



CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU

GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

JOILSON NASCIMENTO PAIM

ESTUDO DE MATERIAL PARTICULADO ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$)
ORIUNDO DA QUEIMA DE MISTURAS
DIESEL/BIODIESEL/ETANOL UTILIZANDO MOTOR
CICLO DIESEL

Salvador

2017

JOILSON NASCIMENTO PAIM

ESTUDO DE MATERIAL PARTICULADO ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$)
ORIUNDO DA QUEIMA DE MISTURAS
DIESEL/BIODIESEL/ETANOL UTILIZANDO MOTOR
CICLO DIESEL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial

Orientador: Prof^a Dr^a Lílian Lefol Nani Gueriereiro (SENAI – CIMATEC)

Coorientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo (UFBA)

Salvador

2017

JOILSON NASCIMENTO PAIM

ESTUDO DE MATERIAL PARTICULADO ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) ORIUNDO DA
QUEIMA DE MISTURAS DIESEL/BIODIESEL/ETANOL UTILIZANDO MOTOR
CICLO DIESEL

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para obtenção do título
de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial do Centro Universitário SENAI
CIMATEC

Banca Examinadora

Prof^a Dr^a Lílian Lefol Nani Guarieiro – Orientadora

Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil
Centro Universitário SENAI CIMATEC

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo – Coorientador

Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jeancarlo Pereira dos Anjos – Membro Interno

Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil
Centro Universitário SENAI CIMATEC

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade – Membro Externo

Doutor em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro,
Brasil
Universidade Federal da Bahia

Dedicatória

A todos que contribuíram para que eu chegasse aqui. Em especial à minha mãe Lindinalva Albuquerque Nascimento.

*“Se não puder voar, corra.
Se não puder correr, ande.
Se não puder andar, rasteje, mas
continue em frente de qualquer
jeito”.*
Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grato pelo amor de Deus. Agradeço, ao Senhor, pela vida que me foi concedida e por superar os desafios que fui submetido, fortalecendo a minha fé.

Sem dúvidas, finalizar esta etapa significa acreditar que tudo é possível quando temos pessoas que nos querem bem. Agradeço à minha mãe Linda que sempre acreditou em mim e nunca permitiu que eu desistisse.

A toda minha família em especial, minha tia e madrinha Armanda (*in memoriam*) pela sua participação e contribuição na minha formação, desde o meu nascimento. As minhas irmãs Adriana e Fernanda pela demonstração de orgulho pela minha trajetória e carinho.

A Laio pela amizade, companheirismo e dedicação nas fases mais desafiadoras da minha vida. A cada dia, você me ajuda a compreender melhor o mundo, superar as adversidades, lutar pelos nossos direitos e ser forte.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Lílian que sempre exigiu muita qualidade nas minhas entregas e me fez evoluir na vida acadêmica, tendo um papel fundamental nas minhas decisões.

A meu coorientador Prof. Dr. Rennan, por ser minha fonte de inspiração e me fazer acreditar que tudo é possível quando lutamos e queremos. Rennan, você é um ser humano singular, obrigado por tudo.

A minha professora Camila que desde o primeiro dia de aula de sua disciplina me encantou com o seu profissionalismo e humildade. Camila sempre esteve disponível para me ajudar e tornou-se uma fonte de motivação e energia para conclusão dessa jornada.

Aos colegas do SENAI – CIMATEC pela colaboração, ajuda, ensinamentos e disponibilidade. Em especial, aos membros do grupo de pesquisa: Lucas, Júlia, Keize, Jeancarlo, Marcus e Caio.

Aos colegas do LPQ (UFBA), pela colaboração, disponibilidade e conhecimento compartilhados com Aldo e Ana Carla.

Ao Profº Dr. Ednildo Andrade (UFBA) pela colaboração e José Fernando (UFBA) pela colaboração e apoio.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações da ANP para Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC).	27
Tabela 2. Especificações da ANP para o Biodiesel (B100).	29
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários segundo a US EPA.	36
Tabela 4. Estudos realizados para avaliação de HPA emitidos na queima de misturas combustíveis.	40
Tabela 5. Amostragem de poluentes e métodos de análise química.	44
Tabela 6. Composição de misturas combustíveis contendo diesel, biodiesel e etanol utilizadas em motor ciclo diesel.	50
Tabela 7. Misturas preparadas contendo diesel/biodiesel/etanol.	56
Tabela 8. Limites para as especificações dos combustíveis utilizados no preparo das misturas.	56
Tabela 9. Características do motor diesel utilizado.	62
Tabela 10. Características do dinamômetro utilizado.	62
Tabela 11. Linearidade, faixa linear, limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e precisão (RSD) para o método utilizado.	69
Tabela 12. Concentrações de HPA, quinonas e nitro-HPA coletadas em MP _{1,0} .	79
Tabela 13. Concentrações de HPA, quinonas e nitro-HPA coletadas em MP _{2,5} .	80
Tabela 14. Fatores de Emissão das concentrações de HPA, nitro-HPA e quinonas coletadas em MP _{1,0} .	85
Tabela 15. Fatores de Emissão das concentrações de HPA, nitro-HPA e	86

quinonas coletadas em MP_{2,5}.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Consumo de combustíveis para o setor de transportes no Brasil de 2005 a 2015. **24**
- Figura 2.**(a) Esquema da reação de produção de biodiesel e; (b) Equação geral de uma reação de transesterificação. **28**
- Figura 3.** Representação da concepção de MP oriundo do diesel. **32**
- Figura 4.** Representação das áreas de depósito do material particulado proveniente de processos de combustão incompleta. **42**
- Figura 5.** Utilização de misturas combustíveis (diesel, biodiesel e etanol) em motor ciclo diesel. **48**
- Figura 6.** Fluxo metodológico para o preparo das misturas, amostragem e análise do MP. **54**
- Figura 7.** Diagrama do ensaio em bancada usando um dinamômetro e coleta do MP gerado. **58**
- Figura 8.** Esquema para amostragem das partículas: (a) caminho de fluxo do material particulado em um amostrador do tipo ciclone para corte $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$; (b) amostrador ciclone com corte para $MP_{1,0}$; (c) amostrador ciclone com corte para $MP_{2,5}$ e (d) holder. **60**
- Figura 9.** Bancada dinanométrica instalada no Laboratório de motores do SENAI CIMATEC. **61**
- Figura 10.** Etapas do procedimento de microextração: (a) filtro de 47 mm com amostra de MP, (b) cortes de $\frac{1}{4}$ do filtro, (c) $\frac{1}{4}$ do filtro cortado em seções menores que 1,0 cm, (d) pedaços do filtro dentro na câmara do microextractor, (e) câmara contendo a amostra e o solvente adicionado, (f) câmara semi-fechada com êmbolo extrator, (g) sistema de microextração após sonicação com êmbolo pressionado e extrato filtrado dentro da câmara. **66**

- Figura 11.** Propriedades físico-químicas dos combustíveis: massa específica a 20 °C em kg/m³. **72**
- Figura 12.** Propriedades físico-químicas dos combustíveis: viscosidade cinemática a 40°C em mm²/s. **73**
- Figura 13.** Consumo dos combustíveis (B7, B7E3, B7E10). **74**
- Figura 14.** Fator de Emissão do MP_{1,0} para os combustíveis B7, B7E3 e B7E10 **(a)**; Fator de Emissão do MP_{2,5} para os combustíveis B7, B7E3 e B7E10 **(b)**. **76**
- Figura 15.** Variação do percentual da emissão individual de HPA, nitro-HPA e quinonas quando comparados B7E3 e B7E10 com o B7 para MP_{1,0}. **87**
- Figura 16.** Variação do percentual da emissão individual de HPA, nitro-HPA e quinonas quando comparados B7E3 e B7E10 com o B7 para MP_{2,5}. **87**

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *do inglês American Society for Testing and Materials* (Sociedade americana para testes e matérias)

B7 – Diesel com 7% de biodiesel

CC – Compostos carbonílicos

CE – Carbono elementar

CO – Carbono orgânico

COS – Compostos orgânicos semi-voláteis

COV – Compostos orgânicos voláteis

CVS – *do inglês Constant Volume Samplig* (Diluição a Volume Constante)

DAD – Detector com arranjo de diodos

dp – diâmetro aerodinâmico médio

EAC - Etanol anidro combustível

EHC - Etanol hidratado combustível

EPA – *do inglês Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental)

FLD – Detector de fluorescência

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPLC – *do inglês High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

CG - FID – *do inglês Gas Chromatography with Flame Ionization* (Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama)

CG - MS – *do inglês Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas)

LC - MS – *do inglês Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas)

MCI – Motor de combustão interna

MP₁₀ - partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que 10 µm

MP_{2,5} - partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que 2,5 µm

MP_{1,0} - partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que 1 µm

MP_{0,1} - partículas diâmetro aerodinâmico menor do que 0,1 µm

PAN – Nitrato de peroxiacetila

PCI – Produtos de combustão incompleta

PTS – Partículas totais em suspensão

TOR – Reflectância térmica/óptica

UV – Energia eletromagnética na região do ultravioleta

RESUMO

O uso de combustíveis renováveis, como o biodiesel e o etanol, vem se tornando alternativa atraente para auxiliar na redução de poluentes emitidos por motores do ciclo diesel. O material particulado (MP) é um poluente de destaque dentre os demais poluentes emitidos na queima de combustíveis em motor ciclo diesel e pode possuir frações de diâmetros aerodinâmicos e propriedades físicas e químicas diferentes. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a estabilidade das misturas combustíveis B7E3 e B7E10, sendo possível estocá-las por três meses. Estas misturas foram utilizadas como combustíveis em um motor ciclo diesel, sendo coletados o $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ emitidos durante a combustão. As concentrações de 18 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA), 5 quinonas e 27 nitro-HPA foram obtidas em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ coletados. A adição de 3% e 10% (v/v) de etanol à mistura B7 refletiu em: um baixo consumo de combustível pelo motor, redução do fator de emissão (FE) de $MP_{1,0}$ em aproximadamente em 31% para B7E3 e aumento do FE em aproximadamente em 23% para B7E10. O FE de $MP_{2,5}$ aumentou de aproximadamente 13% para B7E3 e 35% para B7E10. Quando se adicionou 10% de etanol anidro na mistura B7, os valores dos FE individuais de HPA, nitro-HPA e quinonas apresentaram reduções mais significativas para partículas $MP_{2,5}$ que para partículas $MP_{1,0}$.

