias nos motores desenvolvidos e, quanto as mudanças na composição do combustível são boas opções para redução das emissões, entretanto esta última tem se mostrado uma alternativa mais rápida e efetiva para este fim (Shi *et al.*, 2008).

A busca por um combustível alternativo leva em consideração diversos fatores como a estabilidade, disponibilidade e distribuição do combustível, efeitos na durabilidade dos motores e principalmente as emissões de compostos que podem causar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente (Rakopoulos *et al.*, 2006).

Desde o século XIX com a Revolução Industrial, têm sido lançados para atmosfera novos compostos que podem ser liberados principalmente pelos motores dos veículos leves e pesados sendo que alguns compostos podem ser considerados nocivos aos seres humanos. Tais compostos podem também interagir entre si gerando poluentes secundários como o ozônio, que impactam a saúde de diversas formas (Corrêa & Arbilla, 2008a).

No caso específico dos veículos movidos a diesel, os quais são importantes fontes de emissões de poluentes atmosféricos, pode se destacar uma emissão significativa de óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos de enxofre, material particulado (MP) e os compostos tóxicos com impactos potenciais sobre a saúde, tais como os compostos orgânicos voláteis (aldeídos e cetonas), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs e nitro-HPAs) e as quinonas (Karavalakis *et al.*, 2009).

Em se tratando de MP, tanto a necessidade de se investigar os seus efeitos à saúde humana, quanto as análises para um melhor entendimento de seu comportamento na atmosfera geram uma busca por espécies químicas que possam ser usadas como marcadores de fontes e/ou precursores de material particulado. Dentre estes, encontram-se os íons majoritários (HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) que podem ser representantes tanto de

poluição atmosférica primária como secundária, associados principalmente a cátions de origem crustal (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}). Tais íons podem ser encontrados no material particulado e são relacionados como indicadores para estimar a situação de poluição atmosférica de uma dada região (Da Rocha, *et al.* 2003, 2005; Allen *et al.*, 2004; Fontenele *et al.*, 2009).

A utilização de biodiesel vem refletindo na redução das emissões de poluentes, principalmente dos poluentes regulamentados, como óxidos de carbono, hidrocarbonetos totais e MP. Porém, com relação a algumas classes de compostos, potencialmente nocivos à saúde humana, os resultados são escassos. Dessa forma, se torna importante a realização de estudos que envolvam não somente a avaliação das emissões de compostos regulamentados, mas também estudos de compostos não regulamentados que possam trazer danos à saúde da população (Corrêa *et al.*, 2003; Da Silva, 2009; Guarieiro, 2009).

Levando em consideração que o tema é de elevada importância e que ainda conta com poucos estudos a seu respeito, o presente trabalho propõe a avaliação do MP em emissões quando se utilizam misturas diesel/biodiesel em motores do ciclo diesel, verificando a relação existente entre o teor de biocombustíveis adicionados ao diesel com a concentração dos íons majoritários (F^- , $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, CH_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$, HCO_2^- , $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3^-$, Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) presentes no material particulado, gerado pela combustão. Bem como avaliar os efeitos dessas emissões em uma estação de transbordo da cidade de Salvador que no

período de amostragem apresentava sua frota movida a diesel, circulando com a mistura B5.

2.1 POLUIÇÃO VEICULAR

A atmosfera é uma massa de gases onde permanentemente ocorrem reações químicas. É formada por uma variedade de sólidos, gases e líquidos que podem se dispersar, reagir entre si ou com outras substâncias já presentes na mesma. Constitui dessa forma, o principal meio de transporte e depósito para os compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais e/ou antrópicas (Baird, 2002; Lopes & De Andrade, 1996). Sendo este meio tão complexo, existe uma necessidade cada vez maior de análise e de entendimento do comportamento desses compostos presentes na atmosfera. A origem, a classificação e os efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente são as principais questões a serem resolvidas.

De acordo com a resolução CONAMA nº 003/90, entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora, prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Motores a diesel têm ajudado a movimentar a economia mundial por mais de um século e, desde então, são lançados na atmosfera diferentes compostos sendo liberados principalmente pelos motores dos veículos leves e

pesados. Alguns desses compostos podem ser considerados nocivos aos seres humanos e, em alguma extensão, ao meio ambiente. Tais compostos podem também interagir entre si gerando poluentes secundários como o ozônio, que impactam a saúde de diversas formas (Corrêa & Arbilla, 2006; Guarieiro *et al.*, 2008).

Nas áreas metropolitanas o problema de contaminação do ar tem se tornado uma importante ameaça à qualidade de vida de seus habitantes. Nestas áreas os veículos automotores são responsáveis por níveis próximos a 100% das emissões dos principais poluentes atmosféricos (Fontenele *et al.*, 2009).

Uma conseqüência natural do desenvolvimento principalmente nas grandes cidades é o aumento da demanda por meios de transporte, que sendo atendida, reflete em um aumento considerável da frota de veículos. Dessa forma, em termos gerais, pode-se afirmar que nos grandes centros populacionais do país, os veículos automotores são uma fonte bastante significativa de emissão de contaminantes do ar. Podendo contribuir com emissões tanto da queima, quanto da evaporação dos combustíveis e óleos lubrificantes utilizados nos motores (Güllü *et al.*, 2005). Sendo a poluição gerada por veículos automotores significativa dentro do contexto ambiental, isso associa diretamente as emissões veiculares ao agravamento de doenças respiratórias e prejuízos ao meio ambiente e ao bem estar da população.

O Brasil, por ser um país em desenvolvimento, tem tido recentemente considerável aumento na demanda por meios de transporte e, portanto, da taxa de uso de combustíveis fósseis. Esse aumento é ainda maior nas regiões

metropolitanas. O Estado de São Paulo, por exemplo, enfrenta uma situação particularmente preocupante por deter cerca de 40% da frota automotiva do país, segundo dados da CETESB (2008). A frota circulante no Estado de São Paulo, em 2008, foi estimada em 11,4 milhões de veículos, sendo 7,7 milhões de automóveis, 1,2 milhão de veículos comerciais leves, 2,0 milhões de motocicletas, 364 mil caminhões e 90 mil ônibus. O resultado apurado mostra que as emissões de CO₂, no período de 1990-2008, totalizaram 34,8 milhões de toneladas (CETESB, 2010a; DETRAN, 2010).

Considerando o Potencial de Aquecimento Global dos Gases efeito estufa (GEE) emitidos pelos veículos, o estudo conclui que o CO₂ é responsável por aproximadamente 96,9% das emissões do setor. O N₂O responde por pouco mais de 2,4% das emissões, já considerando que o seu potencial de aquecimento é 310 vezes superior ao do CO₂. Da mesma forma, o CH₄ representa 0,7% das emissões, também considerando que seu potencial de aquecimento é 21 vezes superior ao do CO₂ (CETESB, 2010a).

Existem ainda regiões que não contam com um monitoramento adequado dos poluentes emitidos na atmosfera. O estado da Bahia teve seu primeiro inventário sobre emissão de gases do efeito estufa (GEE) publicado em 2010. Neste inventário as emissões de GEE do Setor Energético da Bahia em 2008 totalizaram 28.555 GgCO₂-eq. O segmento energético é o maior responsável pelas emissões, com 32% de participação, seguido dos segmentos de transporte e industrial com 30% e 20%, respectivamente. Mesmo não sendo o segmento mais poluente na Bahia as emissões do setor

de transporte cresceram 80% entre 1990 e 2008 em função do nodal rodoviário, com 97% de crescimento (CETESB, 2010b).

As emissões de um veículo automotor podem ocorrer pelo escapamento (emissões diretas) ou podem ser de natureza evaporativa do combustível, aparecendo durante o uso e/ou repouso do veículo. São influenciadas por vários fatores, dentre os quais podem ser destacados: tecnologia do motor, porte e tipo de uso do veículo e idade do veículo (Braun *et al.*, 2004).

As emissões de escapamento decorrem da queima dos combustíveis pelo motor, compreendendo uma série de substâncias como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos (HC), aldeídos (RCHO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP). As emissões evaporativas são constituídas pelos hidrocarbonetos (HC) que evaporam do sistema de alimentação de combustível do veículo. Tais emissões ocorrem pelos processos de emissões diurnas, perdas em movimento e emissões evaporativas do veículo em repouso com o motor quente (IBAMA, 2010).

Um exemplo de contribuição relativa de cada fonte de poluição do ar é apresentada na **tabela 1**, ela apresenta as contribuições da região metropolitana de São Paulo (RMSP) em 2008, onde se observa que os veículos automotores são as principais fontes de monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio. Para os óxidos de enxofre, as indústrias e os veículos são importantes fontes e, no caso das partículas inaláveis, contribuem ainda outros fatores como a ressuspensão de partículas do solo e a formação de aerossóis secundários (CETESB, 2009).

Tabela 1 Contribuição relativa das fontes de poluição do ar RMSP em 2009

FONTE DE EMISSÃO			POLUENTES (%)				
			CO	HC	NO _x	SO ₂	MP
		GASOLINA C	41,14	17,35	11,27	14,51	8,91
M Ó V E I S	TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	ÁLCOOL	13,01	5,94	3,72	-	-
		DIESEL	26,10	16,44	79,88	16,47	28,51
		TÁXI	0,12	0,29	0,58	-	-
		MOTOCICLETA E SIMILARES	17,18	9,55	0,82	1,96	2,57
	CÁRTER E EVAPORATIVA	GASOLINA C	-	29,70	-	-	-
		ÁLCOOL	-	5,23	-	-	-
		MOTOCICLETA E SIMILARES	-	8,14	-	-	-
	OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL	GASOLINA C	-	3,35	-	-	-
		ÁLCOOL	-	0,86	-	-	-
	F	OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL		2,46	3,14	3,72	67,06
I	RESSUSPENSÃO DE PARTÍCULAS		38,61	12,01	14,01	16,32	25,00
X	AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS		-	-	-	-	25,00
A							
TOTAL			100	100	100	100	100

Fonte CETESB, 2009.

1 - Contribuição conforme estudo de modelo receptor para partículas inaláveis. A contribuição dos veículos (40%) foi rateada entre veículos a gasolina e diesel de acordo com os dados de emissão disponíveis.

Mesmo compondo apenas uma pequena porcentagem da frota brasileira (cerca de 6%), os veículos pesados apresentam fatores de emissão mais elevados se comparados aos veículos leves. Além deste fator de emissão, os veículos pesados percorrem distâncias mais longas e são responsáveis por um consumo aproximado de 39 milhões de metros cúbicos de diesel, o que significam 44% dos combustíveis consumidos no Brasil (DENATRAN, 2006;

ANP, 2010a). Assim sendo algumas características das emissões de veículos leves e pesados serão mostradas a seguir.

2.1.1 Veículos leves

Os veículos leves de passageiros, movidos majoritariamente por gasolina no Brasil, são cada vez mais numerosos nos grandes centros urbanos. Seus principais poluentes locais são o CO, os hidrocarbonetos e o NO_x. Programas de controle de emissões veiculares têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento do setor de veículos leves.

Quase toda gasolina consumida no mundo até 1970 continha chumbo tetraetila e esta composição gerou movimentos para a retirada deste da gasolina, devido a preocupação com os efeitos adversos a saúde e a necessidade da utilização de catalisadores para o controle das emissões de poluentes veiculares. O Brasil foi o primeiro país do mundo a ter o uso do chumbo eliminado completamente, desde 1991 passou a utilizar em substituição o álcool anidro na gasolina (Miguel & De Andrade, 1990), atualmente 18 – 22% de álcool hidratado é utilizado como aditivo, sendo que este exerce a função antidetonante antes exercida pelos compostos de chumbo.

Devido à implantação de limites de emissão de poluentes em nível internacional, os automóveis, movidos à gasolina principalmente, têm sofrido uma evolução tecnológica intensa propiciando a produção de veículos cada vez menos poluentes. Essa evolução ocasionou a redução de emissões veiculares,

mesmo com o aumento da frota, uma redução média de mais de 94% na emissão de poluentes regulamentados dos veículos leves novos de 2007, em relação ao início do programa (CETESB, 2010a).

Parte do desenvolvimento tecnológico caminhou no sentido do aperfeiçoamento da reação de combustão, como, por exemplo, na otimização da relação ar-combustível (relação esta que fora do valor ótimo resulta na queima incompleta do combustível), gerando emissões de poluentes, conforme apresentado anteriormente. Um dos aperfeiçoamentos tecnológicos em motores foi a troca dos carburadores pelos injetores de combustível, que controlam a alimentação de combustível melhorando a combustão e o correspondente consumo (Azuaga, 2000).

A implantação de sistemas de controle de emissões foi, também, responsável por uma redução substancial das emissões por veículo (conversor catalítico, injeção eletrônica, sensor de oxigênio, entre outros dispositivos eletrônicos). Entretanto, mesmo com a evolução tecnológica dos veículos leves, a poluição do ar de origem veicular ainda continua sendo um problema sério em muitas regiões. Dentre os diversos motivos pode-se destacar (Szwarc, 2001):

- Aumento significativo da frota de veículos e de sua utilização;
- Consumo elevado de combustíveis devido aos seus baixos preços em alguns países, às características dos veículos e às condições de trânsito, cada vez mais congestionados;

- Mau funcionamento de sistemas de controle de emissões reduzindo a eficácia de controle;
- Degradação acelerada de componentes que tem impacto direto na redução das emissões por falha de projeto e/ou uso de materiais inadequados ou, também, por uso indevido do veículo;
- Falta de cuidados na manutenção dos veículos pelos seus proprietários;
- Falta de preparo de considerável número de oficinas de reparação para oferecer serviços de manutenção tecnicamente corretos;
- Retirada proposital dos dispositivos de controle de emissões pelos proprietários dos veículos ou por serviços inadequados de reparação;
- Adulteração de combustíveis;
- Permanência em circulação de veículos antigos ou em péssimo estado de conservação, com níveis de emissão muito elevados;
- Falta de medidas destinadas a popularizar e incentivar o uso do transporte público, contendo o crescimento do uso de automóveis como forma de transporte individual.

2.1.2 Veículos pesados

O óleo diesel constitui o principal combustível dos veículos pesados, e que por sua vez, como dito anteriormente, são responsáveis por um alto

consumo de combustível de aproximadamente 39 milhões de metros cúbicos de diesel, o que significa 44% dos combustíveis consumidos no Brasil (ANP, 2010a).

Motores a diesel são máquinas básicas que são amplamente utilizadas em aplicações fixas e móveis, especialmente onde se faz necessário alta potência o que inclui ônibus, grandes caminhões, tratores, embarcações e máquinas de dragagem. Existe atualmente um grande ressurgimento do interesse na tecnologia diesel para automóveis. Uma motivação é o desejo de melhor eficiência do combustível e as emissões reduzidas. Outro benefício é o desempenho de alto torque em baixas rotações do motor movido a diesel (Maricq, 2007).

Atualmente, as máquinas a diesel vêm atraindo uma porção crescente do mercado mundial de veículos de carga leve, cujos motores fornecem baixa potência. Na Europa, por exemplo, 100% dos veículos de carga pesada, e cerca de 60% dos de carga leve, incluindo os utilitários, e ainda 20% dos carros para transporte de passageiros, o que inclui as vans, são movidos à diesel. O diesel combustível derivado do petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 433 a 683 K, enquanto que a gasolina destila na faixa de 353 a 393 K. O diesel contém ainda outros compostos que porventura destilam na mesma faixa de temperatura, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos (Karavalakis *et al.*, 2009).

Para se referir à qualidade do diesel como combustível, utiliza-se como parâmetro o número de cetano, que é similar ao número de octano para a gasolina (Neefet, 1996). Comercialmente, a composição do diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e diferentes processos de refino. Além disso, a qualidade do diesel tem mudado constantemente desde sua introdução no mercado como combustível.

Outra característica importante do diesel é o alto teor de enxofre, que já chegou a variar de 1,0 a 0,5%, (1000 ppm a 500 ppm) a variação da porcentagem de enxofre no diesel está atrelada ao seu uso comercial. O diesel metropolitano que é utilizado nas regiões com as maiores frotas em circulação e condições climáticas adversas à dispersão dos gases resultantes da combustão do óleo diesel, apresenta atualmente teor máximo de enxofre de 0,05%, e o óleo diesel do interior um teor de 0,2%. Outro tipo de diesel comercializado é o diesel marítimo esse é um diesel mais pesado e apresenta um teor de enxofre bem maior que os demais 1,0% (MMA, 2011).

A partir de 1º de janeiro de 2012, todos os motores a diesel devem se enquadrar à nova legislação de emissão de poluentes, PROCONVE P7- Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores- instituído pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), equivalente ao Euro5, já em vigor na Europa e em outros países do mundo. Este programa estabelece a adoção do diesel S-10 (diesel com teor de 10 ppm de enxofre) no abastecimento de veículos pesados (ônibus e caminhões) no Brasil. A expectativa é que com a implantação dessa nova fase do haja redução

significativa das emissões. Assim, a partir de 2012 o Brasil terá o mesmo teor de enxofre no diesel de países desenvolvidos (MMA, 2011).

Os veículos equipados com motores ciclo diesel são responsáveis pela maior parte das emissões de material particulado (MP), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e os compostos tóxicos com impactos potenciais sobre a saúde, tais como os compostos orgânicos voláteis (aldeídos e cetonas), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs e nitro-HPAs) e quinonas (Karavalakis *et al.*, 2009).

A mistura da exaustão a diesel é bastante complexa, sendo composta por três fases: sólidos, líquidos e gases. A operação em condições oxidantes das máquinas diesel, que contribui para uma boa economia de combustível, resulta, em elevados níveis de emissão MP e de compostos responsáveis pelo odor característico da emissão diesel, sendo a emissão desses últimos, altamente crítica durante condições de operação em baixo nível de temperatura (Maricq, 2007).

A ampla utilização do diesel, tanto em sistemas móveis quanto estacionários justificam a grande preocupação e investimentos para a melhoria de suas características e composição para a diminuição do grande número de poluentes emitidos a partir de sua queima.

2.2 CONTROLE DAS EMISSÕES VEICULARES

As agências reguladoras do meio ambiente tem por objetivos principais a gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica com vistas a: uma melhoria na qualidade do ar, o atendimento aos padrões estabelecidos, o não comprometimento da qualidade do ar em áreas consideradas não degradadas (Resolução CONAMA, 1989).

2.2.1 A legislação de emissões veiculares

As primeiras regulamentações dos níveis de emissão automotiva dos EUA, mais especificamente da Califórnia, datam de 1959 e, da Europa, de 1956, ambas com o intuito de regulamentar as emissões de CO e HC. Em 1966, foi criada a primeira legislação no Japão, a fim de regulamentar apenas a emissão de CO (Braun, 2004). O Brasil foi o primeiro país da América do Sul a adotar uma legislação de redução de emissões veiculares, isso em 1976 com o Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN), se estabeleceu por meio da Resolução nº 507 o controle da emissão de gases e vapores do cárter (DENATRAN, 2010).

Em 6 de maio de 1986, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, no uso de suas atribuições legais e, considerando que os veículos automotores dos ciclos Otto e Diesel são fontes relevantes de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, fuligem, aldeídos, emissão evaporativa de combustível e considerando que a emissão de poluentes por veículos automotores contribui para a contínua deterioração da qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos, criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), coordenado pelo IBAMA, o qual veio para definir os primeiros limites de emissão para veículos leves e contribuir para o atendimento aos padrões de qualidade do ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR) (Resolução CONAMA nº18, 1986).

A partir de 1993 com a lei nº 8.723 a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, de combustíveis, motores e autopeças, contribuiu para o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes e permitiu que veículos nacionais e importados passassem a atender aos limites estabelecidos. O cumprimento dessas exigências passou a ser aferido por meio de ensaios padronizados em dinamômetro e com combustíveis de referência (próprios para os ensaios). Além disso, o PROCONVE também impôs a certificação de protótipos (homologação), o acompanhamento estatístico em veículos novos produzidos, a autorização do IBAMA para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento ou reparo de veículos e motores encontrados em desconformidade com a produção ou projeto e a proibição da comercialização de modelos de veículos não homologados (CETESB, 2010a).

A homologação de protótipos é, de fato, o maior sustentáculo do PROCONVE, e faz com que as montadoras apliquem conceitos de projetos que assegurem um baixo potencial poluidor aos veículos novos, e uma taxa de deterioração das emissões ao longo de sua vida útil que garanta o atendimento aos limites estabelecidos. Outro ponto importante a ressaltar é que o controle pelo programa se dá a partir da classificação dos veículos em razão de seu peso bruto total (PBT), sendo que as fases caracterizadas por “L” para veículos leves e “P” para veículos pesados, vêm sendo implantadas segundo estratégias diferenciadas (IBAMA 2010).

