

Artigo

Fenantreno no Ar Ambiente em Função da Adição do Biodiesel ao Diesel em Motores Ciclo Diesel

da Silva Jr, C. R.; Piracelli, V. P.; Sabino, F. C.; Amador, I. R.; Pinto, J. P.; Solci, M. C.*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 11 de fevereiro de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Phenanthrene in Ambient Air due to Addition of Biodiesel in Diesel Used in Heavy-Duty Engines

Abstract: The use of biofuels in Brazil is encouraged so it is important to monitor changes in emissions from combustion processes, in air quality and impacts on the environment. Concentrations of phenanthrene in vapor and particulate phases were measured inside a bus station following the changes in the biodiesel/diesel mixtures (B0 to B8) along seven sampling campaigns. Impactors were used for collection of fine particulate material (PM_{2.5}) and for vapor phase, cartridges with resin XAD-4. Phenanthrene was determined by HPLC and fluorimetric detection. Comparing B0 and B8 campaigns, it was observed that phenanthrene concentrations decreased by 93 % in MP_{2.5} and 42 % in the vapor phase. Despite that decrease, the emissions resulting from the use of diesel/biodiesel blends with the growing addition of biodiesel should continue to be investigated, due to the health risks associated with HPA exposure.

Keywords: Vapor phase; particulate matter; pollution; biofuels.

Resumo

O uso de biocombustíveis no Brasil é incentivado, sendo importante acompanhar as alterações nas emissões decorrentes de processos de combustão e as mudanças na qualidade do ar e os impactos no ambiente. Concentrações de fenantreno nas fases vapor e particulada foram medidas no interior de terminal de ônibus acompanhando as alterações nas misturas biodiesel/diesel (B0 a B8) ao longo de sete campanhas de amostragem. Foram empregados dispositivos de amostragem por impactação para o material particulado fino e cartuchos recheados com resina para a fase vapor. O fenantreno foi determinado por CLAE e detecção fluorimétrica. Foi observado que as concentrações de fenantreno reduziram em 93 % no MP_{2,5} e 42 % na fase vapor comparando as campanhas B0 e B8. Apesar da diminuição observada, considerando os riscos à saúde associados à exposição de HPA, as emissões decorrentes do uso de misturas diesel/biodiesel com a adição crescente do biodiesel devem continuar sendo investigadas.

Palavras-chave: Fase vapor; material particulado; poluição; biocombustíveis.

* Universidade Estadual de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, km 380, CEP 86051-990 Londrina-PR, Brasil.

✉ solci@uel.br

DOI:

Fenantreno no Ar Ambiente em Função da Adição do Biodiesel ao Diesel em Motores Ciclo Diesel

Carlos Roberto da Silva Júnior,^a Vitor Pontes Piracelli,^a Fábio Cal Sabino,^a Ismael Rodrigues Amador,^a Jurandir Pereira Pinto,^a Maria Cristina Solci^{a,b}

^a Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid, km 380, C.P. 10.011, CEP 86051-990, Londrina-PR, Brasil.

^b Universidade Federal da Bahia, INCT de Energia e Ambiente, Instituto de Química, CEP 40170-290, Salvador-BA, Brasil.

* solci@uel.br

Recebido em 7 de agosto de 2018. Aceito para publicação em 30 de novembro de 2018

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição do local de amostragem

2.2. Amostragem de FEN no material particulado fino (MP_{2,5}) e na fase vapor

2.3. Procedimento de análise

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

A frota veicular é uma das principais fontes de poluentes atmosféricos devido ao processo de combustão incompleta, emitindo compostos gasosos e material particulado (MP).¹ Apesar de melhorias tecnológicas nos motores e das alterações nas misturas combustíveis, as emissões de poluentes atmosféricos provenientes da frota circulante é um fator que, todavia, merece atenção, principalmente devido ao crescimento contínuo no número de veículos. Como consequência, torna-se ainda maior a preocupação com a emissão de poluentes

devido ao impacto à saúde das pessoas e à qualidade do ar.²

Veículos com motores a diesel são amplamente utilizados em ônibus, caminhões, máquinas de construção civil e geradores de energia devido à elevada eficiência, alta potência e economia de combustível. No entanto, veículos a diesel são as principais fontes de MP que podem impactar o ambiente por distintas vias devido às características ótica, física, química e toxicológica.³ Muitas organizações internacionais como *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), *International Agency for Research on Cancer* (IARC), *World Health Organization* (WHO) e *United States Environmental Protection*

Agency (USEPA) classificam as emissões do óleo diesel como carcinogênica aos humanos.⁴⁻⁶

A utilização de novos combustíveis como o biodiesel e o etanol em motores de combustão interna está promovendo novos perfis de poluição gerada pela queima de combustível fóssil puro ou em misturas.¹⁻²

A preocupação mundial para que seja estimulado o controle da emissão de poluentes, assim como a dependência de combustíveis fósseis, incentivam as políticas públicas para a inserção de biocombustíveis na matriz energética.⁷