Palavras chave: Misturas combustíveis; $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$; Etanol; Fator de emissão; HPA; Nitro-HPA; Quinonas.

ABSTRACT

The use of renewable fuels such as biodiesel and ethanol are becoming attractive alternatives on help reduce pollutants emitted by diesel cycle engines. Pollutants emissions generated by diesel engines require the evaluation of several factors, such as: fuel types, brand and model of engine, working conditions, among others. Particulate matter (PM) is a prominent pollutant among others emitted in fuel combustion in diesel cycle engines and may have fractions of aerodynamic diameters and different physical and chemical properties. In this context, the present work evaluated the stability of the fuel mixtures B7E3 and B7E10, being possible to store them for three months. These mixtures were used as fuel in a diesel cycle engine, being collected $PM_{1.0}$ and $PM_{2.5}$ emitted during combustion. The concentrations of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons (PHA), 5 quinones and 27 nitro-PHA were obtained in $PM_{1.0}$ and $PM_{2.5}$. The addition of 3% and 10% (v / v) ethanol to B7 mixture reflected in: low engine fuel consumption, emission factor (EF) reduction of $PM_{1.0}$ with approximately 31% for B7E3 and increase of FE by approximately 23% for B7E10. The EF obtained $PM_{2.5}$ increased approximately 13% for B7E3 and 35% for B7E10. When 10% anhydrous ethanol was added in B7 mixture, the individual FE values of PHA, nitro-PHA and quinones showed more significant reductions for $PM_{2.5}$ particles than for $PM_{1.0}$.

Keywords: fuel blend; $PM_{1.0}$; $PM_{2.5}$; Ethanol; Emission factor; PHA; Nitro-PHA; Quinone.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo geral	22
1.2. Objetivos específicos	22
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1. Combustíveis fósseis	23
2.2. Combustíveis renováveis	25
2.2.1. Etanol combustível	26
2.2.2. Biodiesel	27
2.3. Emissão de poluentes na queima de combustíveis em motores de combustão interna	30
2.3.1. Emissão de MP	31
2.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados	34
2.3.3. Efeitos à saúde causados pelo MP atmosférico	41
2.3.4. Amostragem e caracterização de MP oriundo da exaustão veicular	43
2.5. Uso de misturas combustíveis em motores Diesel	46
2.5.1. Prospecção para estudos de misturas combustíveis contendo diesel/biodiesel/etanol para motor Diesel	49
3. PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1. Misturas combustíveis	55
3.1.1. Estabilidade e preparo das misturas	55
3.1.2. Características físico-químicas	56
3.2. Amostragem	57

3.2.1. Coleta de amostras de MP	59
3.2.2. Motor, dinamômetro e sistema de diluição da exaustão	61
3.2.3. Condições operacionais para coleta do MP	63
3.3. Caracterização do MP	64
3.3.1. Fator de emissão	64
3.3.2. Procedimento de extração	65
3.3.3. Análise do extrato por GC-MS	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1. Estabilidade e características físico-químicas das misturas diesel/biodiesel/etanol.	71
4.2. Avaliação do MP emitido na queima das misturas B7, B7E3 e B7E10	74
4.2.1. Consumo das misturas B7, B7E3 e B7E10	74
4.2.2. Fatores de emissão de MP_{1,0} e MP_{2,5} relacionados as massas de combustível.	75
4.2.3. Concentrações dos compostos estudados de HPA, nitro-HPA e quinonas emitidos em MP_{1,0} e MP_{2,5}	77
4.2.4. Fatores de emissão de MP_{1,0} e MP_{2,5} relacionados às concentrações de HPA, nitro-HPA e quinonas	83
5. CONCLUSÕES	89
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	91
7. DIVULGAÇÃO DA PESQUISA	91
8. REFERÊNCIAS	93
APÊNCIDES	103
ANEXOS	113

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda de combustíveis decorrente do desenvolvimento industrial e da frota de veículos automotores vem aumentando a utilização de combustíveis fósseis na matriz energética mundial. As reservas desses combustíveis vêm sofrendo um processo de esgotamento acelerado que provoca um cenário de vulnerabilidade do sistema. Neste contexto, a necessidade de encontrar combustíveis alternativos e tecnologias economicamente viáveis desperta o interesse de muitos países do mundo (SHAHIR et al., 2014).

No Brasil, o consumo do combustível diesel vem crescendo consideravelmente devido a malha rodoviária existente. A utilização desse combustível em motores de combustão interna pode afetar o equilíbrio ambiental e causar danos à saúde, através da emissão de poluentes (EPE, 2017).

O uso de combustíveis renováveis é uma das alternativas para contribuir no avanço de estudos com objetivo de avaliar o desempenho dos sistemas automotivos visando reduzir as emissões atmosféricas. Misturas contendo combustíveis oxigenados e biocombustíveis podem ser utilizadas em motor ciclo diesel buscando promover novas aplicações.

A combustão de misturas combustíveis contendo álcoois e ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) em motores ciclo diesel proporciona o oxigênio necessário para formar dióxido de carbono (CO_2) em vez de partículas ricas em carbono. Isto, por sua vez contribui para menores emissões de fumaça, material particulado (MP), emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Entretanto, acarreta em maiores emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x) (GUARIEIRO et al., 2014a; SHAHIR; JAWAHAR; SURESH, 2015).

Estudos apontam que a adição de etanol e/ou biodiesel ao diesel aumenta o atraso da ignição, a taxa de combustão, a eficiência térmica e reduz

a fumaça da exaustão. A solubilidade do etanol e/ou biodiesel no diesel é afetada principalmente pela composição de hidrocarbonetos do diesel, temperatura e teor de água da mistura. O funcionamento do motor diesel necessita de um número de propriedades essenciais e a adição de etanol no combustível diesel, certamente afeta essas propriedades, principalmente a estabilidade do combustível, a viscosidade, a lubricidade, a potência e o número de cetano (GUARIEIRO et al., 2009; LAPUERTA et al., 2010; HOW et al., 2014).

Diversas pesquisas (GUARIEIRO et al., 2014a; TUTAK, 2014; YILMAZ et al., 2014;) têm sido realizadas com misturas contendo diesel, biodiesel e etanol para uso em motores ciclo diesel, com o objetivo de avaliar: desempenho (performance e consumo) e emissões de material particulado (MP), compostos orgânicos voláteis, metais, entre outros parâmetros da queima desse combustível. O teor mínimo e máximo de etanol observados nestes estudos esteve entre 3% e 90%, respectivamente.

Muitos estudos são reportados na literatura sobre a questão das emissões de HC, NO_x, MP e CO, gerados por motores a diesel. No entanto, não é tão simples comparar estes resultados, uma vez que são utilizados diferentes modelos de motores, combustíveis, misturas de combustível e condições de trabalho (GUARIEIRO et al., 2014a)

Dentre os poluentes emitidos na queima do diesel pode-se destacar o material particulado (MP) que pode ser nocivo para o ambiente, devido a sua complexidade e interações com diferentes substâncias químicas da atmosfera (GUARIEIRO et al., 2013).

Como características, o MP pode ser dividido, basicamente, em duas modas definidas por intervalos de tamanho. Tem-se maior concentração de partículas: a moda das partículas finas, menores do que 2,5 µm de diâmetro aerodinâmico ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) e a moda de partículas grossas, maiores do que 2,5 µm ($D_p > 2,5 \mu\text{m}$). Essa divisão é bastante conveniente, uma vez que frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o seu efeito danoso

à saúde, pois elas podem ser depositadas no aparelho respiratório ou alcançar os alvéolos pulmonares (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; VINIKOOR-IMLER; DAVIS; LUBEN, 2011).

A composição química do material particulado atmosférico é bastante complexa. Dentre os compostos emitidos pelo motor diesel na fase particulada, há uma grande fração de compostos carbonáceos que são divididos em carbono orgânico (CO) e elementar (CE). Este último é o carbono que sofreu pirólise e contém apenas átomos de carbono na sua forma pura. Por outro lado, o CO também conhecido como *black carbon*, é um aerossol atmosférico oriundo da queima incompleta de vários combustíveis, principalmente de subprodutos do petróleo (como gasolina e óleo diesel), além do óleo lubrificante não queimado. Ainda faz parte dessa composição o oxigênio, enxofre, nitrogênio e pequenas quantidades de outros elementos (WANG; LIU; LEE, 2016).

Motores ciclo diesel são conhecidos por serem fontes significativas de compostos tóxicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitro-HPA e quinonas. A formação desses compostos ocorre durante a combustão a altas temperaturas do combustível, como parte do combustível não queimado e óleo lubrificante (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; LI; WYATT; KAMENS, 2009; KOOTER et al., 2011).

Os HPA possuem propriedades toxicológicas e importância ambiental significativas e por isso seus níveis atmosféricos devem ser acompanhados. A sua distribuição depende de sua massa molecular, da temperatura ambiente, da sua concentração e composição química das partículas. Em 1994, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou os HPA como poluentes B-2, o que significa que estes são prováveis agentes potencialmente carcinogênicos e/ou mutagênicos humano. (EPA, 1994).