Apesar dos primeiros encaminhamentos para o controle da emissão de veículos a diesel terem acontecido somente a partir de 1993, por meio da Resolução CONAMA nº 8, de 31 de agosto, as inovações foram mais visíveis no segmento de veículos pesados.

Em 2002, é criado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT), introduzido pela Resolução CONAMA nº 297, de 2002, com o objetivo de complementar o controle do PROCONVE. O PROMOT foi baseado nas legislações vigentes na Europa, principalmente na Diretiva das Comunidades Européias de nº 97/24/EC, sendo que os primeiros limites propostos para vigorar a partir de 2003 (equivalentes ao limites EURO I) levaram em consideração o estágio tecnológico em que se encontrava a indústria nacional de motocicletas e veículos similares (IBAMA, 2010).

O PROCONVE foi estabelecido com base em alguns procedimentos que norteiam sua evolução até hoje. Procedimentos avançados

e utilizados internacionalmente para ensaio de veículos, motores e poluentes foram adotados, visando promover a harmonização normativa e estabelecer no país um referencial tecnológico atualizado (La Rovere *et al.*, 2002).

Para veículos leves (aqueles com massa até 3856 Kg) foram adotados os procedimentos norte americanos de ensaio do veículo para medição dos gases de escapamento (FTP-75) e evaporação de combustível. Para veículos pesados optou-se pelo procedimento europeu para ensaio do motor e medição da emissão dos gases de escapamento. Além da tradição europeia no desenvolvimento de motores a diesel que praticamente dominam esse segmento no Brasil, o procedimento europeu requer o uso de bancadas dinamométricas mais simples e já existentes na maioria dos fabricantes instalados no país (Guarheiro, 2009).

A determinação dos limites de emissão de material particulado é feita submetendo-se o motor em uma bancada dinamométrica a vários regimes de operação representativos de sua utilização em campo. Para veículos à diesel estão estabelecidos na Portaria nº 100/1980 do Ministério do Interior, sendo que, em altitudes acima de 500 m, utiliza-se o limite de emissão nº3 do método Ringelmann (escala gráfica para avaliação colorimétrica de densidade de fumaça) (60 %) e, abaixo de 500 m e para frotas com circulação restrita à área urbana em qualquer altitude, o limite é o Ringelmann nº2 (40 %) . Para veículos leves comerciais (até 1700 kg), a legislação data de 01/01/98, com limite máximo de $0,128 \text{ g km}^{-1}$, para MP, enquanto que, para veículos pesados, a legislação data de 01/01/2000, com limite de $0,25 \text{ g km}^{-1}$ para MP (Braun, 2004; Guarheiro, 2009; CETESB, 2009).

A evolução tecnológica dos veículos proporcionou o atendimento dos limites de emissão cada vez mais restritos. O PROCONVE, então foi responsável pelo controle das emissões veiculares até o momento e pode-se afirmar que uma parcela importante dos ganhos esperados pelo programa ainda esta por vir, com o sucateamento dos veículos antigos. Dessa forma, as **tabelas 2 e 3** apresentam a evolução dos limites máximos e prazos estabelecidos pelo PROCONVE para emissão de veículos leves e pesados, respectivamente.

Tabela 2 Limites máximos de emissão para veículos leves novos¹.

Ano	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	RCHO ² (g/km)	MP ³ (g/km)	EVAP. ⁴ (g/teste)	CÁRTER	CO-ML (% vol)
89 – 91	24	2,1	2	-	-	6	Nula	3
92 – 96 ⁶	24	2,1	2	0,15	-	6	Nula	3
92 – 93	12	1,2	1,4	0,15	-	6	Nula	2,5
mar/94	12	1,2	1,4	0,15	0,05	6	Nula	2,5
jan/97	2	0,3	0,6	0,03	0,05	6	Nula	0,5
mai/03	2	0,3	0,6	0,03	0,05	2	Nula	0,5
jan/05 (40%)	2	0,16 ⁵	0,25 ⁷	0,03	0,05	2	Nula	0,5 ⁷
jan/06 (70%)	2	Ou	Ou	0,03	0,05	2	Nula	0,5 ⁷
jan/07 (100%)	2	0,30 ⁶	0,60 ³	0,03	0,05	2	Nula	0,5 ⁷
jan/09	2	0,055 ou	0,12 ⁷ ou	0,02	0,05	2	Nula	0,5 ⁷
jan/09	2	0,30 ⁶	0,25 ³	0,02	0,05	2	Nula	0,5 ⁷

Fonte CETESB, 2010.

1 - Medições de acordo com a NBR6601 (US-FTP75), e conforme as Resoluções CONAMA n° 15/95 e n° 315/02.

2 - Apenas para veículos do ciclo Otto. Aldeídos totais de acordo com a NBR 12026.

3 - Apenas para veículos do ciclo Diesel.

4 - Apenas para veículos do ciclo Otto, exceto a GNV.

5 - Hidrocarbonetos não metano (NMHC).

6 - Hidrocarbonetos totais somente para veículos a GNV, que também atendem ao item (5).

7 - Apenas para veículos do ciclo Otto, inclusive a GNV.

Tabela 3 Limites máximos de emissão fixados para veículos pesados – Ciclo Diesel - Com Pós-tratamento.

Poluentes	Limites		
	Até 31/12/05	Desde de 01/01/2004	A partir de 01/01/2009
CO (g/kw.h)	4,00	2,10	1,50
HC (g/kw.h)	1,10	0,66	0,46
NO _x (g/kw.h)	7,00	5,00	3,50
MP	0,25	0,10 ou 0,13	0,02
Opacidae ELR (m-1)	NA	0,80	0,50

Fonte IBAMA, 2007.

2.3 BIODIESEL

Uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, em especial ao óleo diesel, é o uso de óleos vegetais e gorduras animais. A utilização direta desses óleos *in natura* pode causar dano aos motores ciclo diesel (OSAKI & BATALHA, 2008) devido à elevada viscosidade. No entanto, estes problemas podem ser superados por meio de uma reação de transesterificação, por exemplo, onde se obtêm o biodiesel. O biodiesel pode ser de origem vegetal ou animal, sendo constituído de uma mistura de monoalquil-ésteres derivados de ácidos graxos, cujas estruturas moleculares apresentam alguma semelhança físico-química com as estruturas dos constituintes do óleo diesel mineral (SOUZA *et al*, 2007). Como matérias-primas para obtenção do biodiesel, podem ser utilizados diferentes óleos vegetais (dendê, soja, girassol, amendoim, algodão, etc.), gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais (MOTHÉ *et al*, 2005).

A transesterificação é o processo mais utilizado para a obtenção de biodiesel e possui basicamente as seguintes etapas: reação; decantação; lavagem e secagem. Na reação, os triacilgliceróis, presentes no óleo, reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol, sendo o primeiro o mais utilizado), em presença de um catalisador (geralmente KOH), tendo como produto o biodiesel (mistura de ésteres) e como co-produto o glicerol.

A mistura de biodiesel no diesel mineral já é uma realidade na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil. No final de 2010, o Brasil contava com 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para operação, correspondendo a uma capacidade total autorizada de $13.155,33 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. Destas 64 plantas, 47 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a $11.542,80 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de capacidade (ANP, 2010b).

No mundo, o uso de diesel de petróleo está principalmente ligado ao setor de transporte. Este combustível, utilizado especialmente no transporte de passageiros e de cargas, é o mais utilizado no Brasil atualmente. A adição do biodiesel ao diesel se tornou realidade efetiva no Brasil no ano de 2006 com o teor de 2% biodiesel adicionado ao diesel (mistura B2) desde então essa porcentagem aumentou e o uso comercial do B5 (mistura de 5% do biodiesel ao diesel) é de uso obrigatório no Brasil desde janeiro/2010 (MME, 2010).

2.4 MATERIAL PARTICULADO

Denomina-se como material particulado (MP) atmosférico uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas (aerossóis) em suspensão no ar, cujos tamanhos estão entre 1 a 2 nanômetros até perto de 100 µm. Quando sozinhas essas partículas são invisíveis a olho nu, mas um conjunto delas pode formar uma neblina que restringe a visibilidade. Essa faixa de tamanho abrange núcleos constituídos por poucas moléculas agrupadas até gotículas de nuvens bem maiores. Essas partículas podem ser liberadas diretamente de suas fontes ou serem formadas por reações químicas na atmosfera sendo consideradas, respectivamente, as assim chamadas partículas primárias e secundárias (Baird, 2002; Da Silva Júnior, 2009).

As medidas das concentrações de MP na atmosfera têm objetivos tanto científico, quanto de regulamentação. Estudos de caráter científico buscam, em geral, relacionar composição química e faixa de tamanho, com vistas à identificação das fontes do MP, ao entendimento das transformações químicas na atmosfera e ao provimento de subsídios para uma melhor compreensão dos efeitos adversos do MP à saúde humana. O risco causado pelo MP pode está associado ao seu pequeno tamanho, grande área superficial e compostos orgânicos adsorvidos (EPA, 2010; De Menezes, & Catalunã, 2008; De Souza & De Melo, 2010).

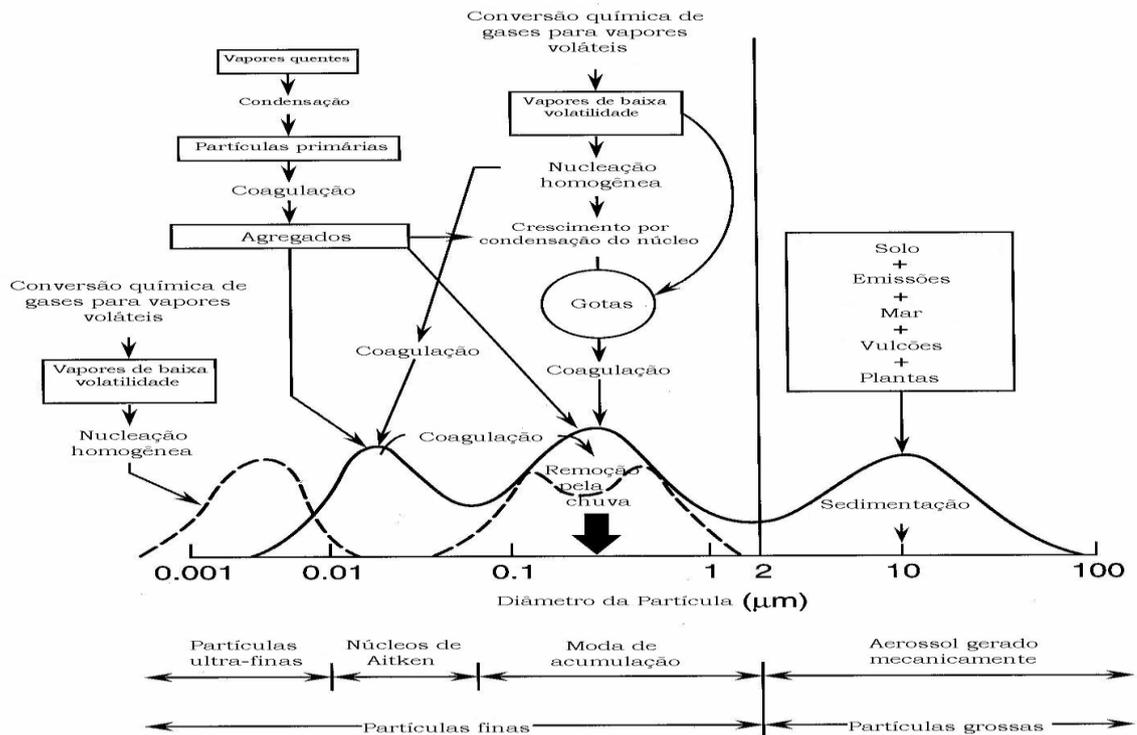
No que diz respeito à poluição global, o MP afeta diretamente o clima do planeta através da dispersão e absorção da radiação solar e, indiretamente,

atuando como núcleo de condensação nos processos de formação de nuvens (Ramanathan *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2010).

2.4.1 Formação do Material Particulado Atmosférico (MPA)

As partículas grossas, finas e principalmente as ultrafinas, uma vez liberadas na atmosfera, sofrem processos físicos e químicos, mudando continuamente a distribuição por tamanho. Dessa forma, conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequena escala, por difusão e coagulação, e em grande escala por processos de mistura atmosférica.

Na **figura 1** há a distribuição por tamanho de partículas na atmosfera, que mostra esquematicamente os processos que influenciam essa distribuição e a formação do aerossol atmosférico, destacando o grande intervalo de tamanho envolvido na formação e evolução do tamanho das partículas. A distribuição por tamanho das partículas é geralmente dividida em quatro modas: de nucleação, de Aitken, de acumulação e grossa (Oliveira, 2007).



Adaptado de Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000.

Figura 1 Esquema idealizado da distribuição de tamanho de aerossol.

As partículas grossas são em geral produzidas por processos mecânicos, como a fragmentação de partículas maiores ventos com poeira, emissões, aerossóis marinhos, vulcões, poluição industrial, os grãos de pólen e dos borrifos de água do mar (*sea salt spray*) (De Souza & De Melo, 2010). Estas partículas de tamanhos maiores possuem baixas concentrações. Nessas condições normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa (Lima, 2006). Em função de seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente retiradas da atmosfera por processos de remoção tais como deposição seca e úmida.

A moda das partículas finas representa caracteristicamente partículas criadas por acumulação de material condensado proveniente de processos de combustão primários e são características de emissões relativamente recentes como as que dominam uma área tipicamente urbana (De Souza & De Melo, 2010).

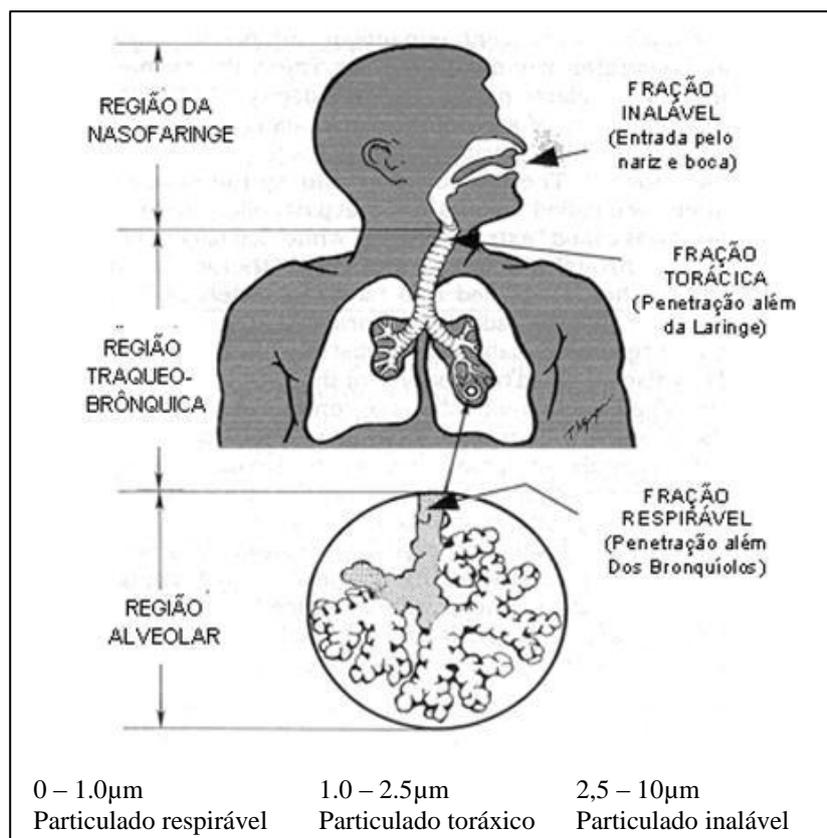
A moda de nucleação devido ao pequeno tamanho de suas partículas, pouco contribui para a massa total do material particulado, mas responde pela maior parte do número de partículas. As partículas de nucleação são formadas a partir da condensação de espécies gasosas de baixa pressão de vapor, permitindo o seu crescimento até a moda de acumulação (Oyama, 2010).

As nanopartículas se encontram na faixa de partículas finas, e são formadas através da condensação de vapores pouco voláteis, formação de agregados de partículas secundárias, através de coagulação e formação de núcleos de condensação e gotículas, através de nucleação homogênea e conversão química de vapores voláteis. As partículas pertencentes à moda de núcleos de Aitken têm como principal fonte os processos de combustão e apresentam curto tempo de vida no ambiente devido à sua alta reatividade (Lima, 2006).

2.4.2 Efeitos à saúde

O tamanho do material particulado está diretamente relacionado aos efeitos que pode provocar à saúde humana. As partículas inaláveis (PI), são aquelas que vão desde o diâmetro ligeiramente inferior a 10 μm até valores da ordem de 1 nm. Dentro desse grupo temos as partículas respiráveis que tem

diâmetro igual ou inferior a $2,5 \mu\text{m}$ (Colombini, 2008). Todas estas são capazes de penetrar no sistema respiratório humano e se depositarem desde as vias nasais até os alvéolos pulmonares e, portanto, representam um risco para o desenvolvimento e o agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares. Quanto menor o tamanho da partícula maior será o efeito danoso sobre a saúde, pois estas podem alcançar justamente as partes mais profundas dos pulmões e se depositar nos alvéolos pulmonares onde ocorrem as trocas gasosas. (Da Silva, 2009; Oberdörster, 2001; Freitas & Solci, 2009). Dessa forma, as partículas podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho em inaláveis ($2,5 - 10\mu\text{m}$), torácicas ($1,0 - 2,5\mu\text{m}$) e respiráveis ($0 - 1,0\mu\text{m}$) (**figura 2**).



Fonte USC, 2010.

Figura 2 Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório.

No que diz respeito ao material particulado e seu efeito na saúde humana, este é um ponto que merece especial atenção, visto que a legislação ambiental estabelece padrões de qualidade do ar somente em termos de sua concentração em massa, não levando em consideração a toxicidade. No entanto, há de se considerar que partículas de emissão diesel apresentam potencial tóxico significativamente maior do que a quela de aerossol marinho, por exemplo, (Morawska *et al.*, 2008).

Estudos epidemiológicos em todo o mundo têm associado efeitos adversos à saúde ao material particulado atmosférico. No entanto, entendimento das causas e os mecanismos destes efeitos ainda são limitados (Birmili *et. al*, 2006). Estudos relacionados aos efeitos da poluição na saúde mostraram a associação entre a exposição ao material particulado fino com mortes prematuras, doenças mutagênicas e problemas respiratórios, pois é esta a fração que penetra no trato respiratório humano (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes (Oberdörster, (2001; Ju Suh *et. al*, 2009). O material particulado grosso pode acumular-se nas vias respiratórias superiores, agravando problemas pré-existentes como asma. O perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho das mesmas como também da composição química e do local em que elas foram depositadas no sistema respiratório (Freitas & Solci, 2009).

2.4.3 A Composição Química

A composição química dos aerossóis atmosféricos depende de diversos fatores. A contribuição de fontes específicas (naturais e antrópicas, gases e partículas) pode ter um impacto direto sobre os diferentes componentes. As variáveis meteorológicas, tais como insolação, temperatura, velocidade do vento e umidade, entre outras, são um segundo fator a se levar em conta, pois podem afetar significativamente os níveis de MP (Pey, 2010). As características químicas mais importantes das partículas incluem: composição elementar, íons inorgânicos e carbono orgânico e elementar. Os aerossóis atmosféricos são basicamente constituídos por sulfatos, nitratos, amônio, água, compostos orgânicos, sais marinhos (NaCl) (Maricq, 2007).

O particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa menores que 10 μm) é constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e outros) e água (Queiroz, 2007).

Essa fração particular do MP é conhecida por exercer efeitos tóxicos, devido ao fato de que esses metais podem promover a liberação de radicais livres no líquido do pulmão através da reação de Fenton, havendo com isso a hipótese de causar inflamação celular (Birmili *et al.*, 2006). Os metais pesados estão presentes na atmosfera em níveis cada vez mais altos como resultado de emissões antrópicas e naturais. Frequentemente, as emissões antrópicas causam níveis mais elevados de metal em partículas em suspensão que os naturais (Pereira *et al.*, 2007).