Visando atender à gestão ambiental do Brasil, desde 1989 são implementadas leis e resoluções que tratam do monitoramento e controle da qualidade do ar com enfoque nas emissões de poluentes provocadas por veículos automotores. Assim, foram criados o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR), Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT).⁸⁻¹⁰ Em 2003, o Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) apresentou o relatório concluindo que o uso do biodiesel poderia contribuir favoravelmente para o equacionamento de questões fundamentais para o país, como a geração de emprego e renda, inclusão social, redução das emissões de poluentes, das disparidades regionais e da dependência de importações de petróleo, envolvendo, portanto, aspectos de natureza social, estratégica, econômica e ambiental.¹¹

Em 2005, foi instituída a obrigatoriedade da adição do biodiesel no óleo diesel iniciando com o percentual de 2 % (B2) implementada em 2008.¹² Entre 2008 e 2018, as adições sucessivas do biodiesel ao óleo diesel chegaram à mistura B10.¹³ O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) definiu o cronograma para evolução do B10 ao B15 através da Resolução CNPE N. 16 de outubro de 2018, iniciando com B11 em junho de 2019 até B15 em março de 2023.¹⁴

O biodiesel é definido como o “combustível composto de alquil ésteres de

ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal”.¹⁵

Em ambientes urbanos, a exaustão dos veículos automotores, entre eles os que utilizam as misturas biodiesel/diesel, é uma importante fonte de MP de diferentes tamanhos, classificadas como grossas, finas e ultrafinas. Por definição, o material particulado fino (MP_{2,5}) corresponde às partículas com diâmetro aerodinâmico $\leq 2,5$ μm e estão associadas a um amplo espectro de efeitos à saúde humana, incluindo o agravamento de doenças cardíacas e pulmonares e a mortalidade prematura.¹⁶ Associados ao MP encontram-se espécies orgânicas e inorgânicas que tem como fontes a queima incompleta de combustível e a queima de óleo lubrificante. Em geral, durante a queima de óleo diesel são emitidas partículas com conteúdo composto de material parcialmente queimado contendo carbono elementar, sulfatos, mercaptanas, óxidos metálicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA, nitro-HPA), compostos reduzidos de enxofre, entre outros componentes.¹

Os HPA são compostos orgânicos semivoláteis formados por dois ou mais anéis benzênicos fundidos e podem estar particionados nas fases vapor e particulada. Na fase vapor encontram-se os HPA de menor massa molar, chamados de HPA leves, formados de dois a quatro anéis benzênicos fundidos. Os HPA de maior massa são formados por quatro ou mais anéis benzênicos e encontram-se predominantemente na fase particulada e são denominados de HPA pesados.¹⁷ Os efeitos dos HPA sobre a saúde humana estão diretamente associados ao mecanismo de contaminação, podendo estar relacionado a inalação de gases e do material particulado atmosférico que alcançam regiões definidas no sistema respiratório dependendo de seu diâmetro aerodinâmico.¹⁸

O fenantreno (FEN) é um HPA que contém três anéis benzênicos fundidos, de fórmula molecular C₁₄H₁₀, massa molar de 178 g mol⁻¹

e pressão de vapor de 1 mm Hg a 118,2 °C. Em função de sua pressão de vapor, encontra-se majoritariamente na fase de vapor.¹⁹⁻²⁰ A exposição ao FEN pode apresentar como sintomas a irritação da pele, do trato respiratório e dor abdominal, ente outros. Já os principais efeitos na saúde humana estão relacionados à irritação nos olhos, nariz, garganta e pele, podendo causar múltiplos tumores em animais (mama, estomago, pulmão e pele).²¹

O FEN na fase vapor é o HPA em maior abundância encontrado nas emissões veiculares de motores diesel e por este fato vem sendo utilizado como traçador de emissões de frota veicular pesada.²² Para melhor compreensão sobre as alterações no perfil dos poluentes em função das misturas combustíveis, este trabalho tem como objetivo apresentar a variação de FEN nas

fases vapor e no MP fino ao longo de campanhas de amostragem conduzidas no interior de um terminal de ônibus acompanhando a adição regulamentada de biodiesel ao óleo diesel. Amostragens de poluentes realizadas no interior destes ambientes favorecem o estudo sobre as emissões primárias da frota veicular de motores ciclo diesel em circulação. Obtém-se assim, o perfil de concentrações de poluentes de uma fonte única e em um ambiente semiconfinado. O terminal central de ônibus urbano em Londrina (Figura 1) vem sendo utilizado desde 2002 para a realização de experimentos, por ser ambiente com circulação predominante de veículos movidos a diesel e biodiesel/diesel propiciando amostragens em condições reais de operação.