A adição de combustíveis renováveis ao diesel possibilita a sinergia com as novas tecnologias e levantam a necessidade de um estudo sistemático dos

impactos da composição do combustível no desempenho do motor, principalmente em relação às emissões de MP e compostos tóxicos.

Os HPA, nitro-HPA e quinonas que podem estar associados ao MP emitido por motores diesel, além de serem reconhecidamente cancerígenos e mutagênicos ainda não estão inseridos na legislação do, ou seja, não possuem limites de emissão. Por esse motivo, na maioria dos casos, não são considerados para a homologação de combustíveis e motores no país.

Sendo assim, os estudos das emissões de poluentes geradas por motores ciclo diesel têm importância relevante para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Logo, este trabalho tem como finalidade estudar a emissão de material particulado ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) produzido pelo motor ciclo diesel após usado de misturas de B7/etanol.

1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar o material particulado ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) oriundo da queima de misturas combustíveis contendo B7/etanol utilizando um motor ciclo Diesel.

1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a estabilidade da adição de etanol na mistura B7;
- ✓ Realizar campanha de coleta de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ emitidos na queima de misturas B7/Etanol utilizando um motor ciclo diesel montado sobre um dinamômetro de bancada;
- ✓ Avaliar o fator de emissão de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ emitido na queima de misturas B7/etanol;
- ✓ Caracterizar $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ oriundos da queima de misturas B7/Etanol quanto à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), nitro-HPA e quinonas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Combustíveis fósseis

O crescimento da demanda de combustíveis decorrente do desenvolvimento industrial e da frota de veículos automotores vem aumentando a utilização de combustíveis fósseis na matriz energética mundial. As reservas de combustíveis fósseis sofrem um processo de esgotamento acelerado que provoca um cenário de vulnerabilidade do sistema (SHAHIR et al., 2014).

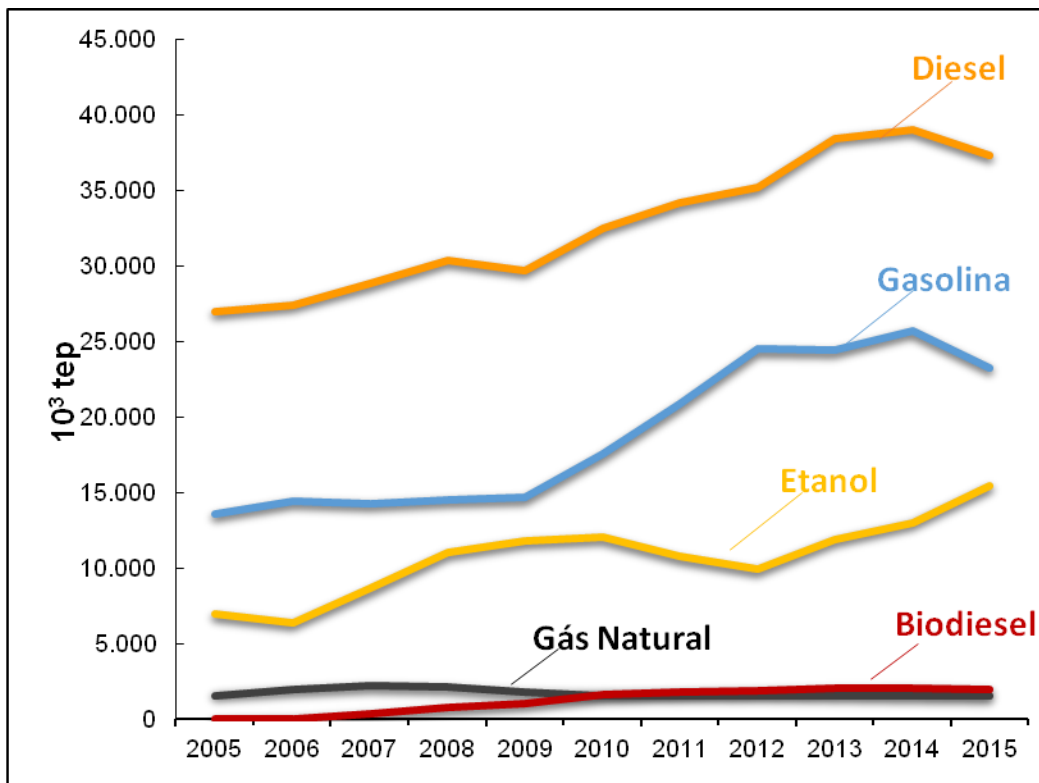
No Brasil, a matriz energética apresentada no Relatório Final do Balanço Energético Nacional (EPE-MME) de 2016 apresenta em seus balanços os dados de produção e consumo de derivados do petróleo. A produção nacional de petróleo cresceu 8% em 2015, atingindo a média de 2,44 milhões de barris diários, dos quais 93,4% são de origem marítima. Nas refinarias, a produção de derivados de petróleo atingiu o valor de 103,35 milhões de toneladas equivalente de petróleo, redução de 6,4% em relação ao ano de 2014. O óleo diesel e a gasolina destacam-se pela participação de 40,9% e 19,2%, respectivamente, da produção total (EPE, 2017b).

A Figura 1 apresenta o consumo dos combustíveis diesel, gasolina, etanol, gás natural e biodiesel para o setor de transportes brasileiro, considerando o período de 2005 a 2015. Dentre os combustíveis apresentados, nota-se a predominância do consumo de diesel ao longo dos anos. Em 2015, o setor de transporte correspondeu com 77,8% do consumo final energético do mineral (EPE, 2017a).

Entre os elementos que explicam o crescimento do consumo do óleo diesel, destacam-se as atividades de transporte de cargas e o licenciamento de mais de 312 mil novos caminhões entre os anos 2010 e 2012 (EPE, 2017b).

Em 2015, o consumo de diesel no país registrou uma queda de 5,2%, originada pela queda da atividade econômica brasileira. Já a diminuição do consumo de gasolina automotiva se justificou por preços mais competitivos do etanol hidratado que teve seu consumo elevando em 34,47% (EPE, 2017a).

Figura 1. Consumo de combustíveis para o setor de transportes no Brasil de 2005 a 2015.



Fonte: (EPE, 2017a)

A composição química do diesel é caracterizada, principalmente por hidrocarbonetos alifáticos contendo de 10 a 25 átomos de carbono na cadeia e, em menor proporção dos elementos nitrogênio, enxofre e oxigênio. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160 °C a 410 °C. O diesel contém ainda outros compostos que destilam na mesma faixa de temperatura, tais como HPA e seus derivados alquílicos. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por

compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2015a; ANP, 2016a).

Cabe ressaltar que, o diesel brasileiro é regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que classifica o óleo diesel rodoviário em dois tipos: óleo diesel A, destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, sem adição de biodiesel e óleo diesel B composto do óleo diesel A, adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente. Ainda apresentam nomenclatura, conforme teor de enxofre: óleo diesel A S10 e B S10 (máximo de enxofre 10 mg/kg) e óleo diesel A S500 e B S500 (máximo de enxofre 500 mg/kg). O óleo diesel marítimo diferencia-se do rodoviário por possuir ponto de fulgor superior a 60 °C, ausência de biodiesel em sua composição e altos teores de enxofre com especificação máxima de 3,5 %massa (ANP, 2015a).

2.2. Combustíveis renováveis

Combustíveis renováveis vêm se tornando uma alternativa benéfica para reduzir o esgotamento acelerado das fontes naturais de energia (SHAHIR et al., 2014). O incremento desses combustíveis na matriz energética mundial, proporcionada pelos avanços tecnológicos dos centros de pesquisas e ações governamentais pode contribuir, consideravelmente, para melhoria do desenvolvimento sustentável. Neste contexto, o etanol e o biodiesel surgem como combustíveis alternativos significativos para serem utilizados em motores veiculares.

2.2.1. Etanol combustível

O combustível etanol é um hidrocarboneto parcialmente oxidado, no qual um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo hidroxila (-OH), formando um composto com a fórmula molecular igual a C_2H_5OH . Este é produzido, especialmente, via fermentação de açúcares e apresenta temperatura de ebulição de 78,37 °C. É um biocombustível utilizado em motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto) em substituição especialmente à gasolina e em contraponto a outros combustíveis fósseis (MARTINS, 2011; ANP, 2016b).

Desde a década de 1970, o Brasil foi o pioneiro na utilização em larga escala de etanol combustível. Atualmente, é um dos que mais utilizam o produto e ainda o segundo maior produtor mundial. São duas as formas de utilização do produto: na forma de etanol anidro, como componente de mistura na formação da gasolina C com 27% na sua composição; ou como etanol hidratado, comercializado em todo o país como um combustível acabado (EPE, 2017a; ANP, 2015b, 2016b).

A Tabela 1 apresenta os limites de especificações para o Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC), conforme Resolução ANP N° 19 de 15/047/2015.

Tabela 1. Especificações da ANP para Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC).