A **tabela 4** apresenta um resumo dos processos de formação e de transformação para os constituintes do aerossol atmosférico nas diferentes modas de nucleação, acumulação e grossa, bem como as fontes que estão diretamente ligadas a esses constituintes. Nota-se a infinidade de compostos que são emitidos e liberados no ar, sendo as emissões por queima de combustíveis fósseis e biomassa, responsáveis por grande parte do material orgânico (MO), *black carbon* (BC) e metais presentes no aerossol das modas de Nucleação e acumulação onde estão presentes em grande parte as nanopartículas (Maricq, 2007).

Tabela 4 Fontes dominantes e compostos presentes nas partículas da moda de nucleação, acumulação e grossa.

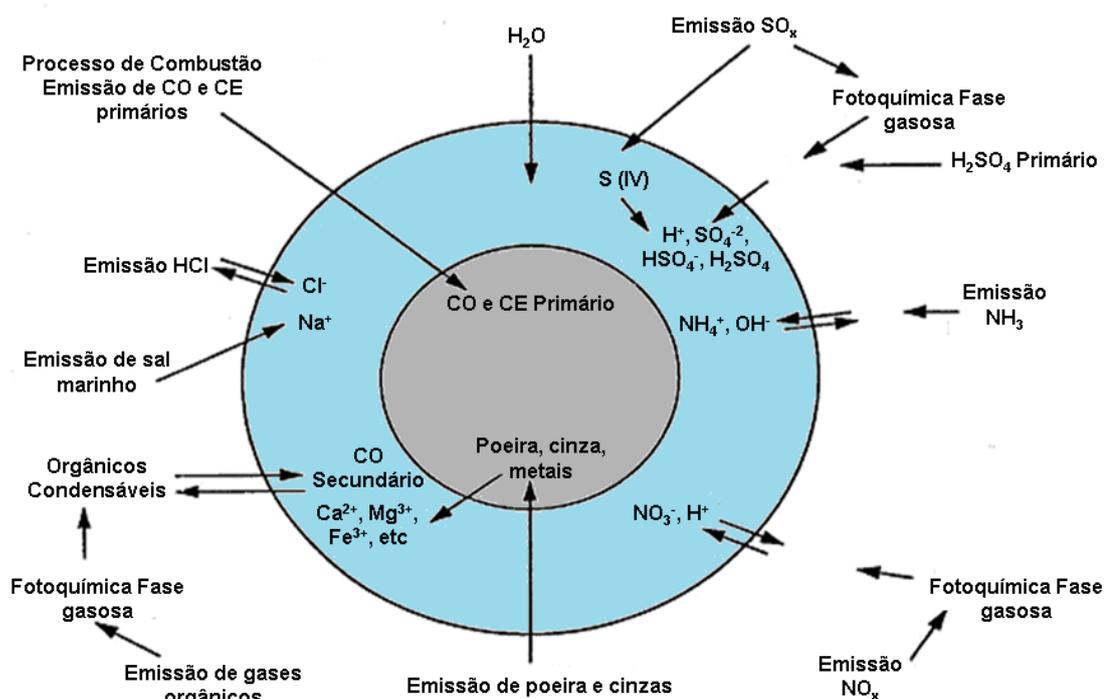
Moda de Nucleação	Moda de acumulação	Moda grossa
Nucleação	Emissões por combustíveis fósseis	Emissões pelo spray marinho
H ₂ O(aq), SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	BC, MO*, SO ₄ ²⁻ , Fe, Zn	H ₂ O, Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br, MO
Emissões por combustíveis fósseis	Emissões por queima de biomassa	Emissões por poeira do solo
BC, MO, SO ₄ ²⁻ , Fe, Zn	BC, MO, K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , MO
Emissões por queima de biomassa	Emissões industriais	Cinza da queima de biomassa, cinza das emissões industriais, partículas emitidas por pneus
BC, MO, K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	BC, MO, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H ₂ O, NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻	
Condensação / dissolução	Condensação / dissolução	Condensação / dissolução
H ₂ O(aq), SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , MO	H ₂ O(aq), SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , MO	H ₂ O(aq), NO ₃ ⁻
	Coagulação de todos os componentes da moda de nucleação	Coagulação de todos os componentes das modas menores

Obs: "*" MO refere-se ao Material Orgânico.

Fonte Oliveira, 2007.

As partículas primárias, geradas através de processos de combustão, consistem principalmente de fuligem, a qual é formada pela queima de

combustíveis tais como gasolina, diesel, carvão, etc. Os constituintes químicos majoritários das partículas secundárias presentes em centros urbanos são: ácido sulfúrico, sulfato de amônio, outros compostos de amônio, nitratos e compostos orgânicos (**figura 3**).



Fonte: Seinfeld, & Pankow, 2003.

Figura 3 Constituintes químicos de uma partícula

2.4.3.1 Íons presentes

O MP, como descrito anteriormente, é constituído por uma mistura complexa de espécies químicas adsorvidas em superfícies sólidas ou absorvidas em um filme líquido. Algumas das espécies presentes são iônicas, e podem ser usadas como marcadores de fontes e/ou precursores de material particulado. Íons como, HCOO⁻, CH₃COO⁻, C₂O₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻, podem ser

representantes de poluição atmosférica secundária, associados principalmente a cátions de origem crustal (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) (Fontenele *et al.*, 2009).

Dos principais constituintes iônicos presentes no MP os sulfatos e nitratos correspondem a maior parte deles, e além de responsáveis por uma parte da acidez das precipitações, podem causar severos efeitos sobre a saúde humana ao agirem como agentes ativadores de superfícies aumentando a solubilidade e conseqüente toxicidade de compostos orgânicos tóxicos (Freitas & Solci, 2009; Viana *et al.*, 2007). Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular têm sido encontrados na atmosfera em regiões urbanas, suburbanas e rurais. Os dados ambientais sobre estes componentes são ainda limitados, porém sabe-se que esta classe de compostos constitui aproximadamente 11% dos compostos orgânicos presentes no material particulado atmosférico e representam 16-35% da acidez livre nas águas de chuva. Alguns ácidos têm sido encontrados em maiores concentrações na fase gasosa do que no MP como, por exemplo, acético e fórmico, por outro lado, os ácidos, oxálico e succínico, são as espécies mais abundantes no MP (Souza & Carvalho, 1997).

A composição iônica em medidas que adotam a distribuição por tamanho do material particulado, especificamente a distribuição dos íons inorgânicos sulfato e nitrato, mostra a sua predominância na moda de partículas finas. O cloreto é encontrado predominantemente na moda das partículas grossas. As partículas de menor diâmetro podem ser resultantes de processos recentes de formação como emissões de combustão (lixo, biomassa). Em se tratando das partículas finas são normalmente criadas por

acumulação de material condensado de partículas advindas de processos primários de combustão caracterizando emissões que são de área tipicamente urbana (Freita & Solci, 2009).

2.4.4 Classificação por tamanho

O material particulado pode ser classificado segundo o tamanho das partículas, tamanho esse que pode diferir segundo sua origem, composição química e características físicas.

Para o entendimento da divisão das partículas por tamanho é fundamental que se defina o *Diâmetro aerodinâmico* (D_a), como sendo, o diâmetro de uma esfera com unidade de densidade igual a 1 g.cm^{-3} , de modo que tenha a velocidade de deposição final considerada. Este diâmetro efetivo é particularmente importante, pois ele determina o tempo de residência no ar e também reflete a sessão do sistema respiratório no qual a partícula será depositada (Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000).

O material particulado pode ser dividido em grosso, fino e ultrafino ou nanométrico. Partículas com diâmetro aerodinâmico (D_a) maior que $2,5 \mu\text{m}$, denominadas de partículas grossas e aquelas com o (D_a) menor que $2,5 \mu\text{m}$, denominadas de partículas finas, partículas com o (D_a) $> 0,3$ e $< 0,1 \mu\text{m}$ denominadas ultrafinas e partículas com o (D_a) menor que $0,1 \mu\text{m}$, denominadas nanopartículas (Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000).

A fração grossa é formada mecanicamente por dispersão do solo ou outros materiais da crosta terrestre, escombros de construção, pólen, materiais biológicos e processos agrícolas (Colombini, 2008).

A fração fina que é composta por partículas derivadas da combustão de fontes móveis e estacionárias, como automóveis, incineradores e termoelétricas, podem atingir as porções mais inferiores do trato respiratório, prejudicando as trocas gasosas. Entre seus principais componentes estão o carbono, chumbo, vanádio, bromo e os óxidos de enxofre e nitrogênio, que na forma de aerossóis (uma estável mistura de partículas suspensas em um gás), são a maior fração das partículas finas (Colombini, 2008).

A fração ultrafina pode ser produzida pela condensação de metais ou compostos orgânicos vaporizados a altas temperaturas (combustão de produtos fósseis). Geralmente, são constituídas por nitrato, sulfato, carbono, amônia e traços de metais (Colombini, 2008).

A classificação é fundamental para se entender a dinâmica das partículas na atmosfera. Tendo em vista que as frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas.

O presente trabalho teve por objetivo a caracterização de íons majoritários (HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) presentes no material particulado gerado pela combustão de misturas de diesel/biodiesel em um motor do ciclo diesel, acoplado a um sistema de diluição a volume constante (CVS) e em emissões veiculares no terminal de ônibus (Estação da Lapa) localizado na cidade de Salvador-BA. Buscando também a avaliação dos variados comportamentos desses íons em emissões das misturas contendo diferentes proporções dos combustíveis estudados.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Realizar a combustão de misturas binárias diesel/biodiesel;
- ✓ Desenvolver um sistema de amostragem que permitisse reter quantitativamente o material particulado gerado na combustão;
- ✓ Comparar, quando possível, os resultados obtidos com valores de literatura;
- ✓ Avaliar o perfil de emissão dos íons majoritários no MP coletado no terminal de ônibus;
- ✓ Avaliar o perfil de emissão de íons majoritários no MP da combustão de diferentes misturas binárias (diesel/biodiesel).

4.1 LOCAIS E MÉTODOS DE AMOSTRAGEM

As amostras deste trabalho foram coletadas em dois locais, Laboratório de Motores situado na escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e Estação de transbordo Lapa, localizada no centro da cidade de Salvador – Bahia.

4.1.1 Amostragem em bancada dinamoétrica

O laboratório de motores (**figura 4**) é equipado com um motor do ciclo diesel, montado sobre um dinamômetro, com a função de simular as condições de operação do motor e acoplado a um túnel de diluição da mistura da exaustão.



Figura 4 Laboratório de Motores: Bancada dinamoétrica acoplada a um sistema de diluição a volume constante.

O motor utilizado em todas as etapas desse trabalho foi de combustão interna da marca Agrale modelo M790, 10 HP, 22kW (**tabela 5**).

Tabela 5 Principais características do motor diesel

Características	Motor
	Diesel
Potência NF (NBRISO 1585) Cv/kW/rpm	30/22/3000
Torque máximo (NBRISO 1585) daNm/rpm	7.0/2500
Número de Cilindros	2 verticais
Diâmetro do cilindro (mm)	90
Cilindrada (cm ³)	1272
Curso de Pistão (mm)	100
Capacidade do Cáster (L)	6
Taxa Compressão	18:01
Consumo de Combustível (g/kWh)	272
Sistema de Injeção	Direta
Refrigeração do Motor	Ar

As misturas binárias de combustíveis foram preparadas utilizando-se biodiesel de OGR (óleo e gorduras residuais) e diesel. Essas misturas foram B04 e B50 e, além dessas misturas, utilizou-se o biodiesel puro (B100). Ao longo da queima das misturas foram avaliados os parâmetros velocidade, consumo específico e razão ar/combustível.

Para amostragem do material particulado foi necessário acoplar este sistema de (CVS, do inglês *Constant volume sampling*) (INPI: 11090000987),

que permitiu a diluição a volume constante dos gases emitidos e a nucleação do material particulado com o intuito de simular o que ocorre na atmosfera. Os amostradores foram dispostos ao longo desse túnel em 4 pontos distando um metro um do outro. Um esquema pode ser visualizado na **figura 5**.

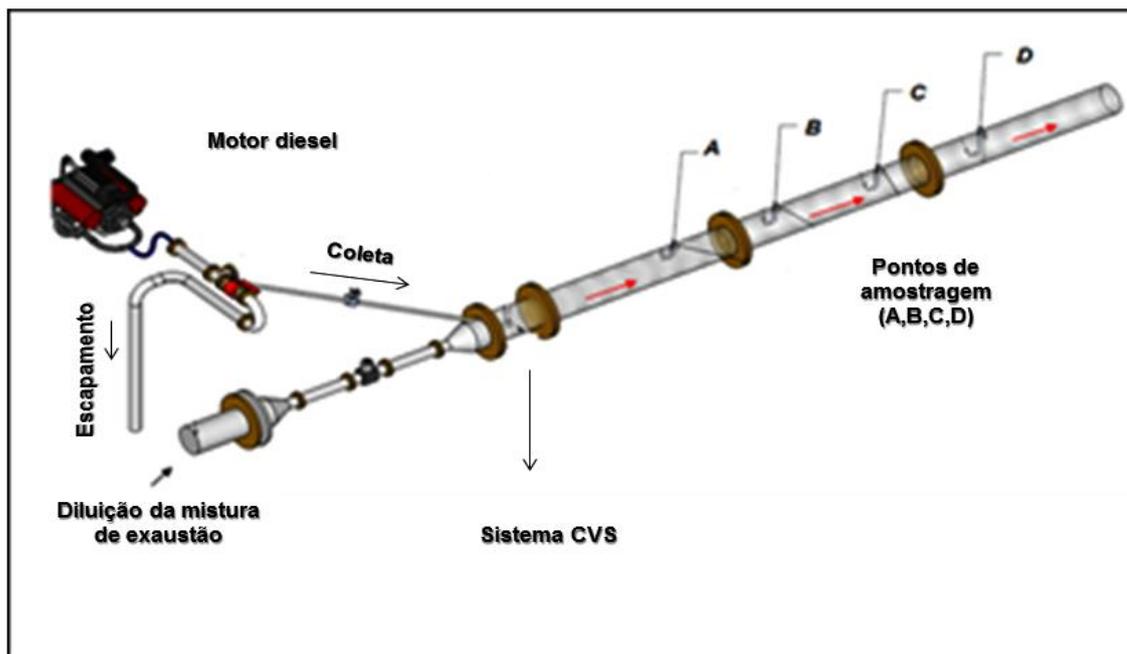


Figura 5 Representação de uma amostragem realizada em uma bancada dinâmometrica estacionária.

A coleta de partículas finas foi feita utilizando-se amostrador do tipo ciclone (PM1). Os filtros utilizados foram de membrana de PTFE (*Sartorius Stedim*) de 47 mm de diâmetro e 1 μm de poro, estes foram pesados antes e após a amostragem e conservados em refrigerador $\sim 4^{\circ}\text{C}$ em ziploc até a sua análise. O amostrador utilizado está representado na **figura 6** ele foi disposto no primeiro ponto (ponto A) do túnel de diluição (**figura 5**). A sucção do ar de exaustão foi feita com o auxílio de uma bomba de vácuo onde foi utilizado um

fluxo de 10 L min^{-1} . As amostras foram coletadas em triplicata para cada uma das misturas combustíveis.

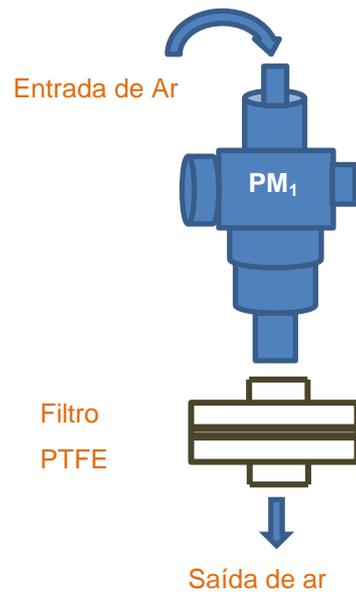


Figura 6 Esquema do amostrador (ciclone PM10) utilizado para coleta de MP.

4.1.2 Amostragem em um terminal de ônibus

A Estação da Lapa (**figura 7**) é o principal terminal de ônibus da cidade de Salvador, localizado no bairro Barris, funciona 24 horas, recebendo 325 ônibus por hora com uma frota de 511 coletivos por dia. Atende a cerca de 460 mil pessoas e conta com 71 linhas urbanas e 21 metropolitanas. Está localizado a $12^{\circ}58'58''\text{S } 38^{\circ}30'41''\text{W}$ e é composto de uma estação no térreo e uma subestação no subsolo. O local escolhido para amostragem foi a

subestação do subsolo, onde não há a influência das condições climáticas / meteorológicas.



Fonte Google Maps, 2010.

Figura 7 Foto de satélite. Estação da Lapa, Salvador-BA.

A coleta das amostras foi feita na subestação (**figura 8**) em três períodos ao longo do dia 7 - 14 h; 14 -20 h e 20 - 7 h. A coleta da fração PM_{10} do MPA foi realizada entre 28/04/2010 e 16/05/2010. O amostrador PM_{10} utilizado para a coleta foi colocado em um ponto próximo ao corredor de ônibus de forma que as partículas pudessem ser coletadas logo após a sua emissão. Um esquema do amostrador utilizado pode ser visto na **figura 9**. Os filtros utilizados foram de membrana de PTFE (*Sartorius Stedim*) de 47 mm de diâmetro e 1 μm de poro. E o fluxo utilizado foi de 10 L min^{-1} .



Figura 8 Foto subestação da Lapa.

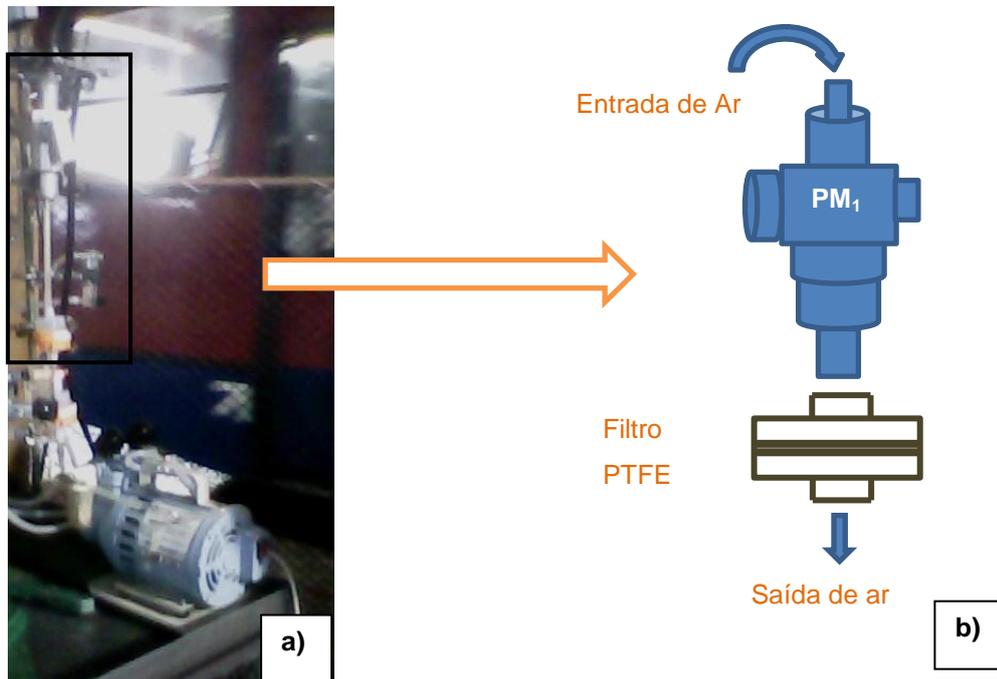


Figura 9 (a) foto do amostrador no local da amostragem e (b) esquema do amostrador utilizado.

4.2 EXTRAÇÃO

As amostras de material particulado do amostrador PM1 foram extraídas adicionando-se 2,0 mL de água deionizada e 0,2 mL de isopropanol grau analítico (J. T. Baker) sobre $\frac{1}{4}$ dos filtros de PTFE, após as amostras permanecerem sob agitação em agitador vortex por 5 min, à temperatura ambiente.

4.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

O biodiesel de OGR utilizado neste trabalho foi produzido através de rota metílica em uma planta piloto de Biodiesel da Escola Politécnica da UFBA. O óleo diesel utilizado foi obtido de um posto de gasolina comercial (Petrobras) localizado próximo à universidade. Algumas especificações dos combustíveis utilizados como base para as misturas são mostradas na **tabela 6**.