Piso inferior – Terminal central de ônibus urbano de Londrina

Cartuchos para amostragem da fase vapor



Ciclone MP_{2,5} para amostragem de MP fino



Figura 1. Terminal central de ônibus urbano de Londrina. Em detalhe, instalação dos amostradores para poluentes na fase vapor (cartuchos) e no material particulado (ciclone).

Fonte: Arquivo pessoal dos autores

2. Materiais e Métodos

2.1 Descrição do local de amostragem

As campanhas de medidas, com amostras diárias, foram realizadas no piso inferior do terminal central de ônibus urbano da cidade de Londrina, Paraná. Iniciaram-se em 2002 com coleta de HPA em fase gasosa e 2004 foram realizadas as primeiras coletas de MP

quando os ônibus em circulação no terminal utilizavam somente óleo diesel.²²⁻²³ Com a introdução das misturas biodiesel/diesel como combustível,⁷ foram realizadas campanhas de medidas em 2008 (B3),²⁴ 2012 (B5), 2013 (B5), 2016 (B7) e 2017 (B8). O terminal fica localizado na área central de Londrina, em 23.308°S e 51.161°W. Este local foi selecionado considerando a frequência e maior número de veículos do ciclo diesel circulando em um mesmo espaço e pelas características de construção. O terminal é formado por dois pisos onde circulam os ônibus. O piso superior é um local aberto e com livre circulação de ar; o piso inferior possui altura de 7 metros em alvenaria e grades metálicas nas laterais e na frente, sendo a parte traseira totalmente fechada. Elevado número de pessoas circula diariamente em dias de trabalho. No piso inferior, entre os veículos que partem desta

estação, em 2017 foram introduzidos novos ônibus articulados, sendo veículos modernos com grande capacidade de transporte, maior potência de motor e locomoção mais rápida. No piso inferior não são desenvolvidas outras atividades que possam ser fontes de emissão.

2.2. Amostragem de FEN no material particulado fino (MP_{2,5}) e na fase vapor

Para as amostragens da fase particulada fina (\leq MP_{2,5}) foram utilizados dois tipos de impactadores e um tipo de ciclone. A tabela 1 apresenta as características dos amostradores, vazão de operação do dispositivo para obtenção da fração fina do MP e os tipos de membranas utilizadas para a impactação do MP_{2,5}. A Figura 2 mostra os três tipos de amostradores utilizados.

Tabela 1. Características dos amostradores para coleta de MP fino (MP_{2,5}), vazão utilizada e especificação das membranas de impactação.

Amostrador	Fabricante	Vazão (L h ⁻¹)	Membrana	Fabricante
Impactor cascata Berner	em Hauke, Alemanha	1.100	Polycarbonato $\phi = 47$ mm	Merck Millipore, EUA
Impactador cascata Sioutas	em SKC®, EUA	540	Teflon $\phi = 25$ mm.	Merck Millipore, EUA
Ciclone MP _{2,5} (URG-2000-30EH)	URG Corporation, EUA	1002	Fibra de vidro $\phi = 47$ mm	Sartorius, Alemanha

ϕ = diâmetro da membrana

As amostragens com os impactadores Berner e Sioutas possibilitam o fracionamento em várias faixas de tamanho.

Neste trabalho foram calculadas as concentrações de FEN somente na fração fina.

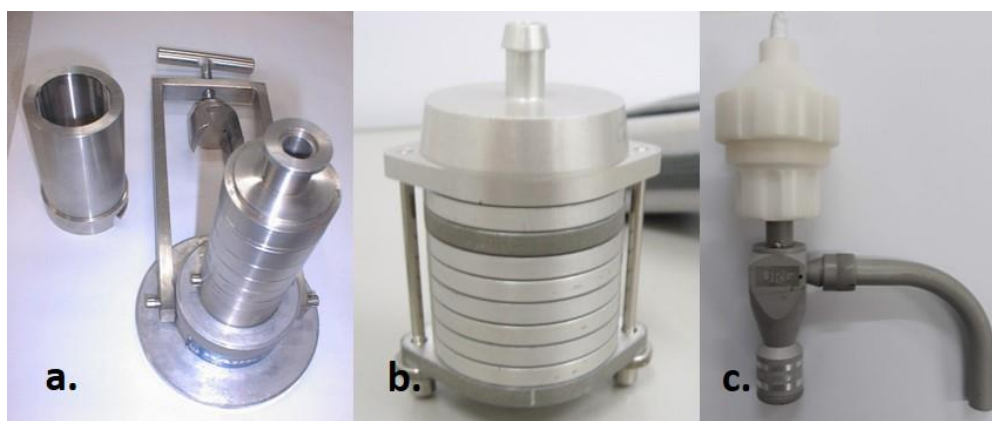


Figura 2. Amostradores utilizados nas campanhas para coleta de MP fino. A. Impactador em cascata Berner (Hauke, Alemanha). B. Impactador em cascata Sioutas (SKC, EUA). Ciclone MP2,5 (URG, EUA). Fonte: Arquivo pessoal dos autores

Para as amostragens da fase vapor foram empregados cartuchos recheados com a resina XAD-4 (Amberlite, EUA). Os cartuchos foram preenchidos com 1 g da resina que ficou retida entre um círculo de filtro de celulose na entrada do coletor e de espuma

de poliuretano na extremidade ligada à bomba. Foi empregada a vazão de 120 L h^{-1} mantidos por orifício crítico. A Figura 3 apresenta um exemplo do cartucho contendo a resina coletora.