Característica	Unidade	Limite	
		EAC	EHC
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	
Cor	-	4	5
Ácido total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L		30
Condutividade elétrica, mín.	µS/m		300
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	805,2 a 811,2
Teor alcoólico	% massa	99,3, mín.	92,5 a 94,6
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5
Teor de água, máx.	% massa	0,7	7,5
Teor de metanol, máx.	% volume		0,5
Resíduo de evaporação, máx.	mg/100mL		5
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% volume		3
Teor de cloreto, máx.	mg/kg		1
Teor de sulfato, máx.	mg/kg		4
Teor de ferro, máx.	mg/kg		5
Teor de sódio, máx.	mg/kg		2
Teor de cobre, máx.	mg/kg		0,07
Teor de enxofre, máx.	mg/kg		Anotar

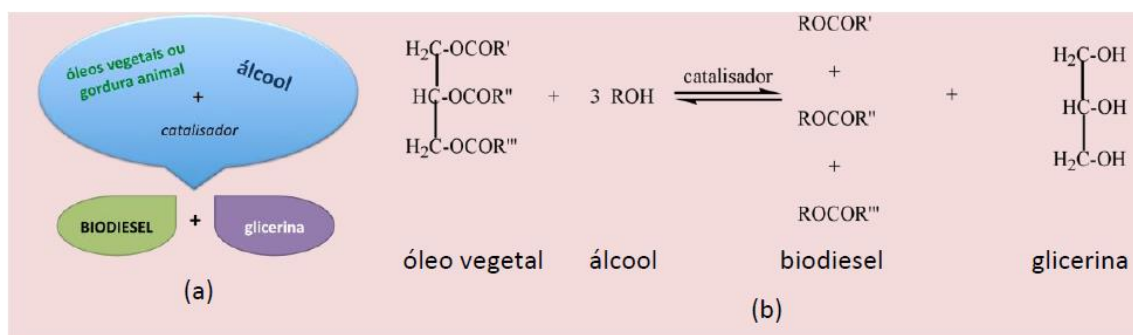
Fonte: (ANP, 2015b)

2.2.2. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível oriundo de óleos vegetais ou gorduras animais, produzido principalmente através da conversão de triglicerídeos a ésteres, via reação de transesterificação. Os óleos vegetais e gorduras animais reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um

catalisador ácido ou básico, formando biodiesel e glicerina (Figura 2) (GUARIEIRO et al., 2009; GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Figura 2. (a) Esquema da reação de produção de biodiesel e; (b) Equação geral de uma reação de transesterificação.



Fonte: (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011)

Os óleos vegetais ou, em geral, os triglicerídeos são uma alternativa tecnicamente viável, economicamente competitiva, ambientalmente aceitável e prontamente disponível para produção do combustível. O biodiesel produzido a partir destes óleos possui a propriedade de se misturar ao diesel, tornando-se uma alternativa aos combustíveis convencionais derivados do petróleo (GUARIEIRO et al., 2009; GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; SUBRAMANIAM et al., 2013).

A Tabela 2 apresenta as especificações para o Biodiesel, conforme Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014.

Tabela 2. Especificações da ANP para o Biodiesel (B100).

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ²	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	100,0
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx	mg/kg	10,0
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monocilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20

Continuação **Tabela 2**. Especificações da ANP para o Biodiesel.

Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

Fonte: (ANP, 2015c)

As propriedades do biodiesel podem ser agrupadas convenientemente em propriedades físicas, químicas e térmicas. Algumas propriedades físicas incluem viscosidade, densidade, fluidez e temperatura de ebulição. As propriedades químicas contemplam a estrutura química, acidez, umidade e teor de enxofre. As propriedades térmicas são temperatura de destilação, degradação térmica, carbono residual, calor específico, condutividade térmica, etc. (SUBRAMANIAM et al., 2013).

2.3. Emissão de poluentes na queima de combustíveis em motores de combustão interna

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) é um órgão do governo americano, responsável pelo estudo e estabelecimento de normas para proteção do meio ambiente utilizada como referência para legislações vigentes em alguns países. A agência define os critérios de poluentes do ar, que são: o ozônio (O₃), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂) e chumbo. O ozônio (O₃), diferentemente dos demais poluentes é formado na atmosfera através da reação fotoquímica entre os NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV) na presença da luz solar (USEPA, 2015).

Dentre as fontes de poluentes emitidos para a atmosfera pode-se destacar, como principal, os motores de combustão interna (MCI) dos veículos.

O combustível injetado no cilindro dos motores desses veículos, muitas vezes, não encontra a quantidade de ar necessária para sua queima total e isso acarreta na emissão de poluentes nocivos ao ambiente. Os poluentes primários emitidos diretamente pelos gases de escape automotivos são CO, NO_x, SO_x, álcoois, hidrocarbonetos (HC), HPA e MP. A interação desses poluentes com outros e a radiação solar pode gerar poluentes secundários (O₃, H₂SO₄, HNO₃, compostos orgânicos diversos, nitratos de peroxiacetila – PAN, entre outros). Este último pode ser mais nocivo para o ambiente do que os poluentes primários (GUARIEIRO et al., 2013).

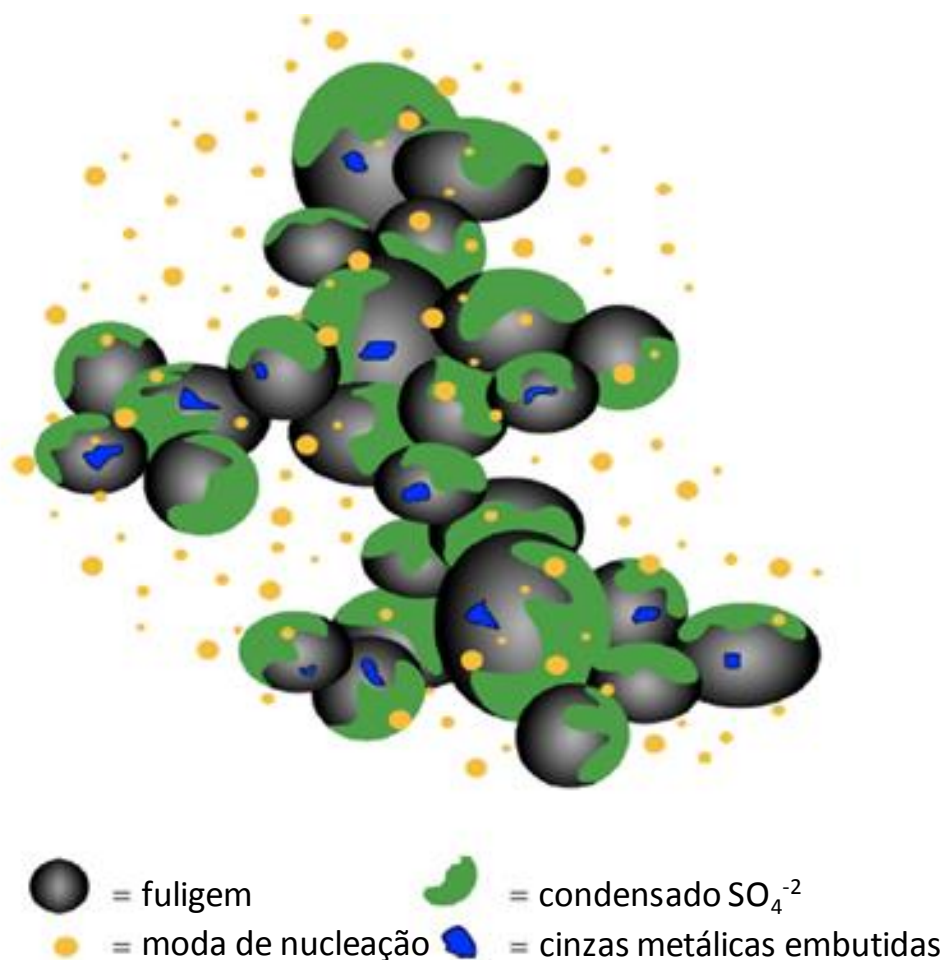
O MP emitido na atmosfera por motores MCI pode induzir efeitos adversos na saúde humana e no ambiente. Portanto, há um grande interesse no estudo do MP oriundo da queima do diesel com o intuito de estabelecer os principais componentes químicos responsáveis pela toxicidade.

2.3.1. Emissão de MP

A emissão de poluentes gerada pela queima de combustíveis em MCI, especialmente o diesel, é bastante complexa. No caso específico das emissões de MP compõe-se uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, e varia em tamanho, podendo se apresentar nos estados sólido ou líquido. A concepção do MP oriundo do diesel está ilustrada na Figura 3, sendo constituída por dois tipos de partículas:

- a) Aglomerados do tipo fractal de partículas primárias de 15 a 30 nm, constituídos por carbono e vestígios de cinzas metálicas e revestidos de compostos orgânicos pesados condensados ou absorvidos pelas fuligens e íon sulfato.
- b) Partículas de nucleação compostas de hidrocarbonetos condensados e íon sulfato.

Figura 3. Representação da concepção de MP oriundo da queima do diesel.



Fonte: Adaptado (MARICQ, 2007)

Essas partículas ainda apresentam tamanhos variados, diferenciadas propriedades físico-químicas e graus de toxicidade (MARICQ, 2007; SANDERSON; DELGADO-SABORIT; HARRISON, 2014; VU; DELGADO-SABORIT; HARRISON, 2015).

O material particulado pode ser dividido conforme tamanho das partículas. Entretanto, é fundamental que se defina o diâmetro aerodinâmico (D_p) como sendo o diâmetro de uma esfera com unidade de densidade igual a 1 g cm^{-3} . Este diâmetro efetivo é particularmente importante, pois ele determina

o tempo de residência no ar e também reflete a variação setorial do sistema respiratório no qual as partículas de diferentes diâmetros serão depositadas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1999).

As partículas podem ser classificadas em grossas, finas e ultrafinas ou nanométricas. As partículas com d_p maior do que $2,5 \mu\text{m}$ são denominadas partículas grossas; aquelas com o d_p menor do que $2,5 \mu\text{m}$ são denominadas de partículas finas; e partículas com o d_p menores do que 100 nm , são denominadas de nanopartículas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1999).

Sabino et al. 2015, classificaram o material particulado com base na nocividade e o tamanho, denominado como diâmetro aerodinâmico:

- Partículas totais em suspensão (PTS): possuem diâmetro aerodinâmico menor do que $50 \mu\text{m}$;
- Partículas inaláveis (MP_{10}): apresentam diâmetro aerodinâmico menor do que $10 \mu\text{m}$;
- Partículas respiráveis ($\text{MP}_{2,5}$): com diâmetro aerodinâmico menor do que $2,5 \mu\text{m}$;
- Partículas finas ($\text{MP}_{1,0}$): partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que $1 \mu\text{m}$;
- Partículas ultrafinas: diâmetro aerodinâmico menor do que $0,1 \mu\text{m}$.