Tabela 6 Algumas especificações dos combustíveis (B4 e B100) utilizados para o preparo das misturas queimadas no dinamômetro.

Especificação	Valores encontrados		Método	
	B4	B100	B4	B100
Massa específica a (kg m^{-3} 20°C)	828,00	892,00	ASTM D 4052	ASTM D 4052
Corrosividade ao cobre 3h a 50°C	1a	1 ^a	ASTM D 130	ASTM D 130
Viscosidade (mm^2/s)	3,57	6,57/6,40	ASTM D 445	ASTM D 445
Ponto de fulgor (°C)	162,00	170,00	ASTM D 93	ASTM D 93
Ponto de entupimento (°C)	–	3,00		ASTM D 6371
Teor de Água (ppm)	–	750		EM ISSO 12937
Índice de acidez (mgKOH g^{-1})	–	0,47		ASTM D 664
Conversão (%)	–	98		
Monoglicerídeo	–	0,05		ASTM D 6584
Diglicerídeo	–	0,004		ASTM D 6584
Triglicerídeo	–	0,005		ASTM D 6584
Enxofre total (mg Kg^{-1})	0,00812	–	EN ISSO 20846	
Destilação (°C) 10%	182,2	–		
50%	289,5	–		
85%	347,5	–	ASTM D86-07 ^a	
90%	361,6	–		

As soluções utilizadas durante os experimentos foram preparadas com água deionizada obtida pelo sistema purificador de água Millipore – Milli-Qplus. As soluções analíticas das espécies estudadas foram preparadas com reagentes de grau analítico (Merck e J. T. Baker). As soluções-estoque das soluções analíticas dos íons fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, citrato, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio; em concentrações de 1000 mg L^{-1} e estocadas na geladeira por 3 meses. Diluições convenientes destas soluções-estoque foram feitas diariamente para a construção das curvas analíticas e demais testes da validação. Os eluentes utilizados na cromatografia de íons, foram água ultrapura Milli-Q para a análise de ânions, pois o equipamento possui sistema interno de geração de eluente de KOH, e ácido sulfúrico ($17,5 \text{ mmol L}^{-1}$) para a análise de cátions.

4.4 CROMATOGRAFIA DE ÍONS E O MÉTODO UTILIZADO

Para a análise dos analitos da amostra foi utilizado um cromatógrafo com dois módulos, um para cátions e outro para ânions e detector de condutividade (Dionex, Sunnyvale, USA) modelo ICS-1100 e ICS-2100, para cátions e ânions respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de regeneração de eluentes, ambos da (Dionex, Sunnyvale, USA).

Este equipamento funciona em dois modos, isocrático (ICS - 1100) e em gradiente (ICS – 2100) o modo isocrático pode ser utilizado nos dois canais, no entanto o modo de gradiente é possível apenas para o módulo de ânions, uma vez que o mesmo possui gerador interno de eluente.

As colunas utilizadas neste sistema foram da marca Dionex, (Sunnyvale, USA) modelo IonPac AS11-HC Analytical Column, 2 x 250 mm e IonPac AG11-HC Guard Column: 2 x 50 mm, para ânions e IonPac CS16 Analytical Column: 3 x 250 mm e IonPac CG16 e Guard Column: 3 x 50 mm, para cátions.

Este equipamento utiliza um mecanismo de supressão que é feita pela célula supressora SRS (Self Regenerating Suppressor). A supressão é feita através da passagem do eluente através de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina que realizam a eletrólise transformando espécies que conduzem mais corrente elétrica (OH^- e H^+), em espécies que conduzem menos (H_2O e H_2).

O método utilizado para a análise dos íons presentes no MP estudado foi desenvolvido em outra etapa deste projeto e após a otimização e validação da metodologia foi possível a identificação dos 15 íons em quantidades detectáveis nas amostras, o tempo total de análise foi de 35 minutos e a análise simultânea. O programa de eluição utilizado para análise de ânions é descrito na **tabela 7**.

Tabela 7 Programa de eluição para análise de ânions.

Tempo (min)	Eluente (mmol L ⁻¹)
0,0	0,60
10,0	0,60
14,0	20,00
35,0	37,5

Para análise dos cátions sódio, potássio, amônio, magnésio e cálcio utilizou-se programa isocrático em concentração de 17,5 mmol L⁻¹ de H₂SO₄.

Na **tabela 8** encontram-se os limites de detecção e quantificação para as espécies estudadas, obtidos a partir do método anteriormente descrito. Os valores apresentados encontram-se na ordem de ng m⁻³ da mesma forma que nas amostras coletadas na Estação da Lapa e no laboratório de motores com a utilização de bancada dinamométrica. É mostrado ainda o percentual de recuperação por adição de padrão dos analitos de interesse em três concentrações 300, 500 e 1000µg L⁻¹.

Tabela 8 Limites de detecção e quantificação das espécies estudadas na ordem de ng m^{-3} e percentual de recuperação por adição de padrão dos analitos de interesse em três concentrações 300, 500 e $1000\mu\text{g L}^{-1}$.

Espécies Iônicas	Limites de Detecção e Quantificação (ng m^{-3})				Recuperação (%)		
	Estação da Lapa		Dinamômetro		300	500	1000
	LD	LQ	LD	LQ	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Fluoreto	17,5	58,2	186	621	97	95	98
Lactato	52,3	174	558	1859	101	104	106
Acetato	18,1	60,3	193	643	100	107	101
Propionato	25,4	84,6	271	902	92	91	91
Formiato	29,2	97,3	311	1038	95	99	96
Butirato	30,0	100	321	1069	93	111	94
Piruvato	41,3	138	441	1469	97	99	99
Cloreto	19,9	66,3	212	707	123	60	131
Nitrato	55,1	184	588	1961	102	90	107
Succinato	30,0	100	321	1069	119	119	121
Sulfato	30,4	101	325	1082	98	65	171
Oxalato	39,0	130	416	1387	97	105	109
Fosfato	84,7	282	904	3012	92	102	103
Citrato	27,6	92,1	295	982	90	88	47
Lítio	18,8	56,9	200	607	120	100	101
Sódio	91,9	278	980	2971	93	86	96
Amônio	81,6	247	871	2639	96	113	109
Potássio	93,8	284	1001	3033	92	118	176
Magnésio	81,7	276	872	2947	90	86	93
Cálcio	323	980	3450	10456	89	79	127

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo dos íons majoritários está focado na fração PM1. Esta faixa de tamanho corresponde às denominadas respiráveis que são capazes de adentrar no sistema respiratório humano e depositarem desde as vias nasais até os alvéolos pulmonares. Portanto, representam um risco para o desenvolvimento e o agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares (Colombini, 2008; Freitas e Solci, 2009).

As amostras foram coletadas em dois diferentes experimentos:

- i) No MP proveniente da combustão de mistura diesel-biodiesel B4 em dinamômetro de bancada, com o objetivo de estabelecer o perfil de emissão deste tipo de combustível; e
- ii) No MP coletado, no período de suas semanas, no terminal de ônibus da Estação da LAPA, Salvador, Bahia, ao qual só ônibus que utilizam mistura diesel-biodiesel B5 tem acesso. O objetivo foi verificar o perfil de emissão da mistura combustível em condições reais.

Portanto, os resultados e discussão são divididos em três partes principais: (i) estudo de íons majoritários presentes no PM1 da Estação da Lapa, (ii) estudo de emissão de íons majoritários da fração PM1 emitidos diretamente por diferentes misturas diesel-biodiesel (B4, B50 e B100) realizados em bancada dinanométrica e (iii) comparação do perfil de emissão dos íons majoritários emitidos pela mistura B4 (estudo em dinamômetro) e pela mistura B5 (Estação da Lapa), ambos na fração PM1.

5.1 ESTUDO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES NA FRAÇÃO PM1 DA ESTAÇÃO DA LAPA

Na **tabela 9** é apresentado um sumário estatístico dos íons majoritários presentes na fração PM1 coletados no subsolo da Estação da Lapa. Foi investigada a presença 20 íons majoritários, sendo eles ânions inorgânicos (fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato), ânions orgânicos (lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, succinato, oxalato e citrato) e cátions (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio). Destes, foram encontrados 14 íons, conforme listados na **tabela 9**, na seguinte ordem (decrecente) de concentração: sulfato > magnésio > lactato > cálcio > cloreto > sódio > nitrato > formiato > amônio > fluoreto > oxalato > fosfato > propionato > potássio.

O sulfato, que é considerado um traçador de emissão veicular, foi a espécie mais abundante. Entretanto, o acetato que, em diversos trabalhos também é utilizado como traçador de emissão veicular, principalmente pela utilização da razão formiato/ác. acético (Da Rocha et al 2003, 2005, Allen et al 2004, Vasconcellos et al 2010) não foi encontrado neste estudo. Nesses casos, o acetato é gerado pela oxidação no etanol durante a combustão incompleta dos combustíveis (gasool e/ou etanol hidratado). Como na estação da Lapa, durante o estudo, circularam apenas ônibus movidos com a mistura B5, é admissível o acetato não ter sido encontrado nas amostras de PM1.

Tabela 9 Sumário Estatístico dos íons majoritários presentes na fração PM1 na Estação da Lapa (unidades em ng m^{-3} , $n=25$).

Espécies	Média	desvio padrão	Min	max
Fluoreto	413	478	53	1706
Lactato	2867	4068	268	12953
Propionato	135	159	18	460
Formiato	1135	1447	221	4763
Cloreto	1783	1823	347	6773
Nitrato	1530	1394	677	4200
Sulfato	8767	4702	2488	18603
Oxalato	188	58	69	272
Fosfato	262	235	12	671
Sódio	1775	1743	213	6427
Amônio	468	389	29	1171
Potássio	96	124	Nd	278
Magnésio	6107	9054	614	28044
Cálcio	2280	2218	199	7584

Na **figura 10** é possível observar uma comparação entre os períodos diurno (7 - 14 h), vespertino (14 - 20 h) e noturno (20 - 7 h). Para a maior parte dos íons estudados, as maiores contribuições relativas foram encontradas nos períodos diurno e vespertino: sulfato (83 %), lactato (92 %), sódio (91 %), magnésio (89 %), amônio (88 %), fluoreto (86 %), cloreto (77 %), cálcio (76 %), formiato (72 %), oxalato (67 %), e propionato (100 %). As exceções foram: potássio, fosfato e nitrato que tiveram apenas 26 %, 36 % e 44 %, respectivamente, de contribuição nos períodos diurno e vespertino, tendo, portanto, contribuições maiores durante a noite. Normalmente na Estação da Lapa o fluxo mais intenso de ônibus e pessoas ocorre entre os períodos diurno e vespertino, portanto espera-se que os maiores níveis atmosféricos das espécies estudadas sejam realmente encontrados de manhã e a tarde. Ainda, conforme é observado, o sulfato que é um traçador de emissões veiculares, é encontrado em níveis muito baixos a noite. Muito provavelmente, o mesmo também ocorreu para lactato, sódio, magnésio, amônio e fluoreto, evidenciando

uma possível contribuição de emissão veicular (emissão direta) e da ressuspensão de partículas do solo devido ao movimento dos ônibus para esses íons.

Uma prática comum da administração da Estação da Lapa é, após as 23 h, lavar todas as plataformas de ônibus devido ao acúmulo de dejetos humanos e demais tipos de sujeiras deixados diariamente pelos usuários da estação de transbordo. A lavagem é feita com água e um agente oxidante para limpeza (conhecido comercialmente como creolina). Logo, apesar do período noturno não haver circulação de ônibus e pessoas pelas plataformas, a lavagem efetuada diariamente provoca a ressuspensão de partículas. Isso pode ser a explicação da contribuição relativa de fosfato, potássio e nitrato nos períodos diurno e vespertino juntas terem sido muito inferior ao encontrado a noite. Provavelmente, o nitrato seria proveniente da oxidação do íon amônio (proveniente dos dejetos humanos) durante a limpeza.

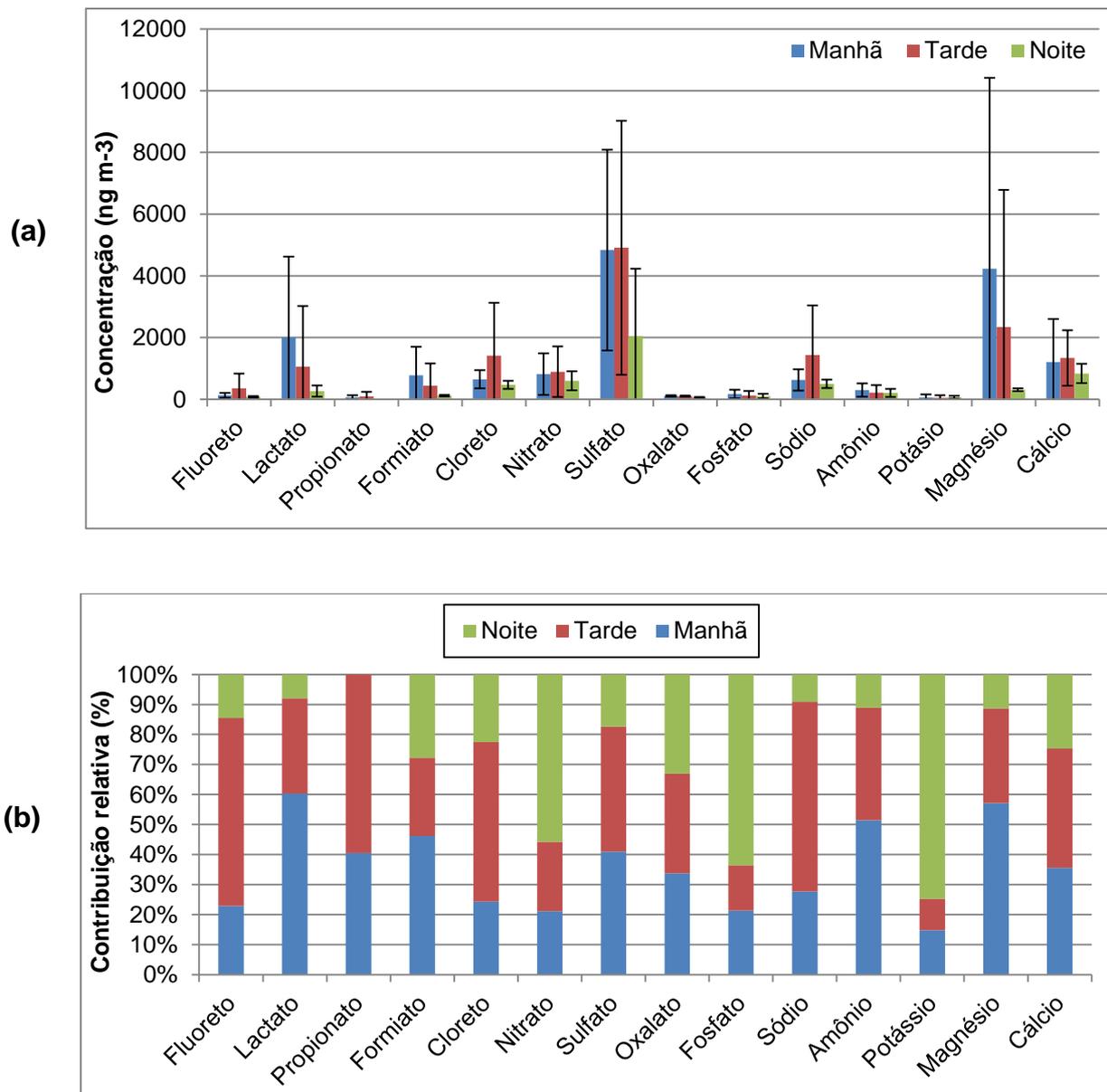


Figura 10 Estudo dos íons majoritários presentes no PM1 entre os turnos analisados (a) comparação em ng m⁻³, (b) contribuição relativa (%) dos íons. [Manhã: 7 - 14 h, tarde: 14-20 h e noite: 20-7 h]. As barras indicam +/- o desvio padrão.

Cálculos de balanço iônico para os turnos analisados (unidades em neq m⁻³) (**tabela 10**) mostram que a razão $\Sigma \text{ânions} / \Sigma \text{cátions}$ para os períodos diurno, vespertino e noturno foram de 0,87; 1,00 e 0,93, respectivamente, com um valor médio de 0,93. Valores de $\Sigma \text{ânions} / \Sigma \text{cátions}$ inferiores a unidade

podem indicar deficiência de ânions sugerindo, então um caráter básico do material particulado atmosférico, essa deficiência pode ser atribuída a contribuição de um ou mais ânions não analisados, como por exemplo, os íons carbonato e bicarbonato.

Tabela 10 Balanço iônico (unidades neq m⁻³).

Espécies	Manhã	Tarde	Noite	Média
Fluoreto	6.81	18.7	4.32	9.94
Lactato	22.7	11.9	2.98	12.5
Propionato	0.85	1.25	nd	1.05
Formiato	17.4	9.81	2.58	9.93
Cloreto	18.3	39.9	13.2	23.8
Nitrato	13.2	14.4	9.73	12.4
Sulfato	101	102	42.7	81.9
Oxalato	2.39	2.36	1.39	2.05
Fosfato	5.30	3.75	3.25	4.10
Sódio	27.3	62.4	21.7	37.1
Amônio	16.5	12.0	11.5	13.3
Potássio	5.00	3.55	5.21	4.59
Magnésio	108	59.9	7.90	58.6
Cálcio	59.2	66.0	41.0	55.4
<i>Σânions</i>	<i>188</i>	<i>204</i>	<i>80.2</i>	<i>158</i>
<i>Σcátions</i>	<i>216</i>	<i>204</i>	<i>87.3</i>	<i>169</i>
<i>Σânions / Σcátions</i>	<i>0.87</i>	<i>1.00</i>	<i>0.92</i>	<i>0.93</i>

Algumas razões foram calculadas para as espécies iônicas presentes no PM1 coletados no terminal de ônibus (**tabela 11**). Espera-se que a queima de diesel/biodiesel feita pelos ônibus libere substâncias tanto na fase vapor (SO₂, HNO₃, HCl, NH₃, HCOOH, dentre outros) quanto os respectivos íons na fase particulada, o que corresponderia a emissão primária. Mas, após emitidos pelos motores, é possível que os vapores ácidos se combinem com NH₃ gerando então novas partículas através da formação dos sais NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NH₄Cl, dentre outros. Nesse processo (conversão gás-partícula) dentre os sais formados, somente os sulfatos de amônio [(NH₄)₂SO₄

e NH_4HSO_4] e oxalato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ não são voláteis. Assim, uma vez formados, esses não podem regenerar seus precursores gasosos (Da Rocha, 2003, 2005, Allen, 2004, Yao et al 2004) e por isso são utilizadas razões entre esses íons (principalmente entre sulfato e amônio) na tentativa de estimar em que extensão esse processo secundário ocorreu. Na **tabela 11**, os valores da razão amônio/sulfato (em termos de neq m^{-3}) são muito menores que a unidade, indicando provavelmente que a quantidade de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ emitida pela queima de combustível não foi suficiente para neutralizar todo o $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ bem como os outros vapores ácidos (conforme pode também ser observado pelos valores das razões amônio/nitrato, amônio/cloreto, amônio/fosfato, (amônio + sódio)/sulfato, magnésio/sulfato, amônio/ânions orgânicos que apresentaram valores distantes de 1,0). Provavelmente, além da contribuição da reação entre amônia e os vapores ácidos (dentre eles o SO_2), quando toda a amônia foi consumida os vapores ácidos excedentes foram neutralizados pela sorção destes (condensação) sobre partículas pré-existentes ricas em cálcio, magnésio, potássio e sódio.

Tabela 11 Razões diagnóstico entre íons presentes no MP do terminal de ônibus nos turnos matutino, vespertino e noturno.