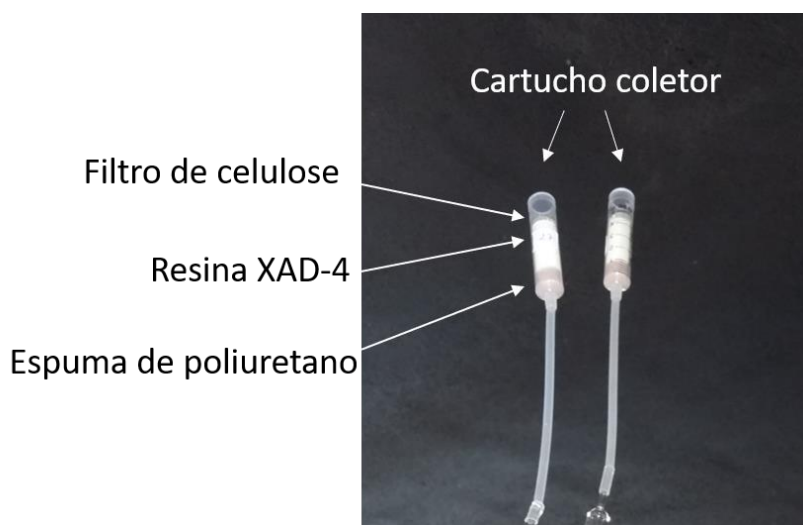


Figura 3. Cartucho amostrador contendo resina XAD-4 para coleta de vapores em ar ambiente

Os sistemas de amostragem foram instalados no piso inferior do terminal de ônibus, na altura de 3 metros e operaram por 24 horas. Os amostradores foram conectados a bombas de diafragma (FANEM modelo CAL, Brasil; KNF-Neuberger, Alemanha) sendo as vazões mantidas por orifícios críticos e válvulas de agulha. As vazões foram

conferidas no início e final de cada amostragem utilizando rotômetros de esfera (Fischer & Porter GmbH, Alemanha). Dados de temperatura e umidade relativa foram obtidos com *Data Logger* (HOBO, EUA). Brancos de campo (10 %) foram analisados para controle de contaminação das membranas e da resina sorvente.

2.3. Procedimento de análise

Os materiais coletores como membranas, resina, suportes para a resina (filtro de celulose e espuma de poliuretano) foram submetidos à descontaminação. As membranas e os filtros de celulose foram mantidos por 12 horas em estufa à 90 °C (Biopar – S150ST, Brasil) e armazenados individualmente em dessecador. A resina e a espuma de poliuretano foram tratadas com acetonitrila (J.T. Baker, EUA) assistida por sonicação (Ultrasom Thornton, Brasil) por 30 min.

Após a coleta, membranas e cartuchos foram submetidos à extração por sonicação durante 30 min com 10 mL da mistura (1:1, v/v) de acetonitrila (J. T. Baker, EUA) e diclorometano (J. T. Baker, EUA) grau cromatográfico. Os extratos foram pré-concentrados por microdestilação à 65 °C até o volume de 0,3 mL e ao final foram avolumados para 1 mL com acetonitrila. A porcentagem de recuperação do procedimento de extração foi conferida utilizando padrão de HPA certificado (PAH Calibration Mix 4-7940-U, Supelco, EUA).

As amostras foram analisadas por cromatografia à líquido de alta eficiência (CLAE) utilizando os cromatógrafos Shimadzu LC10 (Japão) e Dionex® Ultimate 3000 (DAD/FLU) (Alemanha) com detectores de arranjo de fotodiodos e de fluorescência. Foram utilizadas fases estacionárias reversa em colunas como MetaSil ODS (250 x 4,6 mm, 5 µm, Metachem, EUA). A fase móvel empregada foi a mistura H₂O/CH₃CN com gradiente de programação com porcentagem de CH₃CN de 35, 65, 100 e 100 % a 0, 2, 16 e 18 min, respectivamente, e vazão de 1,7 mL min⁻¹. O volume injetado foi de 20 µL através de injeção automática. A temperatura do forno manteve-se em 35 °C.²⁵ A quantificação de FEN foi obtida através das áreas dos picos cromatográficos no comprimento de onda de excitação em 254nm e a emissão foi feita no modo “zero order”. O método de calibração externo foi empregado para obtenção das concentrações de FEN. As curvas analíticas

foram obtidas utilizando soluções padrão em triplicata nas concentrações de 1,0; 5,0; 10; 50; 100; 350 e 500,0 ng mL⁻¹ de HPA. Os coeficientes de determinação, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método para o FEN nas fases vapor e particulada foram obtidos utilizando recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).²⁶

3. Resultados e Discussão

As curvas analíticas foram obtidas utilizando soluções padrão em triplicata na faixa de concentração de 1,0 a 500 ng mL⁻¹ de HPA. Os coeficientes de determinação foram na ordem de R² ≥ 0,99. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método para o FEN nas fases vapor e particulada foram de 0,05 e 0,19 ng m⁻³, respectivamente.