As partículas emitidas pela exaustão de motores a diesel são partículas atmosféricas constituídas principalmente de grandes aglomerados de carbono, compostos de enxofre e compostos orgânicos voláteis (COVs). A pequena fração do diesel evaporado e atomizado no processo de combustão encontra-se adsorvida na superfície dos núcleos de carbono, condensada na superfície das partículas, e constituída geralmente por HPA, quinonas, compostos orgânicos, etc. Dentre as substâncias encontradas que podem aumentar a toxicidade do MP destacam-se aldeídos, cetonas, benzeno, dioxinas, HPA, HPA alquilados (Alquil-HPA) e seus derivados nitrados (nitro-HPA) e oxigenados (quinonas) (GUARIEIRO, 2011; CASAL; ARBILLA; CORREA, 2014).

2.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados

Os HPA e seus derivados como os nitro-HPA e quinonas, pertencem a uma classe de substâncias orgânicas que possuem em sua estrutura dois ou mais anéis benzênicos condensados. Os HPA e seus derivados são caracterizados pela baixa solubilidade em água, alto coeficiente de participação octanol/água e elevada hidrofobicidade natural (MEADOR, et al., 1995; RAVINDRA; MITTAL; VAN GRIEKEN, 2001).

HPA e quinonas (HPA oxigenados) associados à fase gasosa e particulada podem ser liberados para a atmosfera através de processos de combustão incompleta de diesel (LAYSHOCK; WILSON; ANDERSON, 2010).

Em 1994, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou os HPA como poluentes B-2, que significa prováveis agentes carcinogênicos humano, sendo o benzo[a]pireno a espécie indicadora de contaminação. O aumento da massa molecular desses compostos aumenta a carcinogenicidade e diminui a toxicidade aguda (EPA, 1994).

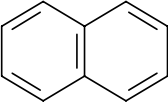
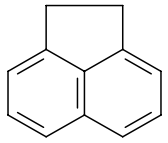
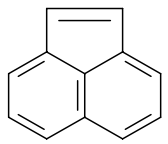
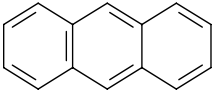
A Tabela 3 apresenta a lista dos 16 HPA prioritários classificados pela EPA, conhecidos como: Naftaleno (NAPH), Acenaftileno (ACY), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLUO), Antraceno (ANT), Fenantreno (PHEN), Fluoranteno (FLT), Pireno (PYR), Criseno (CHRY), Benzo[a]Antraceno (B(a)ANT), Benzo[b]Fluoranteno (B(b)FLT), Benzo[k]Fluoranteno (B(k)FLT), Benzo[a]pireno (B(a)PYR), Benzo[g,h,i]Perileno (B(ghi)PER), Indeno[1,2,3-cd]Pireno (InPYR) e Dibenzo[a,h]Antraceno (DB(ah)ANT).

As emissões de HPA leves são geralmente originadas por pirólise da combustão incompleta do combustível. Os HPA de alto massa molecular podem ser formados por pirossíntese de compostos aromáticos de baixo massa molecular para HPA maiores e a contribuição do óleo lubrificante do motor (KARAVALAKIS; STOURNAS; BAKEAS, 2009).

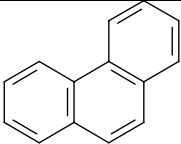
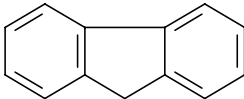
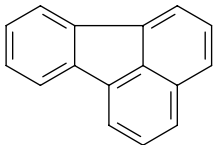
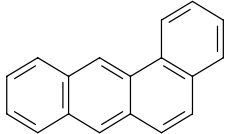
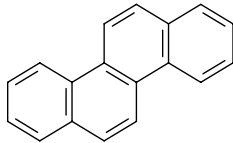
A combustão do diesel pode emitir nitro-HPA ou sua formação ocorre a partir de seus HPA precursores através de reações eletrofílicas de nitração na presença de NO_2 , $\bullet\text{OH}$ ou NO_3 ($\text{NO}_2 + \text{O}_3\bullet$ formando $\text{NO}_3\bullet + \text{O}_2$). Eles são conhecidos como: 2-nitronaftaleno (2N-NAPH), 2-nitrofluoreno (2N-FLUO), 9-nitroantraceno (9N-ANT), 2-nitrofenantreno (2N-PHEN), 2-nitrofluoranteno (2N-FLT), 1-nitropireno (1N-PYR), 2-nitropireno (2N-PYR), 7-nitrobenzo[a]antraceno (7N-B(a)ANT), 6-nitro benzo[a]pireno (6N-B(a)PYR) (ZIELINSKA; SAMY, 2006; CARRARA; WOLF; NIESSNER, 2010).

Outro derivado dos HPA proveniente da combustão de diesel presente no escape de veículos são os principais contribuintes de formação de quinonas como a 1,4-benzoquinonas (1,4-BQ), 1,2-naftoquinonas (1,2-NQ), 1,4-naftoquinonas (1,4-NQ), 9,10-fenantraquinonas (9,10-PQ) e 9,10-antraquinonas (9,10-AQ). A formação destas quinonas ocorre através de reações com espécies oxidantes atmosféricas como o ozônio, radicais hidroxila e nitrato, assim como fotoreações induzidas por energia na região do ultravioleta (UV) (VIONE et al., 2006; PORTET-KOLTALO; MACHOUR, 2013).

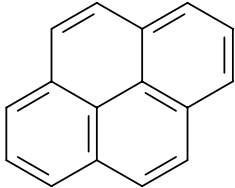
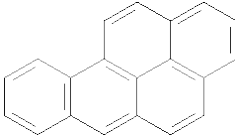
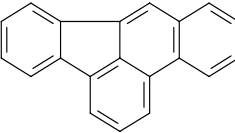
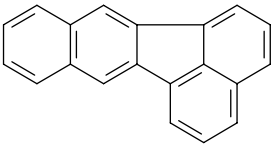
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários, segundo USEPA.

Compostos	Silgla	Número de anéis	Massa molar (g/mol)	Solubilidade (mg/L)	Pressão de vapor (mmHg)	Estrutura Molecular
Naftaleno	NAPH	2	128,17	31	$8,89 \times 10^{-2}$	
Acenaftileno	ACY	3	154,21	3,8	$3,75 \times 10^{-3}$	
Acenafteno	ACE	3	152,20	16,1	$2,90 \times 10^{-2}$	
Antraceno	ANT	3	178,23	0,045	$2,55 \times 10^{-5}$	

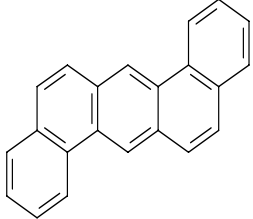
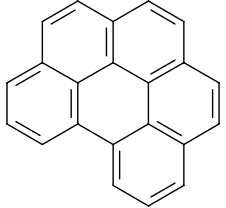
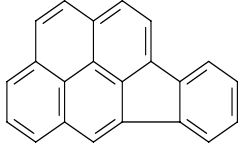
Continuação **Tabela 3**. Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários segundo USEPA

Fenantreno	PHEN	3	178,23	1,1	$6,80 \times 10^{-4}$	
Fluoreno	FLUO	3	166,22	1,9	$3,24 \times 10^{-3}$	
Fluoranteno	FLT	4	202,26	0,26	$9,22 \times 10^{-6}$	
Benzo[a]antraceno	B(a)ANT	4	228,29	0,011	$1,54 \times 10^{-7}$	
Criseno	CHRYS	4	228,29	0,0015	$7,80 \times 10^{-9}$	

Continuação **Tabela 3.** Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários segundo US EPA

Pireno	PYR	4	202,26	0,132	$4,25 \times 10^{-6}$	
Benzo[a]pireno	B(a)PYR	5	252,32	0,0038	$4,89 \times 10^{-9}$	
Benzo[b]fluoranteno	B(b)FLT	5	252,32	0,0015	$8,06 \times 10^{-8}$	
Benzo[k]fluoranteno	B(k)FLT	5	252,32	0,0008	$9,59 \times 10^{-11}$	

Continuação **Tabela 3.** Propriedades físico-químicas dos 16 HPA prioritários segundo US EPA

Dibenzo[a,h]antraceno	DB(ah)ANT	6	278,35	0,0005	$2,10 \times 10^{-11}$	
Benzo[g,h,i]perileno	B(ghi)PER	6	276,34	0,00026	$1,00 \times 10^{-10}$	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InPYR	6	276,34	0,062	$1,40 \times 10^{-10}$	

Fonte: Adaptado de BOJES; POPE, 2007.

Os compostos HPA, nitro-HPA e quinonas produzidos por fontes automotivas são influenciados pelo tipo e idade do motor, tipo de combustível e a partida a frio. Em geral, o perfil de concentração e a proporção desses compostos podem ser utilizados para determinar a contribuição das diferentes fontes (MARR et al., 1999).

Recentemente, alguns estudos foram realizados para avaliar as concentrações de HPA contidos no MP emitido na queima de misturas combustíveis, conforme Tabela 4.

Tabela 4. Estudos realizados para avaliação de HPA emitidos na queima de misturas combustíveis.