Espécies	Manhã	Tarde	Noite	Média
cloreto/sódio	0.67	0.64	0.61	0.64
amônio/sulfato	0.16	0.12	0.27	0.16
amônio/nitrato	1.25	0.83	1.18	1.07
amônio/cloreto	0.90	0.30	0.87	0.56
amônio/fosfato	3.11	3.20	3.54	3.25
magnésio/sulfato	1.07	0.59	0.19	0.72
amônio/ânions orgânicos	0.38	0.47	1.65	0.52
amônio + sódio/sulfato	0.43	0.73	0.78	0.62
cátions/sulfato	2.14	2.00	2.04	2.06
cálcio/sulfato	0.59	0.65	0.96	0.68

Comparando-se os níveis das espécies estudadas encontradas entre dias úteis (maior movimento) com dias de finais de semana (menor movimento) **(figura 11)** observou-se que as espécies presentes em níveis mais elevados no PM1, tais como sulfato, formiato, lactato e magnésio tiveram uma redução de 50 %; 29 %, 25 %, e 12 %, respectivamente. O propionato, apesar de ter sido encontrado em baixos níveis (se comparado com as demais espécies - **tabela 9**), não foi encontrado nos finais de semana. As demais espécies não apresentaram tendência clara. Visto que há uma redução considerável de movimento de ônibus e pessoas na Estação da Lapa durante o final de semana, considera-se que a redução relativa das espécies presentes na fração PM1 durante esse período seja mais um indício de que a emissão veicular e/ou a ressuspensão de partículas associadas ao movimento dos veículos e pessoas seja(m) fonte(s) importante(s) para explicar a presença e os níveis encontrados de íons majoritários no material particulado.

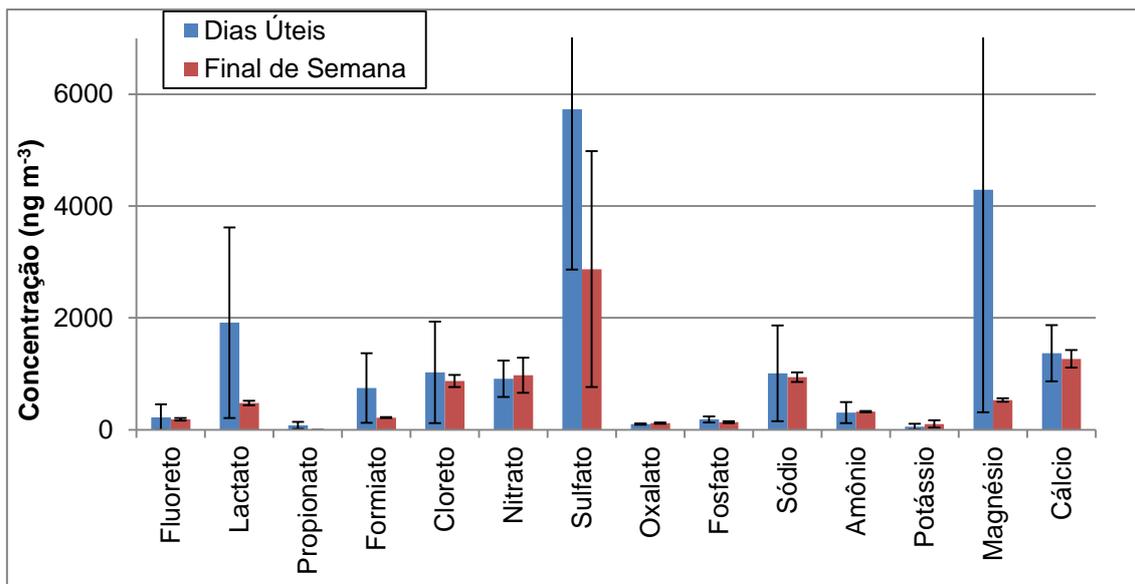


Figura 11 Comparação dos níveis atmosféricos encontrados entre dias úteis e de final de semana para os íons majoritários na fração PM1 da Lapa.

A correlação de Pearson vista na **tabela 12**, apresenta valores que demonstram fraca correlação ($0,12 < r < 0,35$) entre os íons sulfato, lactato, propionato, formiato, cloreto, nitrato, oxalato, fluoreto e magnésio (assinaladas em *itálico* na **tabela 12**). Considerando que o íon sulfato é usado como traçador de emissão veicular e que no estudo das espécies entre os períodos diurno, vespertino e noturno (**figura 10**) e entre dias úteis e dias de final de semana (**figura 11**) a maior parte desses íons estiveram presentes preferencialmente em períodos que o tráfego de ônibus e pessoas na estação era mais intenso, indicando contribuição da emissão veicular (nesse caso a queima de diesel/biodiesel - mistura B5) para essas espécies. Provavelmente essas correlações apresentaram-se em valores relativamente baixos devido a ocorrência de processos secundários entre essas espécies emitidas diretamente na forma vapor (a forma ácida desses íons) e a posterior condensação destes no material particulado.

Ainda pela correlação de Pearson observou-se correlações de moderadas a fortes ($0,52 < r < 1,00$) entre fluoreto, lactato, propionato, formiato, cloreto, nitrato, fosfato, sódio e potássio (valores em negrito na **tabela 12**). Isso deve-se, muito provavelmente a ressuspensão de partículas do solo associado ao movimento de ônibus e de pessoas na estação. Ainda as espécies fosfato e amônio ($r=0,82$), fosfato e magnésio ($r=0,50$), amônio e magnésio ($r=0,53$), potássio e cálcio ($r=0,53$) e fosfato e potássio ($r=0,22$) podem ter tido contribuição da emissão pelos dejetos humanos liberados nas plataformas de ônibus e a lavagem feita todas as noites.

Tabela 12. Correlação de Pearson para íons majoritários presentes no PM1 da Estação da Lapa.

	fluoreto	Lactato	propionato	formiato	cloreto	nitrato	sulfato	oxalato	fosfato	sódio	amônio	potássio	magnésio	cálcio
fluoreto	1.00													
lactato	-0.23	1.00												
propionato	0.69	0.52	1.00											
formiato	-0.26	1.00	0.49	1.00										
cloreto	0.99	-0.21	0.71	-0.23	1.00									
nitrato	-0.01	-0.12	-0.08	-0.10	0.01	1.00								
sulfato	<i>0.14</i>	<i>0.22</i>	<i>0.23</i>	<i>0.26</i>	<i>0.15</i>	<i>0.12</i>	1.00							
oxalato	0.18	0.18	0.23	0.19	0.21	0.36	<i>0.35</i>	1.00						
fosfato	-0.19	0.60	0.24	0.55	-0.20	-0.11	-0.26	0.02	1.00					
sódio	0.99	-0.28	0.65	-0.30	0.99	0.08	0.13	0.24	-0.23	1.00				
amônio	-0.33	0.63	0.14	0.59	-0.32	0.10	-0.13	0.26	0.82	-0.33	1.00			
potássio	0.42	-0.25	0.19	-0.30	0.42	0.23	-0.28	0.08	0.22	0.43	0.17	1.00		
magnésio	-0.16	0.98	0.57	0.99	-0.14	-0.09	<i>0.29</i>	0.14	0.50	-0.21	0.53	-0.28	1.00	
cálcio	0.33	-0.40	0.00	-0.42	0.32	0.63	-0.16	0.29	0.03	0.38	-0.05	0.53	-0.42	1.00

Neste estudo foi também realizado também a análise de componentes principais (PCA) (**Tabela 13**). Para o PCA foram utilizadas 14 variáveis e 25 amostras. A PCA mostrou que 80,1% da variância total dos dados são explicados por três componentes principais, dividindo-se sendo que a PC 1 (44,2 % da variância), a PC 2 (19,1 % da variância) e PC 3 (16,8 % da variância). Ao julgar os pesos dos fatores mais importantes para cada componente principal, mostrados em negrito na **Tabela 13**, sulfato apresentou valores mais altos na PC 2 (juntamente com cloreto, oxalato e sódio), logo essa componente principal representa a emissão direta desses íons pelos veículos, enquanto que a primeira componente representa a ressuspensão de poeira do solo pelo trânsito de veículos no interior da estação (principalmente para fluoreto, lactato, propionato, formiato, cloreto, fosfato, sódio, amônio e magnésio) e a terceira componente responderia a emissão de principalmente de fosfato amônio, potássio e cálcio por dejetos humanos.

Tabela 13. Análise de Componentes Principais (PCA) para íons majoritários em PM1 da Estação da Lapa.

Espécies	PC 1	PC 2	PC 3
fluoreto	0,708	-0,491	0,058
lactato	-0,947	-0,293	-0,019
propionato	-0,904	-0,391	0,026
formiato	-0,930	-0,336	0,017
cloreto	0,692	-0,604	0,034
nitrato	0,221	-0,303	-0,613
sulfato	-0,062	-0,727	0,300
oxalato	0,016	-0,759	-0,401
fosfato	-0,654	0,134	-0,514
sódio	0,793	-0,531	-0,104
amônio	-0,663	-0,040	-0,598
potássio	0,187	0,301	-0,739
magnésio	-0,927	-0,318	0,067
cálcio	0,447	-0,028	-0,745

5.2 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE EMISSÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS NA QUEIMA DE DIFERENTES MISTURAS COMBUSTÍVEIS (B4, B50 e B100) EM BANCADA DINANOMÉTRICA

Com o objetivo de avaliar a influência do aumento percentual de biodiesel ao diesel para as emissões de íons majoritários, foram realizados experimentos de queima dessas misturas em dinamômetro estacionário com motor do ciclo diesel utilizando misturas B4 e B50 (respectivamente, adição de 4% e 50% de biodiesel ao diesel) e o biodiesel puro de OGR (B100). Os estudos de emissão de íons majoritários na fração PM1 foram feitos em triplicata (para cada mistura B4, B50 e B100) e os valores médios são apresentados a seguir. Devido às concentrações dos íons analisados diferirem bastante uma das outras, algumas vezes em ordens de grandeza, os íons foram agrupados conforme seu comportamento ou tendência semelhante para facilitar a comparação entre eles.

5.2.1 Concentração média das espécies por mistura combustível

As espécies iônicas estudadas, não apresentaram, em sua maioria, comportamento linear de acréscimo ou diminuição em suas concentrações em função da quantidade de biodiesel. Alguns grupos com características próximas puderam ser notados, os que apresentaram tendência de aumento na concentração, os que apresentaram tendência de diminuição e os que não apresentaram uma tendência não muito definida. As concentrações dos ânions

e cátions, individuais e totais, encontradas para as misturas (B4 e B50) e para o biodiesel puro (B100) foram divididas em três grupos.

O primeiro grupo é composto dos íons que apresentaram tendência de diminuição na concentração, envolvendo os íons cálcio, sulfato, magnésio e succinato (**figura 12**), cujas reduções nas concentrações atingiram, respectivamente, 34%, 70%, 32% e 47%, quando comparados os valores das concentrações relativas à B4 com as de B100.

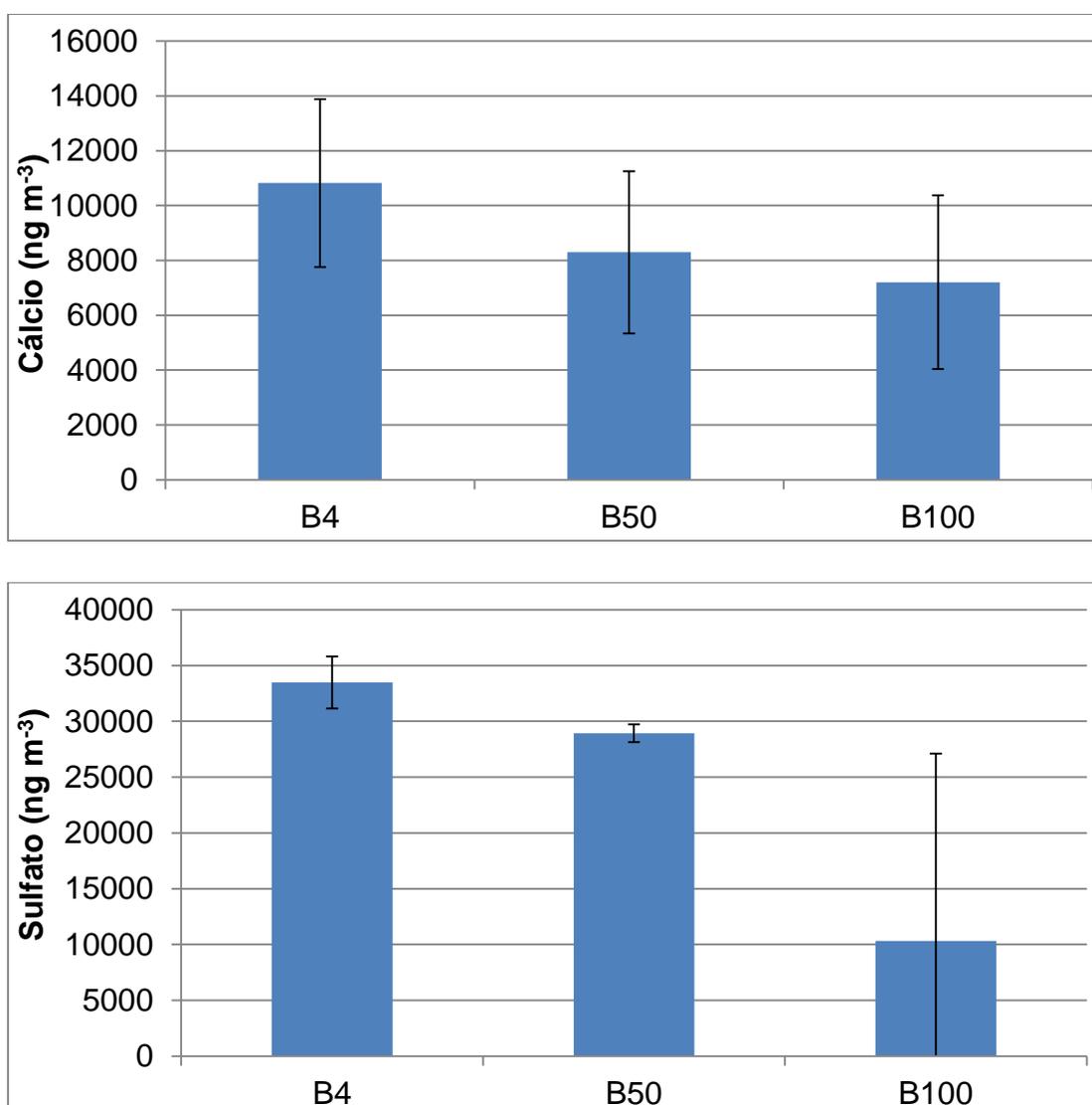


Figura 12 Concentrações em ng m⁻³ de (a) Cálcio, (b) Sulfato e (c) Magnésio e (d) Succinato (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).

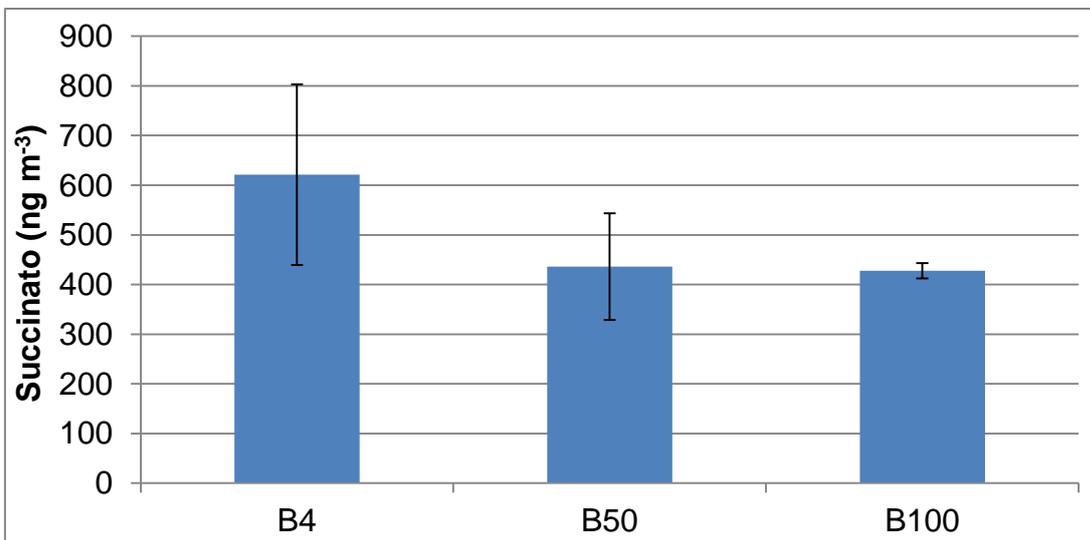
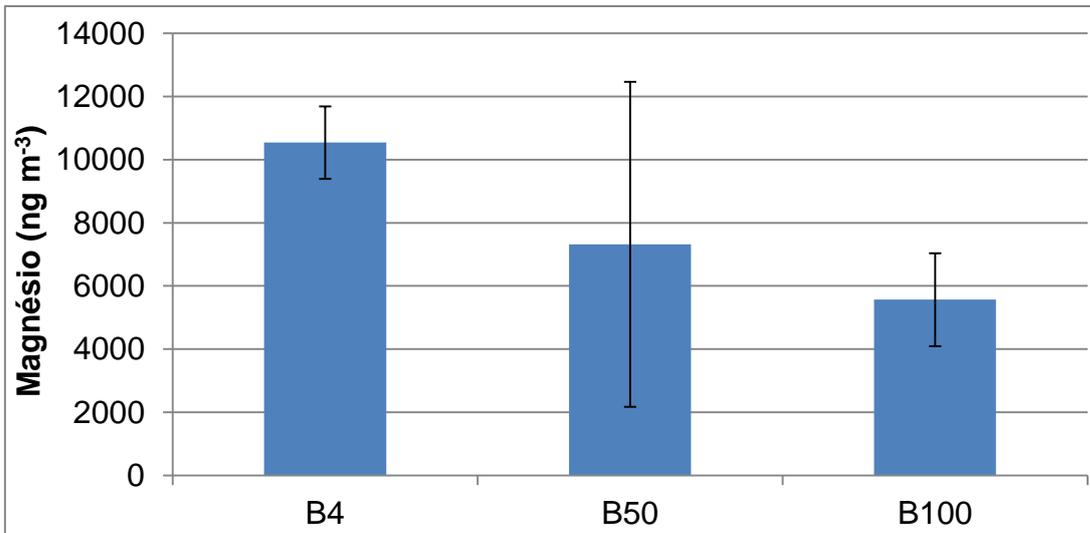


Figura 12 (Continuação) Concentrações em ng m⁻³ de (a) Cálcio, (b) Sulfato, (c) Magnésio e (d) Succinato (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).

Ao aumentar a quantidade relativa de biodiesel ao diesel no combustível quando passa-se de B4 a B50 (ou B100) é observado uma diminuição da emissão de íons sulfato. Isso provavelmente ocorre visto que a maior contribuição de (ou quase a totalidade de) enxofre seja proveniente do diesel fóssil e não do biodiesel. Na realidade, ao aumentar a quantidade de biodiesel

no combustível a ser queimado ocorre uma diluição (uma diminuição) da presença de enxofre neste.

Posteriormente, quando o combustível é queimado, é observado um diminuição da emissão de sulfato devido a menor disponibilidade de enxofre no combustível. Isso poderá representar, por um lado, um ganho no ponto de vista ambiental, pois uma menor emissão de sulfato (e de SO_2 , que é seu precursor na fase gasosa, que não foi medido neste estudo) poderá significar uma diminuição na emissão de material particulado atmosférico, já que este pode ter sido formado pela combinação entre SO_2 e NH_3 gerando então sulfato de amônio (conversão gás-partícula). Esse aspecto ganha ainda mais relevância se for considerado que a emissão do íon amônio, como será mostrado a seguir **(figura 13)**, aumenta quando utiliza-se B50 e B100 ao invés de B4.

Por outro lado, há evidências de que compostos de enxofre exercem um efeito de lubricidade nas peças do motor (Ribeiro et al 2007) influenciando positivamente no desempenho e no tempo de vida do motor. Logo é necessário ser avaliado o que representará uma possível adoção das misturas B50 e B100 e a posterior diminuição do enxofre com relação aos motores. Provavelmente, será necessário fazer modificações nos motores para garantir um bom desempenho deles com o aumento do teor de biodiesel ao diesel. Fatores ligados a emissões diesel podem ter contribuído também para a diminuição da emissão de cálcio, magnésio e succinato e para o aumento da emissão dos íons que fazem parte do segundo grupo, a seguir.

O segundo grupo de íons apresentou tendência de aumento das concentrações. Neste grupo têm-se os íons fosfato, potássio, sódio, amônio e

nitrato, **(figura 13)**. Ou seja, os maiores valores de concentrações nas emissões foram relativos ao B100. O íon que apresentou o maior aumento na concentração foi amônio, com um aumento relativo à B100 de 90%. Na sequência, estão potássio, fosfato, nitrato e sódio, com aumentos de 80%, 48% e 28%, respectivamente.