A Figura 4 apresenta cromatogramas exemplificando os picos do FEN obtidos com a solução padrão de HPA e nos extratos das amostras das fases vapor e particulada (FV e MP). O cromatograma (a) mostra a separação de HPA em solução padrão certificada identificando o FEN com tempo de retenção de 7,4 min nas condições cromatográficas empregadas. A identificação foi comprovada utilizando a técnica de fortificação. O cromatograma (b) apresenta a separação do extrato do MP_{2,5}, sendo o FEN identificado no tempo de retenção de 7,2 min. O cromatograma (c) mostra a separação do extrato de amostra na fase vapor cujo pico do FEN apresentou o tempo de retenção de 7,2 min. As separações cromatográficas foram adequadas para a quantificação do FEN através das áreas dos picos cromatográficos. Nota-se a diferença entre os cromatogramas obtidos dos extratos em (b) e (c) onde figuram um menor número de HPA no extrato da amostra em fase gasosa. HPA de três anéis encontram-se majoritariamente em fase gasosa enquanto os HPA de maior número de anéis encontram-se adsorvidos no MP.²²

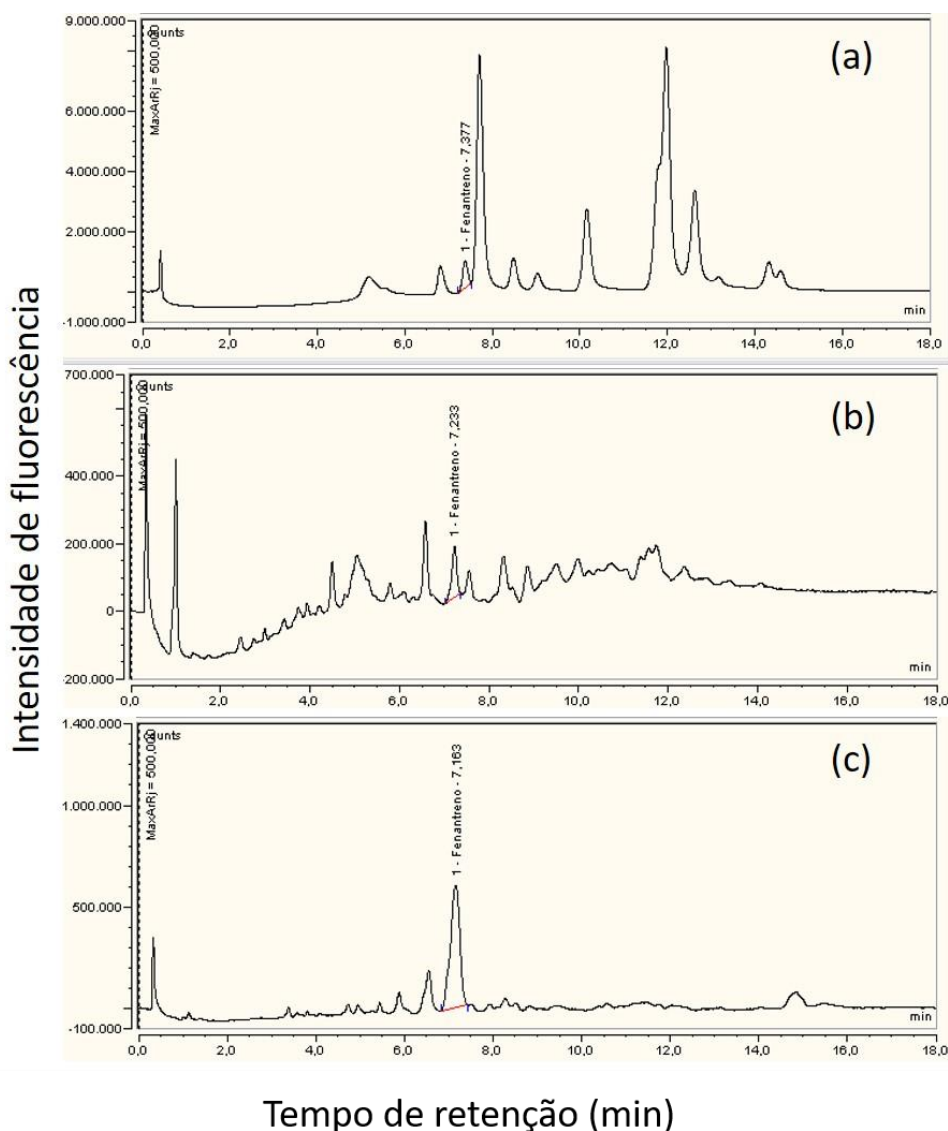


Figura 4. Cromatogramas com o pico do fenantreno: padrão de HPA (a), do extrato de amostra de MP_{2,5} (b) e do extrato de amostra da fase vapor (c). Condições cromatográficas descritas no texto