Combustíveis	Total de analitos	Compostos Majoritários	Faixa de concentração encontrada	Referência
diesel, B100 e B20	16	NAPH e PHEN	10,7 a 77,0 $\mu\text{g}/\text{kW h}$	HE et al., 2010
diesel e B15	16	PYR, NAPH e BAA	0,52 a 34,8 pg std m^{-3}	ROJAS; MILQUEZ; SARMIENTO, 2011
diesel, B1, B3, B5, B10 e B20	21	HPA de baixo peso molecular (NAPH, ACY, ACE, FLUO, PHEN e ANT)	64,0 a 0,27 mg m^{-3}	TSAI et al., 2014
B100, B50, B25 e B4	12	B(ghi)PER, B(b)FLT, B(a)ANT, CHRYS e PYR	0,63 a 47,9 ng kg^{-1}	GUARIEIRO et al., 2014b
diesel e B5	16	PHEN e PYR	máximo de 0,96 $\mu\text{g m}^{-3}$	DE SOUZA; CORREA, 2015
diesel, B100, e biodiesel com 10%, 20% e 40% de n-butanol em volume	7	NAPH, PHEN	0,036 a 1,932 $\mu\text{g m}^{-3}$	YILMAZ; DAVIS, 2016

Legenda: naftaleno (NAPH), fenantreno (PHEN), benzo(ghi)pirileno [B(ghi)PER], benzo(k)fluoranteno [(b)FLT], benzo(a)antraceno [B(a)ANT], criseno (CHRYS), pireno (PYR), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (FLUO), fenantreno (PHEN) e antraceno (ANT).

Os compostos majoritários apresentados na Tabela 4 podem ser relacionados aos estudos de Miguel et al. (1998). Nesse estudo, foi constatado que caminhões com motor ciclo diesel diesel são as principais fontes de HPA com menor massa molecular. Adicionalmente, Marr et al. (1999) encontraram contribuições significativas de HPA de 2 e 3 anéis benzênicos, como naftaleno e o fluoranteno oriundos de motores a diesel.

Harrison et al. (1996) relataram e associaram a combustão do óleo diesel a concentrações elevadas de HPA mais voláteis (120 ng/m^3), como fluoreno, fluoranteno e pireno, em conjunto com níveis moderados de compostos com maior massa molecular (19 ng/m^3), como benzo[b]fluoranteno e indeno [1,2,3-cd]pireno.

O estudo realizado Santos et al. (2016) na estação da Lapa em Salvador-BA indicou elevadas concentrações de HPA associadas ao MP com destaque para o criseno que variou entre $0,02$ e $11,1 \text{ ng/m}^3$, justificado pelo aumento significativo da quantidade de ônibus nos últimos 5 anos e conseqüentemente um acréscimo no tráfego e emissões diesel na estação da Lapa.

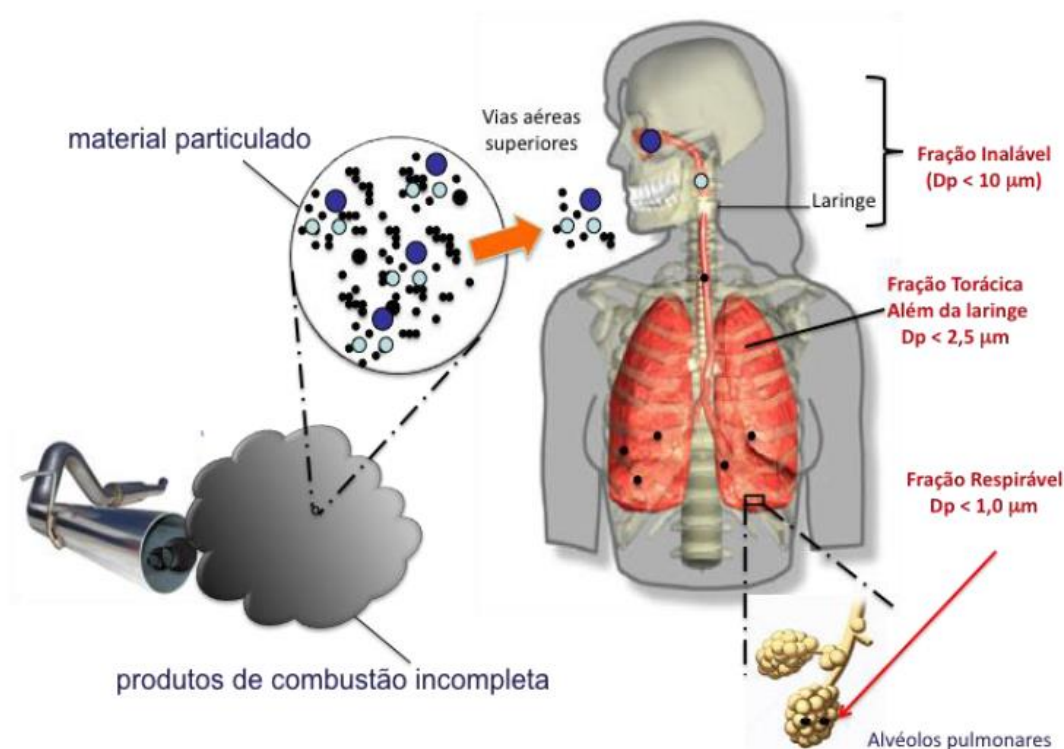
2.3.3. Efeitos à saúde causados pelo MP atmosférico

Estudos epidemiológicos associaram a exposição às partículas à incidência de mortes prematuras, asma crônica e aumento de internações hospitalares de crianças e pessoas idosas, além de relatos da associação de mortalidade por câncer de pulmão (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; VINIKOOR-IMLER; DAVIS; LUBEN, 2011).

A Figura 4 representa as áreas de depósitos onde as partículas podem se instalar nas diferentes regiões do sistema respiratório. As partículas inaláveis grossas (fração inalável) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio (dp) entre $2,5$ e $10 \mu\text{m}$ ($MP_{2,5}$ e MP_{10}), as partículas finas ou respiráveis (fração torácica) são as inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ ($MP_{2,5}$) e as

partículas com d_p inferior a $1,0 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{1,0}$) podem alcançar os alvéolos pulmonares (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Figura 4. Representação das áreas de depósito do material particulado proveniente de processos de combustão incompleta.



Fonte: (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011)

Veículos a diesel, em áreas urbanas, são importantes fontes de emissão de partículas (ultrafinas e finas) que pertencem à fração respirável. A formação e crescimento de partículas ultrafinas e nanopartículas (diâmetro aerodinâmico $< 0,01 \mu\text{m}$) envolve diversos processos como: condensação de partículas primárias, coagulação, agregação de partículas, conversão química de gases e nucleação homogênea (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

2.3.4. Amostragem e caracterização de MP oriundo da exaustão veicular

Visando se aproximar o máximo possível das condições reais de um veículo em movimento, o uso de um banco de testes (dinamômetros) para ensaios de emissões veiculares é de suma importância para a caracterização de seus poluentes. Os dinamômetros podem proporcionar condições não só para a avaliação do perfil de emissão de poluentes oriundos da combustão incompleta, como também a medição do desempenho de motores (torque, potência e consumo) e o desgaste de seus componentes para testes de durabilidade e desenvolvimento de novas tecnologias (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

A exaustão veicular oriunda do escape do motor é composta principalmente por nitrogênio, oxigênio, vapor de água e CO₂, com constituintes menores de CO, HC, NO_x e MP. Os protocolos de mensuração (CHEN, 2012) especificam que as medições devem ser realizadas através de um túnel de diluição devido à alta temperatura do escape do motor que pode variar de 150 a 300 °C e condensação da água a medida que esfria. Além disso, é necessário promover a diluição do MP para simular condições reais de maturação (MARICQ, 2007).

No processo de coleta, uma mangueira aquecida transfere os poluentes do tubo de escape para o túnel de diluição. O ar de diluição é filtrado com temperatura e umidade controlada e o escape do veículo entra, de forma coaxial, para promover uma mistura turbulenta evitando a formação de depósitos ou caminhos preferenciais. A taxa de diluição para uma amostragem a volume constante é de aproximadamente 20:1 (20 vezes a diluição para 1 de escape). Outro fator que deve ser considerado é a garantia da mistura completa de ar de exaustão e diluição (MARICQ, 2007).

As medições de massa de MP convencionais são feitas simplesmente passando um fluxo constante de escape diluído através de um filtro. A massa do filtro no final do ensaio é registrada, sendo a proporcionalidade da amostragem assegurada por diluição de amostragem a volume constante. A

abordagem padrão para estudar a composição deste material é feita por análise química (MARICQ, 2007).

A Tabela 5 apresenta as diferentes formas de amostragens de poluentes do motor e métodos de análises químicas para sua caracterização.

Tabela 5. Amostragem de poluentes e métodos de análises químicas.

Espécies	Meio de amostragem	Método de análise
Massa total de MP (MP ₁₀ e MP _{2,5})	Filtro de Teflon ou fibra de vidro impregnado com Teflon	Gravimetria
Fração orgânica solúvel	Filtro de Teflon ou Teflon com fibra de vidro impregnado	Redução após extração com diclorometano e secagem
CO/CE	Filtro de Quartzo	TOR
Metais e Elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd	Filtro de Teflon	ICP-MS e Fluorescência de raios X
Ácidos e íons inorgânicos NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , HNO ₂ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	Filtro de Teflon ou Quartzo	Extração e Cromatografia de íons
Compostos orgânicos Semivoláteis (COS), HPA e Nitro-HPA	Filtro de Teflon ou fibra de vidro impregnado com Teflon	HPLC GC-MS
Compostos orgânicos polares	Filtro de Teflon ou Teflon com fibra de vidro impregnado	Extração e GC-MS
Dioxano / Furanos	Zeolita ou Teflon com fibra de vidro impregnado	Extração e GC-MS
COV	Fitros e bags	GC-MS ou GC-FID
Compostos Carbonílicos	Borbulhadores com 2,4-dinitrofenilhidrazina	HPLC
Álcoois	Borbulhadores com água	GC-MS ou GC-FID

Fonte: Adaptado de MARICQ, 2007

Para a determinação dos HPA e seus derivados em MP são utilizados métodos de análises que envolvem amostragem e procedimentos de extração complexos (PANDEY; KIM; BROWN, 2011; SZULEJKO; KIM; BROWN, 2014).