São encontrados em literatura alguns estudos sobre um aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) em relação à adição de biodiesel ao diesel (Nabi *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2006; McCormimick *et al.*, 2001). No presente estudo observa-se este mesmo tipo de variação com relação às espécies iônicas de nitrogênio (amônio e nitrato) associados ao material particulado (PM1) emitido. O que reforça a premissa de que as emissões de compostos nitrogenados aumentam com a inclusão de biodiesel como combustível veicular. Ainda, deve ser considerado que o íon amônio seja, pelo menos parcialmente, proveniente dos fertilizantes utilizados no cultivo da oleaginosa utilizada para a produção do biodiesel. Com isso, aumentando-se a quantidade de biodiesel na mistura combustível, aumenta-se também a emissão de amônio quando os combustíveis são queimados. Adicionalmente, ao ser queimado o combustível, parte dos íons amônio podem ser oxidados a nitrato - o que explicaria também o aumento deste íon nas misturas B50 e B100 em relação a B4.

Em estudos de ar ambiente, geralmente o íon potássio é utilizado como traçador de queima de biomassa (Da Rocha *et al.* 2005, Da Rocha 2003, Allen *et al.* 2004). Se a queima de biodiesel, por ser proveniente de oleaginosas, for considerado, pelo menos indiretamente, como queima de biomassa, justifica o

aumento da emissão do íon potássio quando aumenta-se a quantidade relativa de biodiesel no combustível que está sendo queimado. Do mesmo modo, explica-se o aumento da emissão do fosfato e do íon sódio já que estes também seriam provenientes da oleaginosa que gerou o biodiesel.

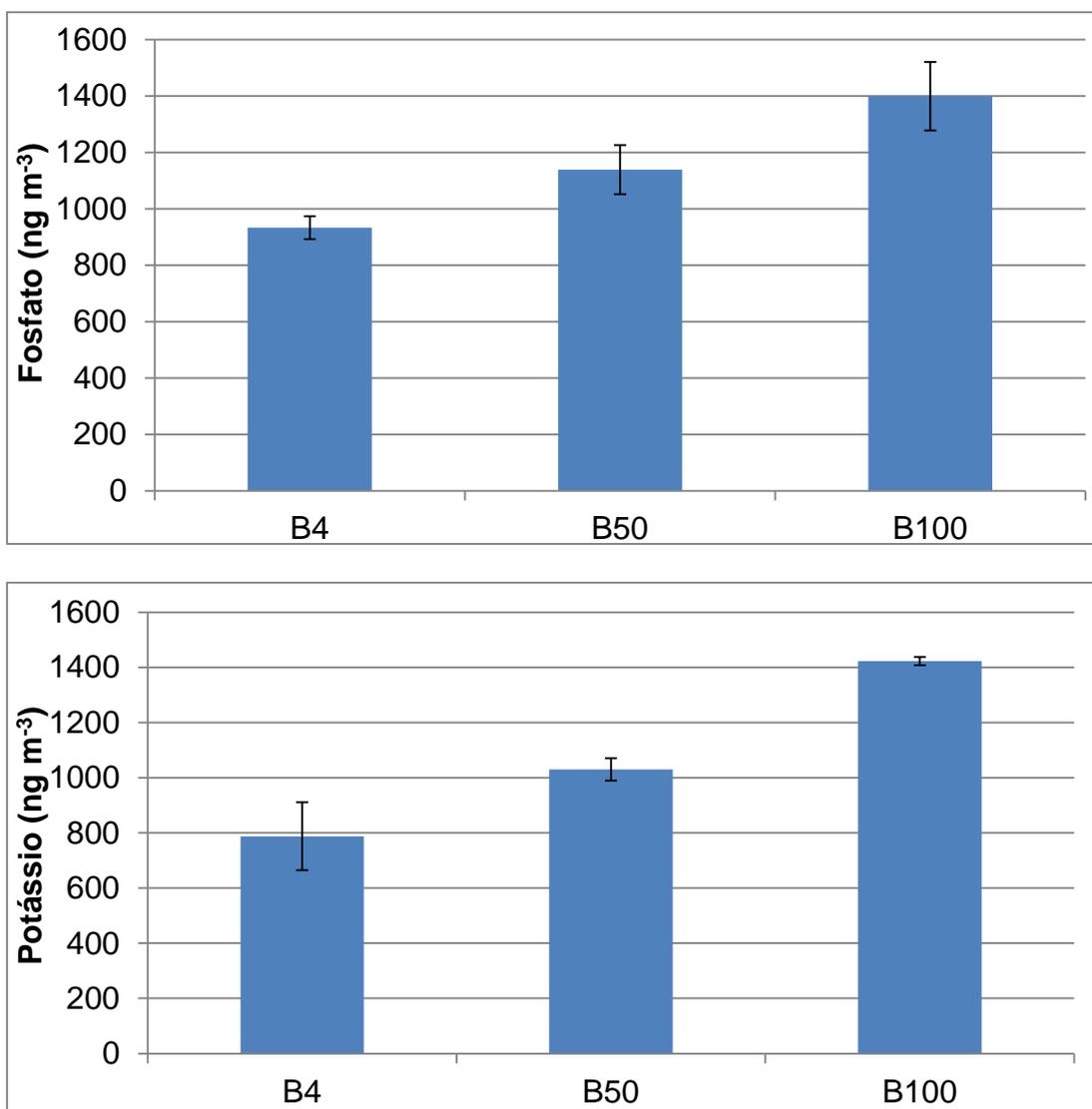


Figura 13 Concentrações em ng m⁻³ de (a) Fosfato (b) Potássio, (c) Sódio, (d) Amônio e (e) Nitrato (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).

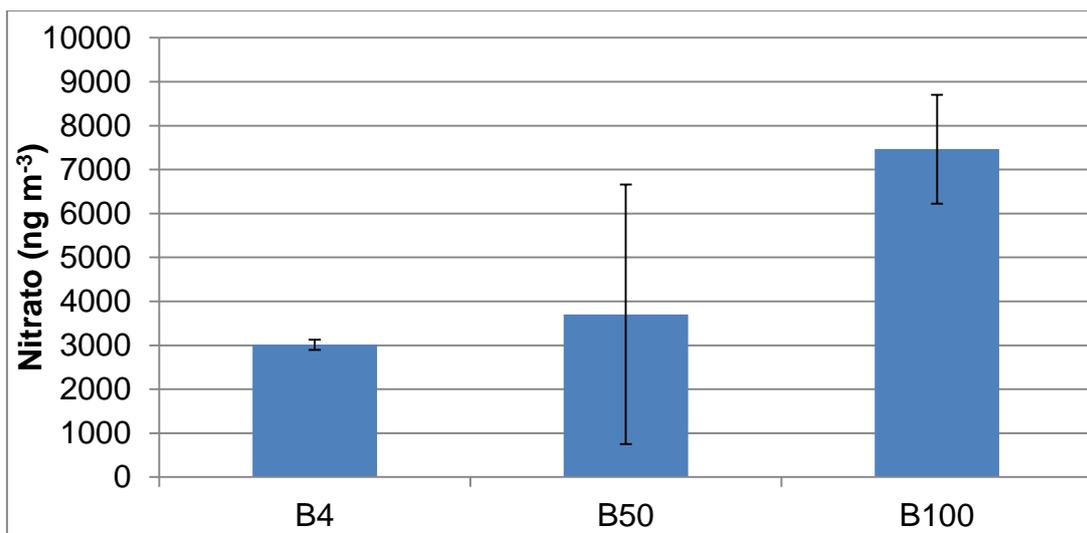
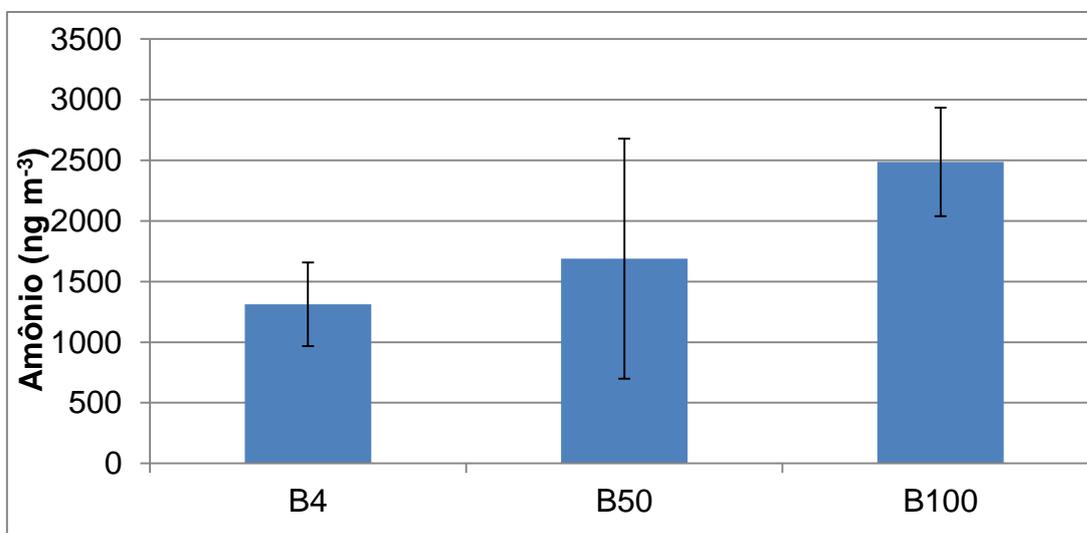
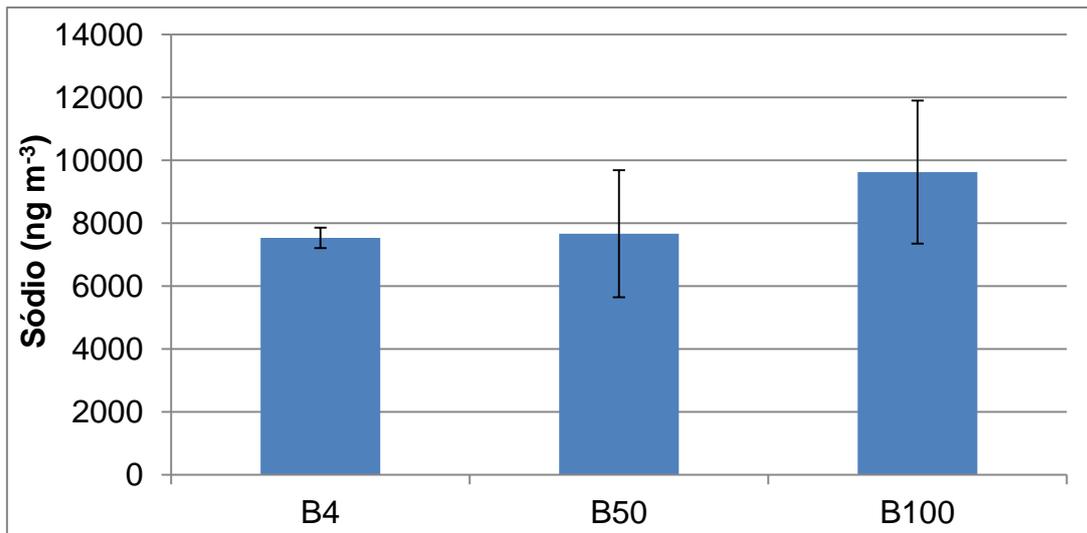


Figura 13 (Continuação) Concentrações em ng m⁻³ de (a) Fosfato (b) Potássio, (c) Sódio, (d) Amônio e (e) Nitrato (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).

O terceiro grupo de íons inclui formiato, fluoreto, lactato, oxalato e cloreto (**figura 14**). Estes íons não apresentaram variabilidade expressiva com relação ao perfil do combustível, as reduções em suas concentrações atingiram, respectivamente, 8%, 6% e 6%, 10% e 15% quando comparados os valores das concentrações relativas à B4 com as de B100.

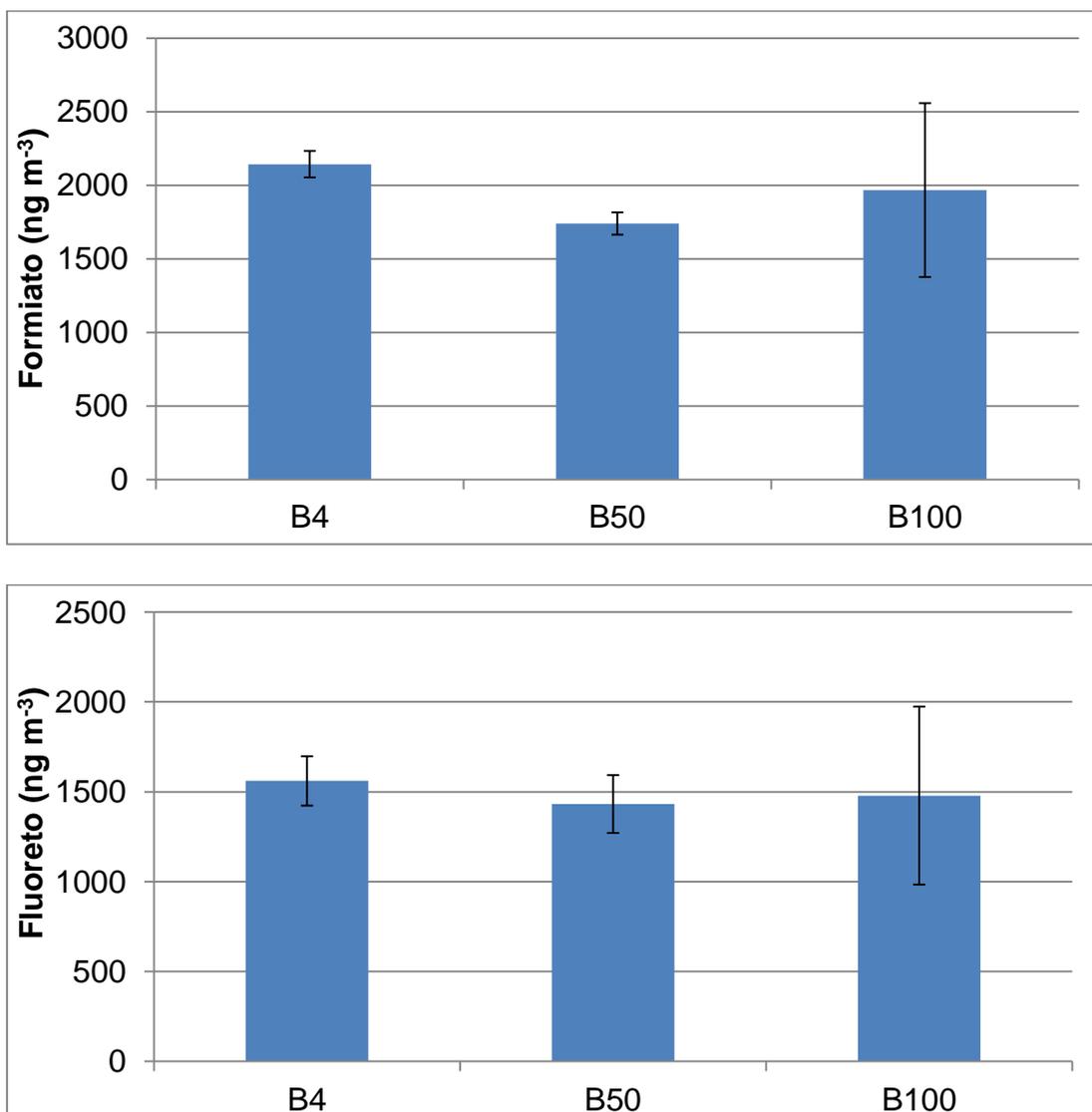


Figura 14 Concentrações em ng m⁻³ de (a) Formiato, (b) Fluoreto, (c) Lactato, (d) Oxalato e (e) Cloreto (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).

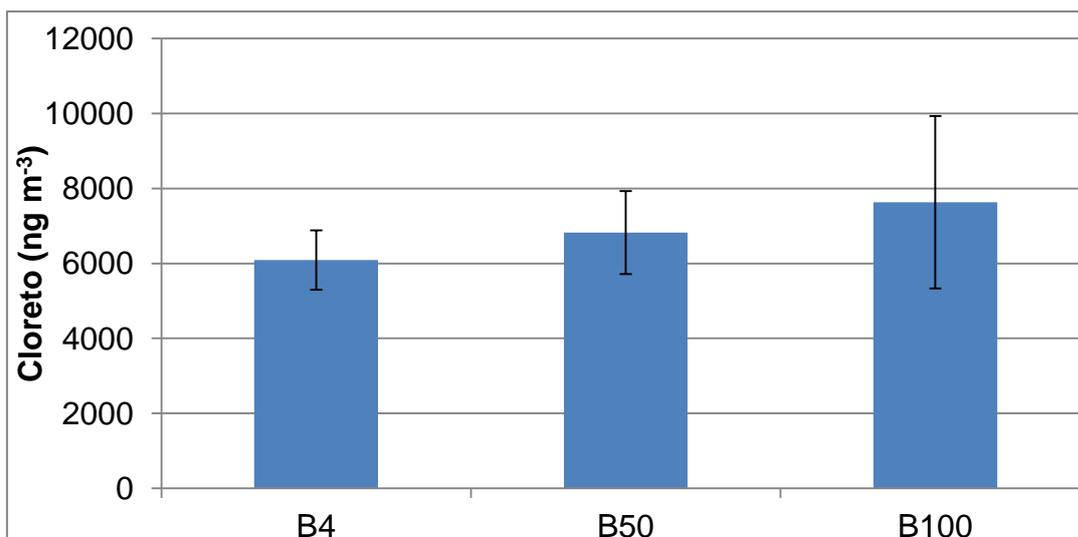
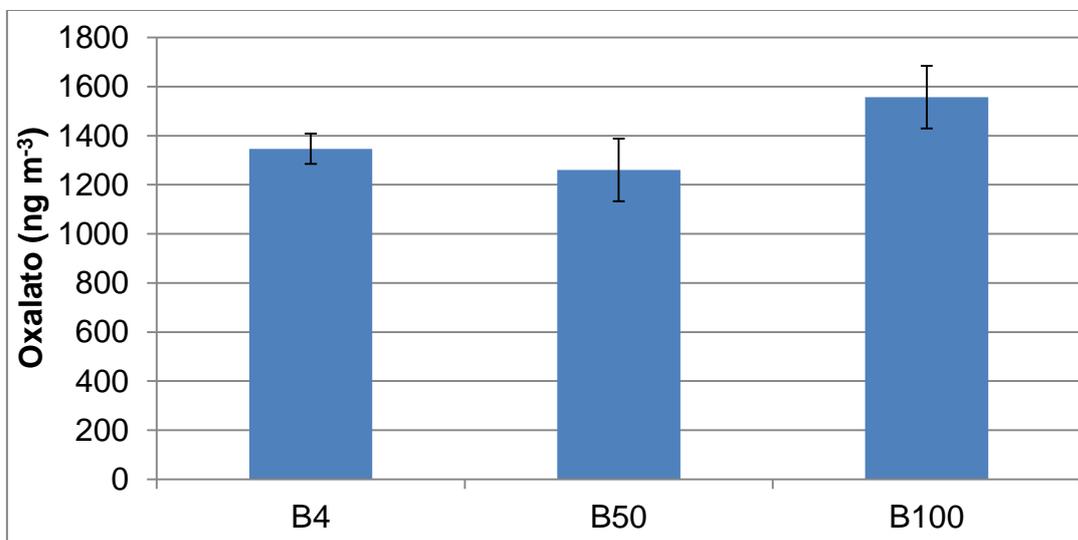
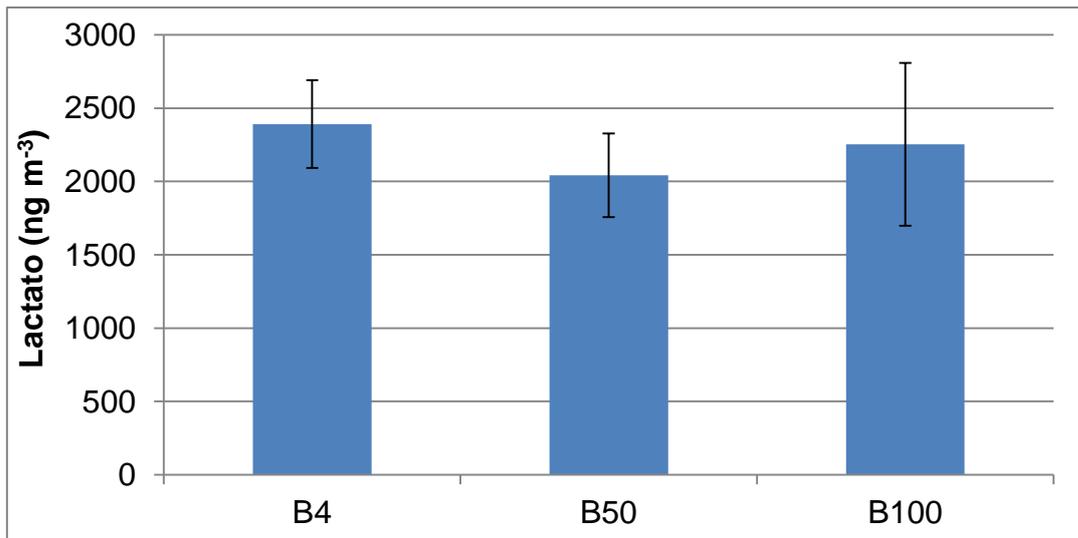


Figura 14 (Continuação) Concentrações em ng m⁻³ de (a) Formiato, (b) Fluoreto, (c) Lactato, (d) Oxalato, e (e) Cloreto (n=3, as barras de erro representam +/- o desvio padrão).