A tabela 2 mostra os intervalos de concentração e média de FEN nas fases vapor e no MP_{2,5} em campanhas de amostragem realizadas nos anos 2002, 2004, 2014, 2015,

2016 e 2017 no interior do terminal de ônibus em função da composição das misturas biodiesel/diesel (B0, B5, B7 e B8).

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

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

< LQ – Menor que o limite de quantificação.

Nas determinações de HPA realizadas em 2002, com frota veicular abastecida com óleo diesel sem a adição de biodiesel (B0) foram determinados 10 HPA na fase vapor, sendo o FEN encontrado em concentração mais elevada com valor médio de 348 ng m⁻³. Devido à elevada concentração em massa de FEN encontrada no ambiente foi proposta a razão de diagnóstico utilizando o FEN como indicador de fonte de poluição para a combustão do óleo diesel.²²

Ferraz realizou amostragens no mesmo ambiente no ano de 2004²³ a fim de obter informações sobre a presença de HPA na fração fina e grossa do material particulado em suspensão no interior do terminal. Nesta época era utilizado o óleo diesel puro (B0) nos motores dos ônibus. Foi empregado um impactador em cascata de seis estágios do tipo BERNER com a capacidade de fracionamento do material particulado em seis estágios de diâmetro aerodinâmico: <0,06 µm (primeiro estágio), entre 0,06 e 0,18 µm (segundo estágio), entre 0,18 e 0,55 µm (terceiro estágio), entre 0,55 e 1,7 µm (quarto estágio), entre 1,7 e 4,9 µm (quinto estágio) e entre 4,9 e 15 µm (sexto estágio). Para fins de comparação entre as distintas campanhas apresentadas neste trabalho, foram consideradas as concentrações de FEN

encontradas abaixo de 1,7 µm representando a fração fina. A concentração média de FEN foi de 59 ng m⁻³. A porcentagem de FEN na fração abaixo de 1,7 µm correspondeu a até 73 % em relação ao MP com diâmetro inferior a 15 µm.²³⁻²⁴

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

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

Durante a campanha em 2016, os veículos circulavam utilizando mistura biodiesel/diesel B7. Foram obtidas amostras utilizando os tubos recheados com XAD-4 para HPA na fase vapor e o ciclone MP_{2,5} para a fase particulada fina. Na fase vapor o FEN foi determinado com concentração média de 78

ng m^{-3} . Em relação ao FEN no $\text{MP}_{2,5}$ a concentração média foi de $0,8 \text{ ng m}^{-3}$.

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

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

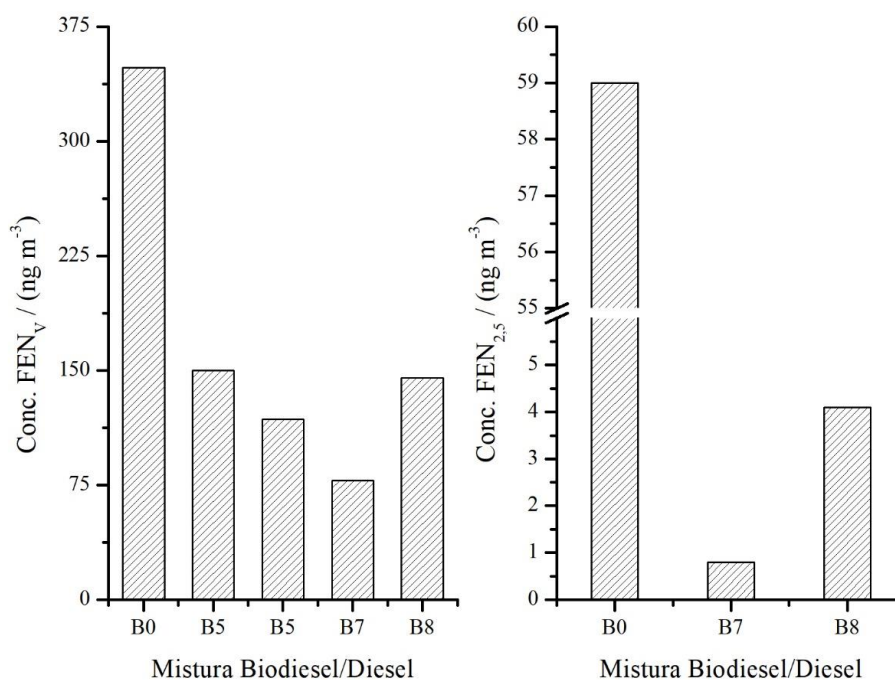


Figura 5. Concentração média de fenantreno na fase vapor (FEN_v) nas campanhas B0 a B8 e no MP fino ($\text{FEN}_{2,5}$) nas campanhas B0, B7 e B8 realizadas no terminal de ônibus urbano em Londrina, Paraná