A cromatografia líquida (LC) e cromatografia a gás (CG) são técnicas comumente utilizadas para determinação de HPA, nitro-HPA e quinonas. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a espectrometria de massas (MS) empregando detectores de fluorescência (FLD), com absorção molecular no ultravioleta (UV), com arranjo de diodos (DAD), têm sido as técnicas de separação e quantificação mais utilizadas (GODOI et al., 2004; KARTHIKEYAN; BALASUBRAMANIAN, 2006; LIU et al., 2007; HO et al., 2009).

A preferência por CG sobre outros sistemas de separação (por exemplo, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tem sido destacada por fatores tais como seletividade, resolução e sensibilidade. O detector mais utilizado para determinação de HPA ou nitro-HPA após a sua separação cromatográfica é o espectrômetro de massas (MS), que apresenta ser mais sensível e fornecer informações para a identificação, em relação ao detector de ionização de chama (FID). As técnicas de CG-MS e também LC-MS, são consideradas como técnicas instrumentais analíticas ideais para determinação de quinonas em amostras ambientais, devido à sua sensibilidade, especificidade e melhor resolução comparadas as outras técnicas analíticas (ROJAS; MILQUEZ; SARMIENTO, 2011; PANDEY; KIM; BROWN, 2011; KISHIKAWA; KURODA, 2014).

A técnica mais utilizada para extração de HPA e derivados no material particulado ou fase gasosa é a extração com solventes ou misturas de solventes. O emprego da extração Soxhlet e extração ultrassônica (USE) utilizando solventes como diclorometano ou misturas de diclorometano com tolueno, acetonitrila, metanol ou acetona (entre outros) são comumente utilizados para extrair HPA e derivados em MP (MP₁₀ e MP_{2,5}), partículas totais em suspensão (PTS) e fase gasosa (HARRAD et al., 2003; PANDEY; KIM; BROWN, 2011; DE SOUZA; CORREIA, 2015;). A extração ultrassônica em

comparação com a extração Soxhlet convencional oferece a vantagem devido a redução do volume de solvente e considerável redução do tempo de extração, variando entre 15 minutos a 1,5 horas. Entretanto, a seleção do solvente pode ser crucial para a extração de todos as substancias orgânicos (WALGRAEVE et al., 2010).

2.5. Uso de misturas combustíveis em motores Diesel

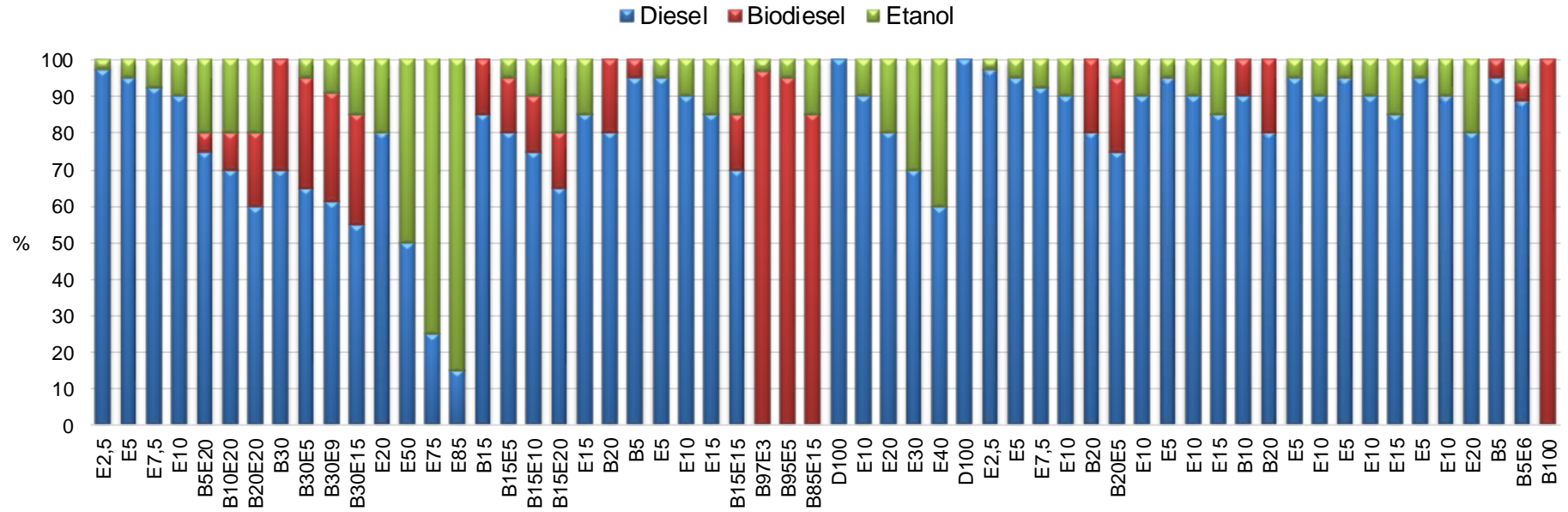
Diversos trabalhos (PARK; CHA; LEE, 2012; GUARIEIRO et al., 2014a; TUTAK, 2014; YILMAZ et al., 2014) têm sido realizados com misturas contendo diesel, biodiesel e etanol para uso em motor ciclo diesel com objetivo de avaliar: desempenho (performance e consumo) e emissões de poluentes (MP, compostos orgânicos voláteis, metais entre outros). O teor mínimo e máximo de etanol utilizado nessas misturas é de 2,5% e 90%, respectivamente. Na Figura 5 são mostradas as concentrações de misturas combustíveis (diesel, biodiesel e etanol) estudadas em diversos trabalhos utilizando motor ciclo diesel.

É importante destacar que o biodiesel pode ser usado puro ou adicionado ao óleo diesel para uso em motores ciclo diesel, sem que este necessite de qualquer modificação mecânica. Já o etanol é comumente utilizado em motores ciclo Otto. Contudo, alguns estudos (GUARIEIRO et al., 2008; PUTRASARIA; NURA; MUHARAMA, 2013; PRAPTIJANTO et al., 2015) mostraram que este pode ser também adicionado em pequenas proporções (2,5% a 10%) no óleo diesel para ser utilizado em motores ciclo diesel. Porém, existem problemas de miscibilidade da mistura combustível quando é adicionado etanol ao óleo diesel.

O efeito da concentração de etanol na estabilidade de fases em misturas tanto binárias e ternárias foi estudada por alguns pesquisadores utilizando etanol anidro (99,5%) e etanol hidratado (95%) à temperatura ambiente (25 °C). A mistura binária (95% de diesel e 10% de etanol) com etanol hidratado (95%) foi imiscível, uma vez que o etanol hidratado mantém 5% de água. Esse fato

pode ser explicado pela elevada polaridade da água que intensifica a parte polar da molécula de etanol. Por conseguinte, o óleo diesel, que é uma mistura de substâncias não polares, não é miscível em etanol hidratado. A adição de co-solventes (biodiesel e óleo vegetal natural) não melhora a intersolubilidade, devido ao fato do teor de água em etanol ter um efeito maior do que o biodiesel ou óleo vegetal na mistura (GUARIEIRO et al., 2008; GUARIEIRO et al., 2009).

Figura 5. Utilização de misturas combustíveis (diesel, biodiesel e etanol) em motor ciclo diesel.



Estudos (GUARIEIRO et al., 2009; TORRES-JIMENEZ et al., 2009; LAPUERTA et al., 2010) apontaram que a adição de etanol anidro e/ou biodiesel ao diesel aumentaram o atraso da ignição, aumentaram a taxa de combustão, aumentaram a eficiência térmica e reduziram a fumaça da exaustão. A solubilidade do etanol e/ou biodiesel no diesel é afetada principalmente pela composição de hidrocarbonetos do diesel, temperatura e teor de água da mistura. O funcionamento do motor diesel necessita de um número de propriedades essenciais e a adição de etanol no combustível diesel, certamente afeta essas propriedades, tais como a estabilidade do combustível, a viscosidade, a lubrificidade, a potência e o número de cetano.

2.5.1. Prospecção para estudos de misturas combustíveis contendo diesel/biodiesel/etanol para motor Diesel

Na Tabela 6 são apresentados diversos estudos que foram publicados com propostas de misturas combustíveis utilizados em motor diesel, possibilitando a prospecção de novas pesquisas. Tais pesquisas podem contribuir para ações governamentais, competitividade da indústria automotiva, avanços dos centros de pesquisas e indústria de produção de combustíveis. Nestes estudos, diferentes teores de misturas combustíveis foram avaliados.

Tabela 6. Composição de misturas combustíveis contendo diesel, biodiesel e etanol utilizadas em motor ciclo diesel.

Diesel (%)	Biodiesel (%)	Etanol (%)	Referência
97,5	-	2,5	PUTRASARIA; NURA; MUHARAMA, 2013
95	-	5	
92,5	-	7,5	
90	-	10	
75	5	20	PARK; CHA; LEE, 2012
70	10	20	
60	20	20	
70	30	-	FERREIRA et al., 2013
70	30	5	
70	30	9	
70	30	15	
80	-	20	TUTAK, 2014
50	-	50	
25	-	75	
10	-	90	
85	15	-	TSE; LEUNG; CHEUNG, 2015
80	15	5	
75	15	10	
65	15	20	
85	-	15	KIM; CHOI, 2010
85	-	15	
80	20	-	
95	5	-	
95	-	5	LABECKAS; SLAVINSKAS; MAŽEIKA, 2014
90	-	10	
85	-	15	
80	15	5	
-	97	3	YILMAZ et al., 2014
-	95	5	
-	85	15	
100	-	-	GNANAMOORTHY; DEVARADJANE, 2014
90	-	10	
80	-	20	
70	-	30	
60	-	40	

Continuação **Tabela 6.** Composição de misturas combustíveis contendo diesel, biodiesel e etanol utilizadas em motor ciclo diesel.