Considerando-se a concentração de íons totais, **figura 15**, observa-se que ocorre uma diminuição (27%) não muito acentuada quando se compara B4 com B100.

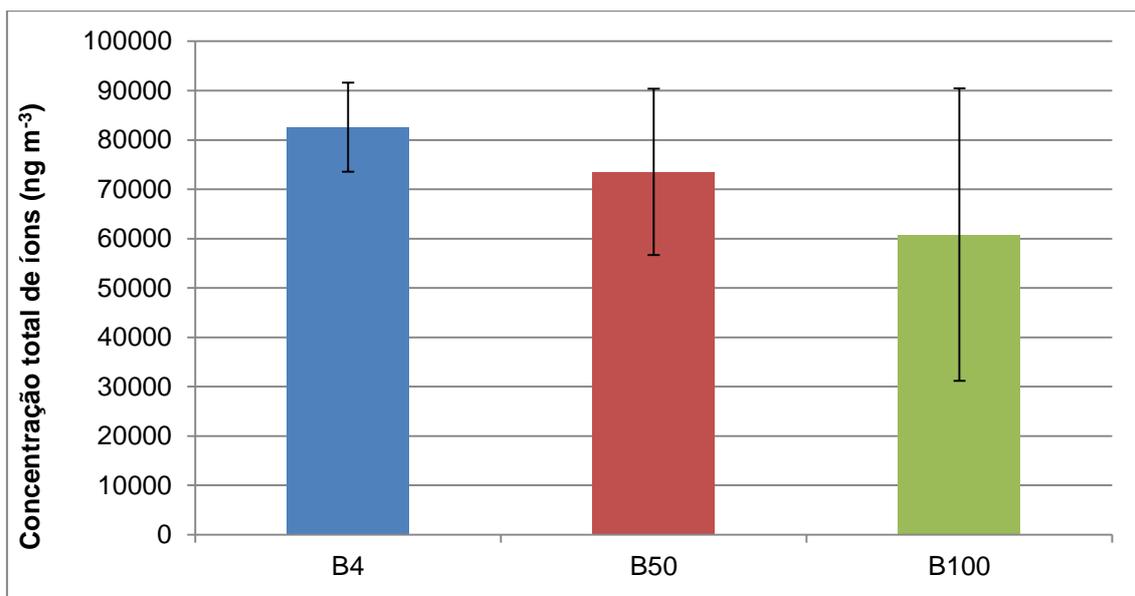


Figura 15 Concentração total dos íons em ng m⁻³ (n=3, as barras de erro representam +/- o erro padrão).

Na **figura 16** está registrado o conjunto das taxas de emissão dos íons majoritários para a mistura B50 e para o biodiesel puro (B100) em relação à mistura B4. Uma redução pouco expressiva é observada para os íons totais na mistura B100. Em acordo com a variação das concentrações dos íons, em função do combustível utilizado, um aumento significativo é observado na taxa de emissão de nitrato, amônio, potássio, fosfato e sódio, 148%, 89%, 80%, 50% e 28% respectivamente.

Observando os íons sulfato, succinato, magnésio e cálcio a redução na taxa de emissão foi também significativa, sendo 69%, 47%, 33% e 31%. Apenas no caso dos íons fluoreto, lactato e formiato a taxa de emissão apresentou comportamento diferente tendo um aumento na mistura B50 e diminuição no B100.

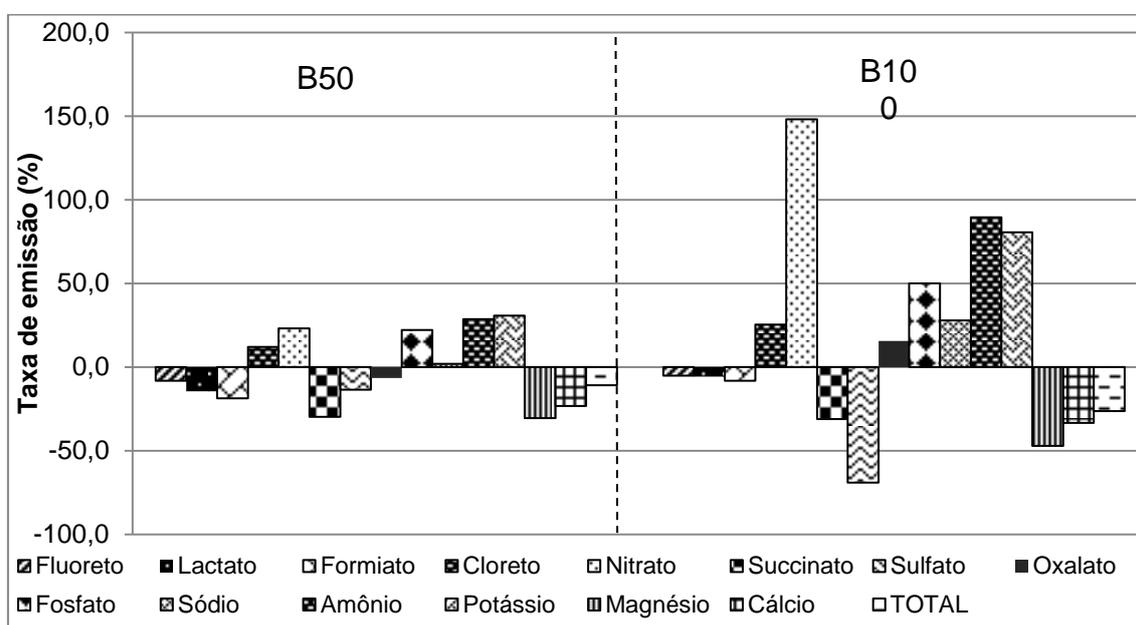


Figura 16 Taxa de emissão (%) para os íons individuais e totais utilizando as misturas B50 e B100 em relação a B4.

O óleo diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos alifáticos com números de carbono na faixa de C6 a C20, como por exemplo, tetradecano, pentadecano e hexadecano, dentre outros. Enquanto que o biodiesel produzido a partir de óleo residual pode apresentar principalmente ésteres metílicos presentes nos óleos utilizados em frituras (soja principalmente) antes do seu uso para a produção do combustível, além de alto teor de compostos de cadeia curta derivados dos processos de cozimento onde

ocorre quebra de ligações insaturadas (dos ácidos graxos). Devido às diferentes características destes combustíveis, a literatura registra que a combustão do biodiesel pode ser mais eficiente, com relação às emissões, do que a do diesel (Peng *et al.*, 2006; Da Silva & Pereira, 2008; Lapuerta *et al.*, 2008).

Na **figura 17** encontram-se os valores de concentração total dos íons determinados para cada um dos combustíveis utilizados, revelando uma diminuição na sequência B4, B50, B100. O maior fator de emissão encontrado foi de 52066 ng Kg⁻¹ na mistura B4 e o menor 30082 ng Kg⁻¹ na mistura B100, correspondendo a uma diminuição da ordem de 42%. Logo, pensando apenas nos íons majoritários considerados nesse presente estudo, na hipótese de uma possível adoção no futuro das misturas B50 e/ou B100, isso poderia a princípio representar um ganho do ponto de vista ambiental.

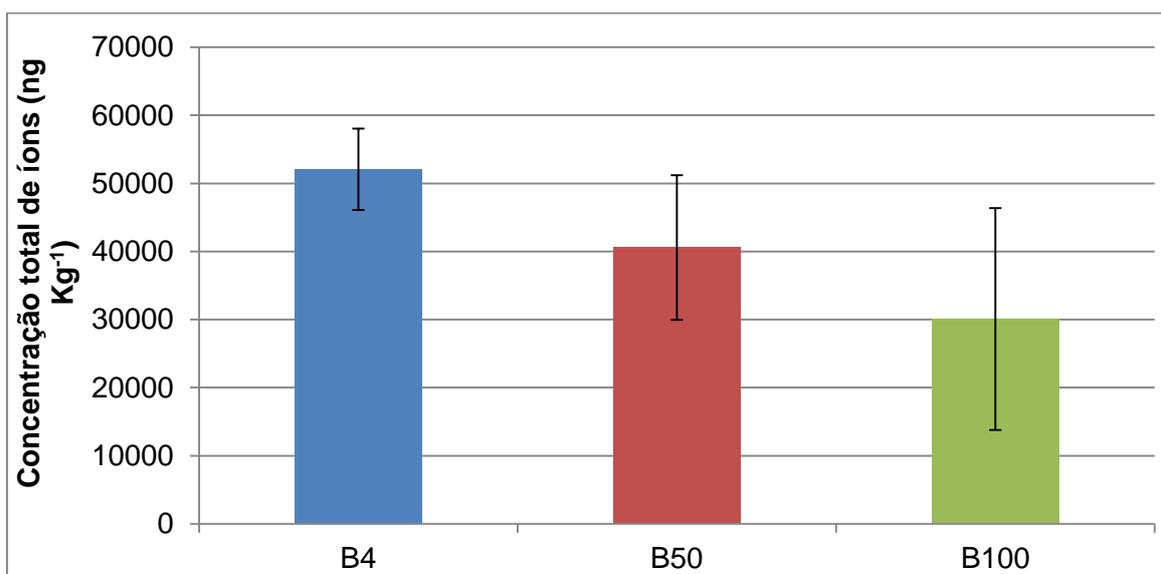


Figura 17 Fator de emissão de íons totais presentes no MP da queima de um motor do ciclo diesel utilizando como combustível B4, B50 e B100.

Cálculos de balanço iônico para todos os combustíveis estudados (usando neq m^{-3}) (**tabela 14**) mostram que, para PM1, a razão $\Sigma\text{ânions} / \Sigma\text{cátions}$ foi menor que uma unidade nas misturas analisadas. Considera-se que quando a razão $\Sigma\text{ânions} / \Sigma\text{cátions}$ é menor do que uma unidade há uma deficiência de ânions referente à quantidade encontrada de cátions. Isso significa uma determinada falta de ânions (ou seja, partículas negativas) para neutralizar as partículas positivas dos cátions e, em tese, o material particulado não estaria eletricamente neutro.

A queda acentuada da razão $\Sigma\text{ânions} / \Sigma\text{cátions}$ de B50 para B100, pode ser atribuída à diminuição na concentração do íon sulfato cuja contribuição em B50 corresponde a 57% do total de ânions e no B100 corresponde a apenas 18%. Mesmo o aumento expressivo do nitrato que dobra a sua contribuição (B50 = 5,5% e B100 = 10%) (**tabela 14**) não é suficiente para compensar a redução na contribuição do sulfato.

Ainda, em relação ao excesso de cátions, o material particulado apresentaria um caráter básico. Alternativamente, a aparente deficiência de ânions encontrada (121 neq m^{-3} para B4, 43 neq m^{-3} para B50 e 385 neq m^{-3} para B100) seria devido a presença de íons carbonato e bicarbonato não medidos neste estudo.

Tabela 14 Balanço iônico das misturas combustíveis B4, B50 e B100 (unidade neq m^{-3}) no estudo em bancada dinanométrica.

Espécies	Mistura combustíveis		
	B04	B50	B100
Fluoreto	82,2	75,4	77,9
Lactato	26,9	23,0	25,3
Formiato	47,6	38,7	43,7
Cloreto	172	192	215
Nitrato	48,5	59,8	120
Succinato	10,7	7,52	7,37
Sulfato	698	603	215
Oxalato	30,6	28,6	35,4
Fosfato	29,5	36,0	44,2
Sódio	328	334	419
Amônio	72,9	93,9	138
Potássio	64,0	84,1	116
Magnésio	270	187	142
Cálcio	532	408	354
$\Sigma\text{ânions}$	1146	1064	785
$\Sigma\text{cátions}$	1267	1107	1170
$\Sigma\text{ânions}/\Sigma\text{cátions}$	0,90	0,96	0,67

Na **tabela 15** são encontradas diferentes razões entre os íons estudados em bancada dinanométrica para os combustíveis B4, B50 e B100. Como até o presente momento, não foi encontrado nenhum trabalho em literatura que trata da emissão de íons majoritários por queima de misturas diesel/biodiesel, as razões encontradas no presente estudo poderão servir como referência ou padrão entre as quantidades relativas dos íons entre si.

Tabela 15 Razões diagnóstico entre íons presentes no MP da queima das misturas B4, B50 e no biodiesel puro B100 (emissão direta).

Razões	Mistura combustíveis		
	B04	B50	B100
cloreto/sódio	0.52	0.57	0.51
amônio/sulfato	0.10	0.16	0.64
amônio/nitrato	1.50	1.57	1.15
amônio/cloreto	0.42	0.49	0.64
amônio/fosfato	2.47	2.61	3.12
magnésio/sulfato	0.39	0.31	0.66
amônio/ânions orgânicos	0.63	0.96	1.23
amônio + sódio/sulfato	0.57	0.71	2.59
cátions/sulfato	1.82	1.84	5.44
cálcio/sulfato	0.76	0.68	1.65
formiato/lactato	1.77	1.68	1.73
succinato/lactato	0.40	0.33	0.29
oxalato/formiato	0.64	0.74	0.81
succinato/oxalato	0.35	0.26	0.21
potássio/magnésio	0.24	0.45	0.82
potássio/nitrato	1.32	1.41	0.97
potássio/fosfato	2.17	2.34	2.62
potássio/sódio	0.20	0.25	0.28

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS DE EMISSÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE MISTURA DIESEL-BIODIESEL B5 NA ESTAÇÃO DA LAPA E DA EMISSÃO DA MISTURA B4 EM BANCADA DINANOMÉTRICA

Na **tabela 16** e na **figura 18** estão registradas as concentrações médias relativas dos íons majoritários (fluoreto, lactato, formiato, cloreto, nitrato,

succinato, sulfato, oxalato, fosfato, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio) coletados nos dois experimentos

Tabela 16 Concentração em % dos íons individuais.

Íons	ESTAÇÃO DA LAPA (%)	MISTURA B4 DINAMÔMETRO (%)
Fluoreto	1,8	1,9
Lactato	7,9	2,9
Propionato	0,4	Nd
Formiato	3,3	2,6
Cloreto	7,5	7,4
Nitrato	6,3	3,6
Succinato	nd	0,7
Sulfato	35	41
Oxalato	0,8	1,6
Fosfato	0,9	1,1
Sódio	7,6	9,2
Amônio	1,6	1,6
Potássio	0,4	1,0
Magnésio	16	13
Cálcio	10	13
Σ íons	100	100

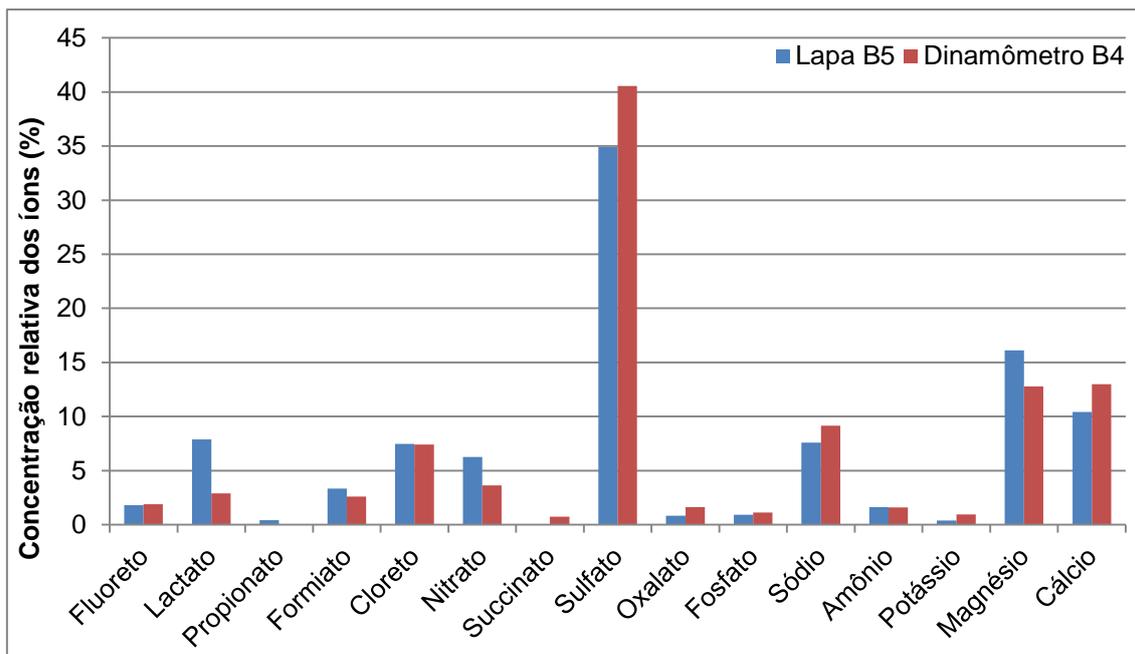


Figura 18 Concentração relativa (%) dos íons majoritários presentes no PM1 emitidos na Estação da Lapa (B5) e em estudos de emissão direta, em dinamômetro (B4).

Pode-se observar na **tabela 16** e na **figura 18** que os compostos dominantes na LAPA foram sulfato (35%), magnésio (16%) e cálcio (10%). Os outros 12 compostos representam 39% da concentração total de íons neste local de amostragem. No experimento no dinamômetro, os principais íons foram sulfato (41%), magnésio (13%) e cálcio (13%). Os outros íons somam 33%. O perfil da composição relativa dos íons é semelhante nos dois experimentos revelando que o material particulado coletado na Lapa e o coletado no dinamômetro têm forte influência do tipo de combustível utilizado e conservam a mesma proporção entre os íons nas duas situações.

Em ambos os experimentos, o ânion inorgânico que apresentou maior concentração foi o sulfato, seguido dos ânions cloreto e nitrato, e o de menor

concentração foi o íon fosfato. Nas espécies catiônicas os íons que apresentaram maiores concentrações foram magnésio, cálcio e sódio e os que apresentaram menor concentração foram amônio e potássio.

As elevadas concentrações de sulfato são esperadas devido ao elevado teor (5ppm) de enxofre no diesel, que torna este combustível uma das principais fontes de emissão de enxofre para o ar ambiente, tanto na forma reduzida (e.g. mercaptanas e SO_2) (Corrêa & Arbilla, 2008b; Allen et al., 2009) quanto na forma oxidada, sulfato (Singh, *et al.*, 2010). Vale ressaltar que nos ambientes abertos ocorrem reações que transformam as espécies reduzidas na oxidada, contribuindo assim para elevar, mais ainda, a concentração do íon sulfato na atmosfera das cidades.

No caso de constituintes iônicos, tais como potássio, cálcio, magnésio, sódio e cloreto, em ambientes abertos de cidades litorâneas, em geral, a principal fonte é o aerossol marinho. Entretanto, mesmo Salvador sendo uma cidade costeira, a estação da LAPA é um ambiente “fechado” com pequena influência externa. Nesse sentido, mesmo considerando que a relação das concentrações dos íons cloreto e sódio são próximas da unidade, pode-se afirmar que a sua origem, na LAPA, não é proveniente de aerossóis marinhos, pois proporção semelhante é encontrada nas emissões do dinamômetro. Outra evidência nesse sentido é o perfil do íon fosfato, semelhante nos dois experimentos: 1,1% no dinamômetro e 0,9% na LAPA. A origem deste íon está associada a fertilizantes e queima de biomassa. Entretanto, a menor similaridade entre as concentrações relativas dos íons, magnésio, cálcio, sódio e nitrato sugerem a existência de fontes minoritárias adicionais desses íons.