Como informação complementar, Santos *et al* realizaram campanhas no terminal de ônibus da Lapa, na cidade de Salvador, Brasil, onde as medidas foram realizadas utilizando o amostrador de grande volume (Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$) para coleta de HPA na fração MP fina. Os resultados apresentados mostraram a concentração média de $\text{FEN}_{2,5}$ de $10,0 \text{ ng m}^{-3}$. As determinações foram realizadas em 2010, quando da utilização da mistura combustível B4.²⁷ Estes dados mostram a diminuição do $\text{FEN}_{2,5}$ comparados com os dados em Londrina para B0. Apesar das condições locais serem diferentes, considera-se a

combustão biodiesel/diesel como fonte predominante nestes ambientes.

O aumento da eficiência de combustão decorrente de moderadas adições de biodiesel ao óleo diesel puro (B20) levam à diminuição na geração de HPA e a consequente emissão para a atmosfera.^{3,28}

As variações encontradas no perfil de FEN em relação a adição de biodiesel ao óleo diesel, representam a possibilidade de melhoria relativa na qualidade do ar em ambientes impactados pela combustão em veículos. Ao longo do período considerado neste trabalho, outros fatores como a

renovação da frota veicular e a mudança na condução dos ônibus em desligar os motores quando em período de espera, puderam contribuir para a alteração do perfil de concentração de alguns poluentes decorrentes da queima de misturas combustíveis.

Finalmente, comparando medidas realizadas no interior do terminal de ônibus de Londrina, os valores observados durante as campanhas B0 com os medidos na campanha B8, quando da adição de 8 % de biodiesel ao óleo diesel, observou-se que ocorreu a redução de 93 % na concentração média do FEN_{2,5} e 42 % de FEN_v. Por outro lado, foi também observado que a adição do biodiesel ao óleo diesel aumentou a emissão de acetaldeído em relação ao formaldeído.²⁹ Com relação à emissão de material particulado fino os resultados indicaram pouca variação na concentração em massa do MP_{2,5} com a adição de biodiesel ao óleo diesel.

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

Não há mundialmente valor de referência recomendado para concentrações máximas de HPA no ar. Estes compostos são tipicamente constituintes de misturas complexas. Alguns HPA são potentes carcinógenos, que podem interagir com vários outros compostos. Além disso, os HPA no ar estão ligados às partículas, que podem desempenhar preocupante papel na sua carcinogenicidade. Sendo assim, os níveis de HPA no ar devem ser mantidos tão baixos quanto possível.⁵

4. Conclusão

Ao longo de quinze anos, medidas de HPA na fase gasosa e no MP_{2,5} foram realizadas no interior do terminal de ônibus urbano em Londrina. As medidas na fase vapor e no material particulado fino mostraram que houve uma diminuição na concentração em massa de FEN com a adição do biodiesel ao óleo diesel (B8). O uso de bicombustíveis no território brasileiro é estimulado e o acompanhamento das alterações nas emissões decorrentes dos processos de combustão é importante e necessário para inferir sobre a alteração da qualidade do ar e o impacto sobre o ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária, à Profa. Wania Palmeira Campos do LAQUAM/UFBA pelo empréstimo do Impactador BERNER. Especialmente à CMTU pela permissão de utilização das dependências do terminal de ônibus urbano de Londrina ao longo de todos estes anos de parceria. Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente (INCT – E&A).

Referências Bibliográficas

- ¹ Guarieiro, L. L. N.; Vasconcellos, P. C.; Solci, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 434. [CrossRef]
- ² Gouveia, N.; Mendonça, G. A. e S; Leon, A. P. de; Correia, J. E. de M.; Junger, W. L.; Freitas, C. U. de; Daumas, R. P.; Martins, L. C.; Giuseppe, L.; Conceição, G. M. S.; Manerich, A.; Cunha-Cruz, J. Poluição do ar e efeitos na saúde nas populações de duas grandes metrópoles brasileiras. *Epidemiologia e Serviços de Saúde* **2003**, *12*, 29. [CrossRef]