Cálcio, magnésio e sódio, podem ser resultantes, por exemplo, da ressuspensão de partículas de poeira ou do solo (visto que essas espécies são minerais usualmente encontrados no solo) (Da Rocha, 2003; Magalhães *et al.*, 2007).

Com o objetivo de identificar a natureza ácida ou básica do material particulado coletado nos dois experimentos, foram feitos cálculos de balanço iônicos para o MP estudado (usando razões equivalentes). Os resultados apresentados na **tabela 17** revelam que a razão $\Sigma\text{ânions} / \Sigma\text{cátions}$ foi menor que a unidade: 0,98 na LAPA e 0,91 no dinamômetro, indicando uma possível deficiência de ânions. Considerando que as concentrações dos íons carbonato e bicarbonato não foram determinadas, a deficiência pode ser atribuída a estes ânions (Wang & Shooter, 2002).

As contribuições individuais dos diferentes íons também foram utilizadas para avaliar o caráter ácido-base do PM₁. Nesse sentido, foi calculada a razão entre a concentração de amônio (neq m^{-3}) e a soma das concentrações de sulfato e de nitrato (neq m^{-3}) o valor resultante da razão foi 0,11 na LAPA e 0,10 no dinamômetro. Estes valores são muito próximos, o que mais uma vez ratifica a semelhança das emissões de ambos os experimentos, entretanto são significativamente menores do que a unidade. Quando esta razão apresenta valor igual ou superior à unidade há um indicativo de que existe amônio em quantidade o suficiente para neutralizar os precursores ácidos de sulfato e nitrato, sendo esta razão menor que a unidade a completa neutralização desses ácidos pode não ocorrer (Balasubramanian *et al.*, 2003; Singh, *et al.*, 2010). Ou seja, o papel do íon amônio na neutralização do material particulado

emitido pelas misturas combustíveis é muito pequeno quando comparado com os demais cátions.

Tabela 17 Balanço iônico (unidade neq m⁻³).

Íons	B05	B04
Fluoreto	0,10	0,10
Lactato	0,09	0,03
Propionato	0,01	nd
Formiato	0,07	0,06
Cloreto	0,21	0,21
Nitrato	0,10	0,06
Succinato	nd	0,01
Sulfato	0,73	0,85
Oxalato	0,02	0,04
Fosfato	0,03	0,04
Sódio	0,33	0,40
Amônio	0,09	0,09
Potássio	0,03	0,08
Magnésio	0,41	0,33
Cálcio	0,51	0,64
$\Sigma \text{ânions}$	1,35	1,39
$\Sigma \text{cátions}$	1,378	1,53
$\Sigma \text{ânions/cátions}$	0,98	0,91
$\text{Amônio}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$	0,11	0,10

Com a finalidade de obter informações sobre as fontes que prevalecem como precursoras dos íons majoritários presentes no MP coletado nos dois experimentos algumas razões foram calculadas entre estes íons (**tabela 18**).

As diversas razões diagnóstico encontradas na **tabela 18** mostram uma comparação das mesmas razões (tendo como base os valores em neq m⁻³)

para os estudos de emissões diretas feitas em dinamômetro (mistura B4) e na Estação da Lapa. Considerando-se que há pelo menos três fontes diferentes (entre elas a emissão veicular) contribuindo para os níveis dos íons majoritários encontrados na Estação da Lapa enquanto que no estudo de emissão direta a única fonte dos mesmos íons era a emissão veicular e a sutil diferença de composição de combustível (B5 para a Lapa e B4 para emissão direta), ainda assim houve uma boa comparabilidade entre os valores das razões diagnóstico para os dois tipos de estudo. Isso provavelmente indica que a emissão dos íons e a proporção relativa entre eles na emissão direta feita na bancada dinanométrica realmente se reproduziu em uma situação real de estudo (na Estação da Lapa).

Tabela 18 Razões diagnóstico dos íons presentes no PM1 coletado na Lapa (B5) e no dinamômetro (B4).

Razões Diagnóstico	Dinamômetro	Lapa
	B4	B5
cloreto/sódio	0.52	0.64
amônio/sulfato	0.10	0.16
amônio/nitrato	1.50	1.07
amônio/cloreto	0.42	0.56
amônio/fosfato	2.47	3.25
magnésio/sulfato	0.39	0.72
amônio/ânions orgânicos	0.63	0.52
amônio + sódio/sulfato	0.57	0.62
cátions/sulfato	1.82	2.06
cálcio/sulfato	0.76	0.68
formiato/lactato	1.77	0.79
succinato/lactato	0.40	-
oxalato/formiato	0.64	0.21
succinato/oxalato	0.35	-
potássio/magnésio	0.24	0.08
potássio/nitrato	1.32	0.37
potássio/fosfato	2.17	1.12
potássio/sódio	0.20	0.12

6.1 CONCLUSÕES

No presente estudo foram avaliados os perfis de emissão de íons majoritários na fração PM₁, em duas diferentes situações. No MP proveniente da queima de misturas combustíveis em um motor sobre dinamômetro de bancada e na Estação da Lapa Salvador, Bahia.

A análise do MP encontrado na LAPA indica que a fonte predominante é a de emissão veicular, visto que, a maior parte desses íons, como sulfato, lactato, sódio, amônio, formiato, oxalato, propionato, sódio, cloreto, cálcio e magnésio estiveram presentes preferencialmente em períodos que o tráfego de ônibus e pessoas na estação era mais intenso. Somada a esta fonte, existe ainda a ressuspensão de partículas do solo, devido a circulação de ônibus e pessoas, que apresenta uma contribuição significativa para íons como magnésio e cálcio, fosfato, amônio, fluoreto e lactato. Além da contribuição de dejetos humanos para os íons fosfato cálcio, amônio e potássio. Essas contribuições são mostradas aparentemente pela análise dos componentes principais, onde PC1, PC2 e PC3 que ao julgar pelos pesos dos fatores mais importantes, representam emissão veicular, ressuspensão do solo e contribuição de dejetos humanos respectivamente.

Os resultados de comparação entre os perfis de emissão da Estação da Lapa (mistura B5) e da queima de mistura em motor sobre dinamômetro (mistura B4) reforçam ainda mais a premissa de que as contribuições dos íons

presentes na estação são preferencialmente de origem veicular, já que o MP coletado em ambos apresenta composição relativa bastante próxima indicando origem similar dessas espécies.

A respeito da queima dos combustíveis (B4, B50 e B100), pode-se notar que diminuições significativas na concentração de íons como o cálcio, sulfato, magnésio e succinato ocorrem com a maior quantidade de biodiesel. Respectivamente, 34%, 70%, 32% e 47%. O que é esperado em se tratando de sulfato que é traçador de queima de combustível fóssil. No caso de íons como amônio, potássio, fosfato, e nitrato um aumento foi observado, 90%, 80%, 48% e 28%, respectivamente. Este fato indicou uma contribuição expressiva da presença do biodiesel para aumento das concentrações. A emissão desses íons por massa de combustível queimado mostra uma diminuição acentuada na emissão de íons totais.

Os resultados encontrados na literatura sobre este tema ainda são escassos, dentre os trabalhos disponíveis sobre emissão de misturas combustíveis de diesel/biodiesel existem poucos estudos sobre análise de íons majoritários presente no MP dessas emissões. Este estudo pode acima de tudo servir como base para estudos posteriores relacionados a esse tema.

6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Seguir carreira acadêmica e ensino e pesquisa na área química. Continuar na pesquisa de íons em material particulado, analisado outras frações e misturas combustíveis.

Auxiliar outros integrantes do grupo já estão desenvolvendo estudos adicionais também com material particulado atmosférico o que ajudará na melhor compreensão do comportamento desses íons no MP de misturas combustíveis em ambientes abertos.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O.; Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALLEN, A. G.; MCGONIGLE, A. J. S.; CARDOSO, A. A.; MACHADO, C. M. D.; DAVISON, B.; PATERLINI, W. C.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Influence of Sources and Meteorology on Surface Concentrations of Gases and Aerosols in a Coastal Industrial Complex. *Juornal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 2, p. 214-221, 2009.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) 2010a. Anuário Estatístico 2010, sessão 3 - 3.2. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=31286#Se_o_3 . Acesso em nov/2010.

ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) 2010b. Boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acesso em Abr/2010.

AZUAGA, D. Danos ambientais causados por veiculoas leves no Brasil. Dissertação (Mestrado em Ciências em planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 168 p. 2000.

BAIRD, C. Environmental Chemicals; Tradução de RECIO, M.A.L. e CARRERA, L.C.M. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 134 p, 2002.

BALASUBRAMANIAN, R., QIAN, W. B., DECESARI, S., FACCHINI, M. C., & FUZZI, S. Comprehensive characterization of PM_{2.5} aerosols in Singapore. **Journal of Geophysical Research**, v. 108(D16):AAC7-1–AAC7-17, 2003.

BIRMILI, W.; ALLEN, A. G.; BARY, F.; HARRISON, R.M. Trace metal concentration and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 1144-1153, 2006.

BRAUN, S.; APPEL, L.G.; SCHUMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v 27, n. 3, p. 472-482, 2004.

CETESB, 2008. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em dez/2010.

CETESB, 2009. Relatório de Qualidade do ar do Estado de São Paulo 2008 [In Portuguese]. São Paulo: Série Relatórios/CETESB, 340p (ISSN 0103-4103).

CETESB, 2010a. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissao-veicular/33-limites-M?ximos-de-Emiss?o-para-Ve?culos-Leves-Novos>. Acesso em jan/2011.

CETESB 2010b. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/geesp/file/docs/brasil/1inventario_gee_bahia.pdf. Primeiro Inventário de emissões antrópicas de gases de efeito estufa do estado da Bahia. Acesso em jan/2011.

COLOMBINI, M. P.; Poluição atmosférica e seu impacto no sistema cardiovascular, Air pollution and its impact on the cardiovascular system. **Einstein**, v. 6, n. 2, p. 221-226, 2008.

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

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. Emissões de poluentes não legislados por biodiesel. **Cad. Saúde Colet.** v. 16, p. 733 - 748, Rio de Janeiro, 2008a.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Mercaptans emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**. v. 42, p. 6721 - 6725, 2008b.

DA ROCHA, G. O.; Avaliação de Ácidos orgânicos e inorgânicos de baixa massa molar presentes na fase gasosa e de compostos iônicos da fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP, Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara– UNESP, 2003.

DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. d7, ACH 1-10, 2003.

DA ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in Southeastern Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 39, 5293-5301, 2005.

DA SILVA JÚNIOR, C. R. Emissões atmosféricas decorrentes da emissão do diesel: aldeídos e HPAs. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, 92 p. 2009.

DA SILVA, T. O.; PEREIRA, P.A.P. Influence of Time, Surface-to-Volume Ratio, and Heating Process (Continuous or Intermittent) on the Emission Rates of Selected Carbonyl Compounds during Thermal Oxidation of Palm and Soybean Oils. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 56, p. 3129-3135, 2008.

DE MENEZES, E. W.; CATALUNÃ, R. Amostragem de material particulado e fração orgânica volátil das emissões em motor diesel sem a utilização de túnel de diluição. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2027-2030, 2008.

DE SOUZA, P. A.; DE MELLO, W. Z.; MARIANI, R. L.; SELLA, S. M.; Caracterização do Material Particulado Fino e Grosso e Composição da Fração Inorgânica Solúvel em Água em São José dos Campos (SP). **Química Nova**, v. 33, n.6, p. 1247-1253, 2010.

DENATRAN, 2006. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/estatisticas.htm>. Acesso em nov/2010.

DENATRAN, 2010. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/resolucoes.htm>. Resoluções CONTRAN. Acesso em out/2010.

DETRAN 2010. Disponível em: <http://www.detran.sp.gov.br/frota/frota2010.asp> Acesso em jan/2011.

EPA (Environmental Protection Agency), 2010. Disponível em: <http://www.epa.gov/oar/particlepollution/health.html>. Acesso em Jun/2010.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO A.; Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

FREITAS, A. de M.; SOLCI, M. C.; Caracterização Do MP₁₀ e MP_{2,5} e Distribuição por Tamanho de Cloreto, Nitrato e Sulfato em Atmosfera Urbana e Rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009.

GUARIEIRO, L. L. N.; PERREIRA, P.A. de P.; TORRES, E. A., da ROCHA, G. O. ; de ANDRADE, J. B. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emission profile, **Atmospheric Environment**. v. 42, p. 8211-8218, 2008.

GUARIEIRO, L. L. N. Avaliação de poluentes primários e secundários emitidos de motores do ciclo diesel utilizando diesel puro e misturas combustíveis contendo diesel, biodiesel e etanol. Tese de Doutorado UFBA, 2009.

GUARIEIRO, L.L.N, DE SOUZA, A.F., TORRES, E.A., DE 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, ethanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Environment**. v. 43, p. 2754–2761, 2009.

GÜLLÜ, G.; DOĞAN, G.; TUNCEL, G. Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Identification of anthropogenic source regions. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6376-6387, 2005.

HILEMAN, B. Consequences of climate change. **Chemical & Engineering News**, v. 78, p. 18, 2000.

IBAMA 2007. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/proconve/home.htm>
Acesso em out/2010.

IBAMA 2010. Disponível em:
http://www.ibama.gov.br/wp-content/files/Inventario_Emissoes_Veiculares_-_Completo.pdf . Acesso em fev/2011.

JU SUH, Y.; KIM, H.; SEO, J. H.; PARK, H.; JU KIM, Y.; HONG, Y. C.; HA, E. H. Different effects of PM10 exposure on preterm birth by gestational period estimated from time-dependent survival analyses. **Int Arch Occup Environ Health**, v. 82, p. 613–621, 2009.

KARAVALAKIS G.; ALVANOU F.; STOURNAS S.; E. BAKEAS. Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. **Fuel**. v. 88, p. 1078 – 1085, 2009.

KUMAR S. D.; DOBHAL, D. P.; JUYAL, N. Variability of aerosol optical depth and recent recessional trend in Dokriani Glacier, Bhagirathi Valley, Garhwal Himalaya. **Current Science**, v. 99, n. 12, p. 1816-1821, 2010.

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

LA ROVERE, E. L.; MENDES F. E.; SZWARCFITER, L.; MATTOS, L. B. R.; SZWARC, A. Avaliação do Procoone – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Relatório de pesquisa elaborado pelo Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente para o Ministério do Meio Ambiente. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

LIMA, M. M. C. Estimativa de concentração de material particulado em suspensão na atmosfera por meio da modelagem de redes neurais artificiais. Tese de mestrado defendida na Escola de Engenharia UFMG, 2006.

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

LOPES S. S.; CARDOSO M. P.; PICCININI M. S. O Transporte rodoviário de cargas e o papel do BNDES. **Revista do bndes**, v. 14, n. 29, p. 35-60, 2008.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. de C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de açúcar: uma abordagem estatística. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 577-581, 2007.

MARICQ, M. M. Chemical characterization of particulate emission from diesel engines: A review. **Journal Aerosol Science**, v. 38, p. 1079-1118, 2007.

McCORMIMICK, R.L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M.; TYSON, K. S. Impact of biodieselsource material and chemicalstructure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 1742-1747, 2001.

MIGUEL, A.H.; DE ANDRADE, J.B. Catalyst and Noncatalyst Aldehydes Emissions from Brazilian Ethanol-Fueled Vehicles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 1, p. 124-127, 1990.

MMA (Ministério do Meio Ambiente) 2011. Disponível em: <http://homolog-w.mma.gov.br/index.php?ido=ascom.exibe&idLink=6110>. Acesso em abr/2011.

MME (Ministério de Minas e Energia) 2010. Biodiesel, Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/ganhos_de_divisa_s.html. Acesso em Abr/2010

MORAWSKA, L.; THOMAS, S.; JAMRISKA, M.; JOHNSON. G. The modality of particle size distributions of environmental aerosol. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 4401-4411, 1999.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, v. 19, p. 40 - 44, 2005.

NABI, N.; AKHTER, S.; SHAHADAT, M. Z. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 372–378, 2006.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. **Fuel Processing Technology**, v. 47, p. 1-69, 1996.

OBERDÖRSTER, G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. **Int Arch Occup Environ Health**, v. 74, p. 1-8, 2001

OLIVEIRA, M. G. L. Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo. Dissertação de mestrado, USP, 2007.

OSAKI, M; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil. **XLVI Congresso da sociedade Brasileira de economia Administração e sociologia Rural**. Rio Branco, 2008.

OYAMA, B. S. Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação de Mestrado, USP, 2010.

PENG, C. Y.; LAN, C. H.; DAI, Y. T. Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. **Chemosphere**, v. 65, p. 2054-2062, 2006.

PEY, J.; ALASTUEY, A.; QUEROL X.; PÉREZ, N. CUSACK, M. A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 5112-5121, 2010.

PITTS, F. & PITTS-JR. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. **Academic Press, USA**. p 349-435, 2000.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. Â. De B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, minas gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 2007.

RAKOPOULOS, C. D.; ANTONOPOULOS, K. A.; RAKOPOULOS, D. C.; HOUNTALAS, D. T.; GIAKOUMIS, E. G. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 3272–3287, 2006.

RAMANATHAN, V.; RAMANA, M. V.; ROBERTS G.; KIM, D.; CORRIGAN, C.; CHUNG C.; WINKER D. Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. **Nature Publishing Group**, v. 448, p. 575-579, 2007.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 018/1986. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1986>

"Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE" - Data da legislação: 06/05/1986 - Publicação DOU, de 17/06/1986, págs. 8792-8795. Acesso em dez/2010.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 005/1989. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>

"Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar - PRONAR" - Data da legislação: 15/06/1989 - Publicação DOU, de 25/08/1989, págs. 14713-14714.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003/1990. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1990>

"Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR" - Data da legislação: 28/06/1990 - Publicação DOU, de 22/08/1990, págs. 15937-15939. Acesso em dez/2010.

RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C.; QUINTELLA, C. M.; DA ROCHA, G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; GUARIEIRO, L. L. N.; RANGEL, M. C.; VELOSO, M. C. C.; REZENDE, M. J. C.; CRUZ, R. S. DE OLIVEIRA, A. M.; TORRES, E. A.; DE ANDRADE, J. B. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review, **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2433-2445, 2007.

SEINFELD, J.H.; PANKOW, J. F.; Organic atmospheric particulate material, **Annual Review of Physical Chemistry**, v.54, p.121–40, 2003.

SHI, X.;YU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; DONG, H.; LI,R. Combination of biodiesel-ethanol-diesel fuel and SCR catalyst assembly to reduce emissions from a heavy-duty diesel engine. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 177-182, 2008.

SINGH, R.; SHARMA, B., S.; CHALKA, S. N. Seasonal air quality profile of inorganic ionic composition of PM₁₀ near Taj Mahal in Agra, India. **Environ Monit Assess**, v. 168, p. 195–203, 2010.

SOUZA, A. G.; DANTA, H. J.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, Cs. Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 945 - 949, 2007.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo. Uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 20, n.3, p. 245-251, 1997.

SZWARC, A. Controle das emissões de poluentes por veículos automotores no Brasil. Relatório de pesquisa para a Fundação COPPETEC/MMA. Mimeo, ADS Tecnologia e Desenvolvimento Sustentável, SP, 2001.

Túnel de diluição para amostragem a volume constante de produtos de combustão emitidos na exaustão de motores veiculares. Protocolo INPI: 11090000987. Depositada em 23/12/2009.

UCS (Universidade de Caxias de Sul) 2010. Disponível em: <http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/>. Acesso em nov/ 2010.

VASCONCELOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; CCOYLLO, O. S.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil, **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5836–5844, 2010.

VIANA, M.; MAENHAUTB, W.; CHIB, X.; QUEROLA, X.; ALASTUEY, A. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 315–326, 2007.

WANG, H. B.; SHOOTER, D. Coarse-fine and day-night differences of watersoluble ions in atmospheric aerosols collected in Christchurch and Auckland, New Zealand. **Atmospheric Environment**, Great Britain, v. 36, p. 3519-3529, 2002.

YAO, C.; CHEUNG, C. S.; CHENG, C.; WANG, Y.; CHAN, T. L.; LEE, S. C. Effect of Diesel/methanol compound combustion on Diesel engine combustion and emissions. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 1696–1704, 2008.