- ³ Tsai, J. H.; Chen, S. J.; Huang, K. L.; Lin, Y. C.; Lee, W. J.; Lin, C. C.; Lin, W. Y. PM, carbono, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 237. [CrossRef]
- ⁴ Carcinogenic Effects of Exposure to Diesel exhaust. DHHS (NIOSH), 1988. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/docs/88-116/default.html>>. Acesso em: 7 agosto 2018.
- ⁵ IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic. International Agency for Research on Cancer. World health organization. Disponível em: <https://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf>. Acesso em: 7 agosto 2018.
- ⁶ Clean diesel. United States Environment Protection Agency. Disponível em: <<https://www.epa.gov/cleandiesel/learn-about-clean-diesel>>. Acesso em: 7 agosto 2018.
- ⁷ Costa, V. L.; Kovaleski, J. L.; Andrade Júnior, P. P. de; Costa, D. L.; Morschel, E. L. A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo. *Revista ADMpg Gestão Estratégica* **2012**, *5*, 43. [Link]
- ⁸ Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR, Resolução CONAMA n. 5, 1989). Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>>. Acesso em: 1 agosto 2018.
- ⁹ Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE, Resolução CONAMA n. 18, 1986). Disponível em: 01 agosto 2018. <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=41>>. Acesso em: 1 agosto 2013.
- ¹⁰ Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT, Resolução CONAMA n. 297, 2002). Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=294>>. Acesso em: 1 agosto 2018.
- ¹¹ Comissão Executiva Interministerial – Biodiesel. Disponível em: <<http://www.casacivil.gov.br/camaras/comissoes/integracamara1>>. Acesso em: 1 agosto 2018.
- ¹² Lei n. 11.097, 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm>. Acesso em: 1 agosto 2018.
- ¹³ Lei n. 13.263, 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm>. Acesso em: 1 agosto 2018.
- ¹⁴ Resolução CNPE n. 16, 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/>. Acesso em: 27 novembro 2018.
- ¹⁵ Resolução ANP n. 30, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=81898>>. Acesso em: 1 agosto 2018.
- ¹⁶ Johnson, P. R. S.; Graham, J. J. Fine particulate matter national ambiente air quality standards: public health impact on populations in the northeastern United States. *Environmental Health Perspectives* **2005**, *113*, 1140. [PubMed]
- ¹⁷ Alam, M. S.; Delgado-Saborite, J. M.; Stark, C.; Harrison, R. M. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmospheric Environment* **2013**, *77*, 24. [CrossRef]
- ¹⁸ Buschini, A.; Cassoni, F.; Anceschi, E.; Pasini, L.; Poli, P.; Rossi, C. Urban airborne particulate: genotoxicity evaluation of diferente size fractions by mutagenesis tests on microorganisms and comet assay. *Chemosphere* **2001**, *44*, 1723. [CrossRef]
- ¹⁹ National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=995. Disponível em: <

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/995>>. Acesso em: 3 agosto 2018.

²⁰ US-EPA, IRIS – Phenanthrene. Disponível em:

<https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0459_summary.pdf>.

Acesso em: 3 agosto 2018.

²¹ United States Department of Labor Occupational Safety and Health Administration, Regulations, Standards – 29 CFR, Toxic and hazardous substances, limits of air contaminants. Disponível em: <https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadis.p.show_document?p_table=Standards&p_id=9991>. Acesso em: 3 agosto 2018.

²² Tavares Jr., M.; Pinto, J. P.; Souza, A. L.; Scarmínio, I. S.; Solci, M. C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*, 5039. [CrossRef]

²³ Ferraz, W. H. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2005. [Link]

²⁴ Martins, L. D.; Silva Jr., C. R. da; Solci, M. C.; Pinto, J. P.; Souza, D. Z.; Vasconcellos, P.; Guarieiro, L. L. N.; Guarieiro, A. L. N.; Sousa, E. T.; Andrade, J. B. de. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. *Environment Monitoring and Assessment* **2012**, *184*, 2663. [CrossRef] [PubMed]

²⁵ Claudio, C. V.; Ribeiro, R. P.; Martins, J. T.; Marzieale, M. H.; Solci, M. C.; Dalmas, J. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons produced by aelectrocautery smoke and the use of personal protective equipment 1. *Revista Latino-Americana de Enfermagem* **2017**, *25*, 1. [CrossRef] [PubMed]

²⁶ Thompson, M.; Ellison, S.L.R.; Wood, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Applied Chemistry* **2002**, *74*, 835. [CrossRef]

²⁷ Santos, A. G.; Regis, A. C.; da Rocha, G. O.; Bezerra, M. A.; de Jesus, R. M.; de Andrade, J. B. A simple, comprehensive, and miniaturized solvente extratction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. *Journal of chromatography A* **2011**, *1435*, 6. [CrossRef] [PubMed]

²⁸ Rodrigues, M. C.; Guarieiro, L.L.N.; Cardoso, M. P.; Carvalho, L. S.; da Rocha, G. O.; Andrade J. B. de. Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: Diesel and diesel/biodiesel blends. *Fuel* **2012**, *91*, 258. [CrossRef]

²⁹ Pinto, J. P.; Martins, L. D.; da Silva Júnior, C. R.; Sabino, F. C.; Amador, I. R.; Solci, M. C. Carbonyl concentrations from sites affected by emission from diferente fuels and vehicles. *Atmospheric Pollution Research* **2014**, *5*, 404. [CrossRef]