100	-	-	
97,5	-	2,5	PRAPTIJANTO et al., 2015
95	-	5	
92,5	-	7,5	
90	-	10	
80	20	-	HOW et al., 2014
75	20	5	
90	-	10	BALLESTEROS; GUILLÉN-FLORES; BARBA, 2015
95	-	5	
90	-	10	HANSDAH; MURUGAN; DAS, 2013
85	-	15	
90	10	-	
80	20	-	RAKOPOULOS; RAKOPOULOS; GIAKOUMIS, 2015
95	-	5	
90	-	10	
95	-	5	RAKOPOULOS et al., 2015
90	-	10	
85	-	15	
95	-	5	
90	-	10	MURCAK et al., 2013
80	-	20	
80	15	4*	SHAAFI; VELRAJ, 2015
95	5	-	GUARIEIRO et al., 2014a
89	5	6	
-	100	-	

* Adição de β -alumina

O teor de etanol utilizado nas misturas variou de 2,5 a 90%, enquanto que o teor de biodiesel variou de 5% a 100%. Putrasaria, Nura e Muharama (2013) constataram que o aumento do teor de etanol resultou no aumento da potência e pressão média do motor, diminuição do consumo específico de combustível e temperatura de exaustão e diminuição das emissões de CO, HC e fumaça. Já o estudo Tutak (2014) apresentou aumento das emissões de HC e CO, porém redução da emissão de fuligem com a utilização de 90% no teor de etanol.

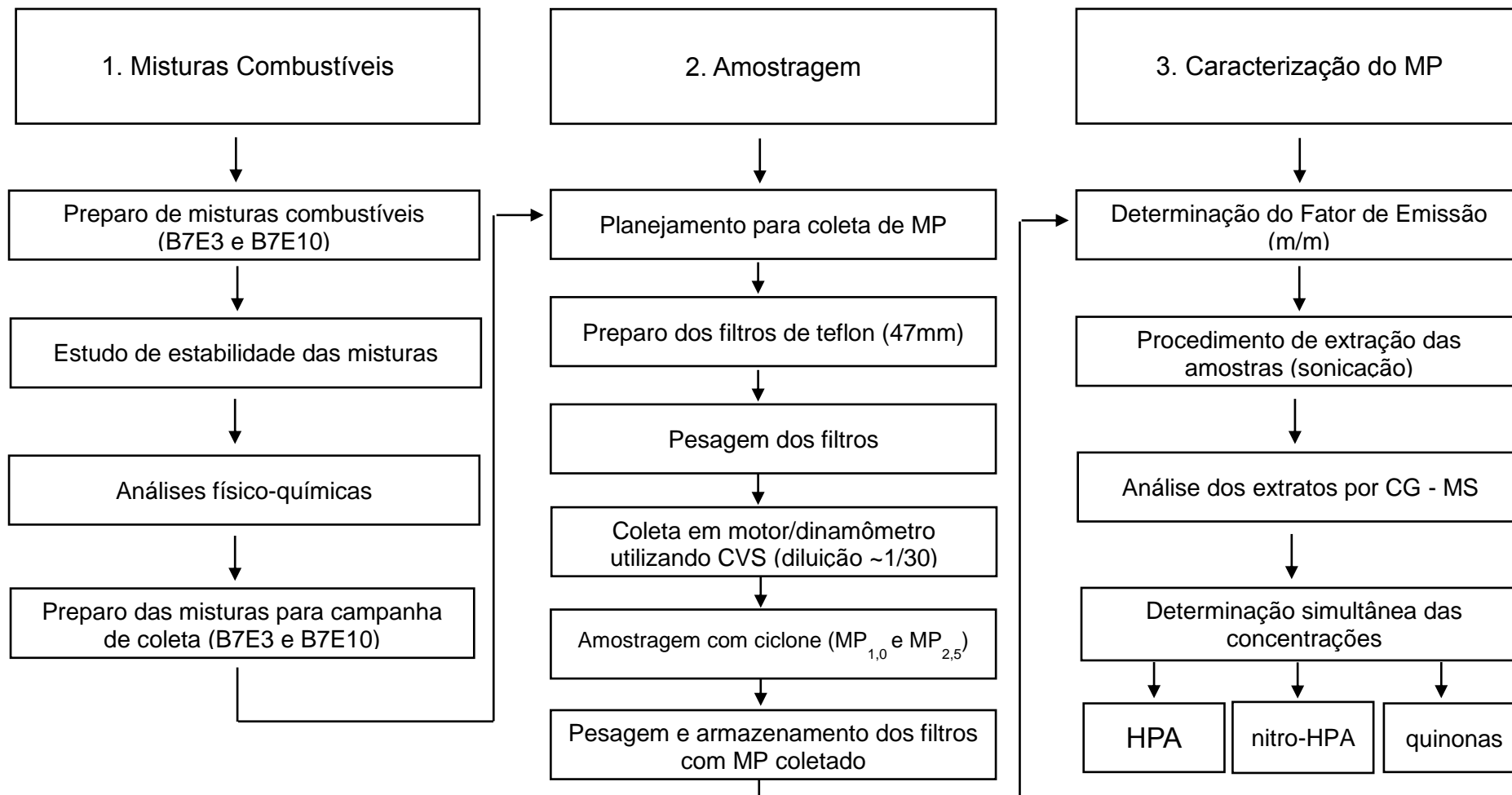
Praptijanto et al. (2015) investigaram os efeitos do aumento dos teores de etanol e verificaram redução do CO em carga total e da emissão de material particulado. Entretanto, Labeckas, Slavinskas, e Mazeika, (2014) observaram a redução das emissões de NOx e HC em misturas combustíveis ricas em oxigênio; porém a reação do CO e opacidade da fumaça depende da relação ar-combustível e rotação do motor.

Sendo assim, ainda são necessários muitos estudos que propõem a aplicação de etanol nas misturas diesel/biodiesel, principalmente, utilizando a adição de pequenas proporções de etanol, mantendo a concentração atual de biodiesel obrigatória no Brasil nos dias atuais (2015) que é de 7% (v/v) de biodiesel (B7).

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, para entendimento dos experimentos foi elaborando um fluxo metodológico constituído por 03 etapas distintas, denominadas: (1) preparo das misturas combustíveis, (2) amostragem e (3) análise dos materiais particulados coletados ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$). Na Figura 6 será apresentado o fluxo da metodologia utilizada para as três etapas.

Figura 6. Fluxo metodológico para o preparo das misturas, amostragem e análise do MP.



3.1. Misturas Combustíveis

3.1.1. Estabilidade e preparo das misturas

Foram preparadas duas misturas combustíveis com volume total de 200 mL usando os volumes proporcionais de diesel comercial (S10, B7), etanol anidro (99,9%) e biodiesel. As condições das misturas preparadas estão presentes na Tabela 7. Para o preparo das misturas foram definidas as quantidades de cada combustível com base na nomenclatura de misturas binárias, mantendo a mesma coerência observada para misturas ternárias. O modelo adotado foi $B\alpha E\gamma$, onde “B” significa mistura diesel/biodiesel, “E” o etanol e α e γ , representam a percentagem em volume, de biodiesel e etanol adicionado ao diesel respectivamente.

O biodiesel puro utilizado no preparo das misturas foi oriundo de óleo de fritura e adquirido através de doação pela Planta de Biodiesel instalada na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (UFBA). O etanol utilizado no preparo das misturas foi anidro com pureza de 99,9% (marca Emsure, Merck, Darmstadt, Alemanha). O diesel B7 (comercial) foi adquirido em postos comerciais de gasolina, na cidade de Salvador-BA.

Um importante fator foi levado em consideração no preparo das misturas, devido ao óleo diesel comercial brasileiro já conter 7% (v/v) de biodiesel em sua composição, conforme Medida Provisória nº 647 ratificada pela Lei nº 13.033, de setembro de 2014 (CIVIL, 2015). Sendo assim, esta premissa foi considerada nos cálculos dos teores de biodiesel puro e etanol adicionados durante o preparo das misturas de combustíveis.

As misturas foram preparadas em frascos de vidro (250 mL) com tampa para evitar a evaporação e absorção de água. Os frascos foram envolvidos com folha de alumínio para impedir a presença de luz nas amostras. Em seguida, foram deixadas em repouso à temperatura de aproximadamente 25 °C, sendo avaliada visualmente sua estabilidade quanto a separação de fases (miscibilidade) no período de 1, 2, 5, 7, 30, 60 e 90 dias.

Tabela 7. Misturas preparadas contendo diesel/biodiesel/etanol.

Sigla mistura	Teor de diesel (%)	Teor de biodiesel (%)	Teor de etanol (%)
B7E3	90	7	3
B7E10	83	7	10

3.1.2. Características físico-químicas

As características físico-químicas das misturas estudadas foram determinadas conforme resoluções da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Na Tabela 8 é apresentado o resumo das principais propriedades dos combustíveis estudados: diesel S10 (B7), biodiesel puro e etanol anidro (99,9%), conforme as Resoluções da ANP nº 50 de 2013 (ANP, 2015 a), ANP nº 45 de 2014 (ANP, 2015c) e ANP nº19 de 2015 (ANP, 2015b), respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra.

Tabela 8. Limites para as especificações dos combustíveis utilizados no preparo das misturas.

Características	Norma	Limites		
		S10^a	Biodiesel^b	Etanol^c
Massa específica a 20 °C (Kg/m ³)	ASTM D4052	815,0 a 850,0	850,0 a 900,0	791,5
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	ASTM D445	2,0 a 4,5	3,0 a 6,0	-
Teor de água, máx. (mg/kg)	ASTM D6304	-	-	200

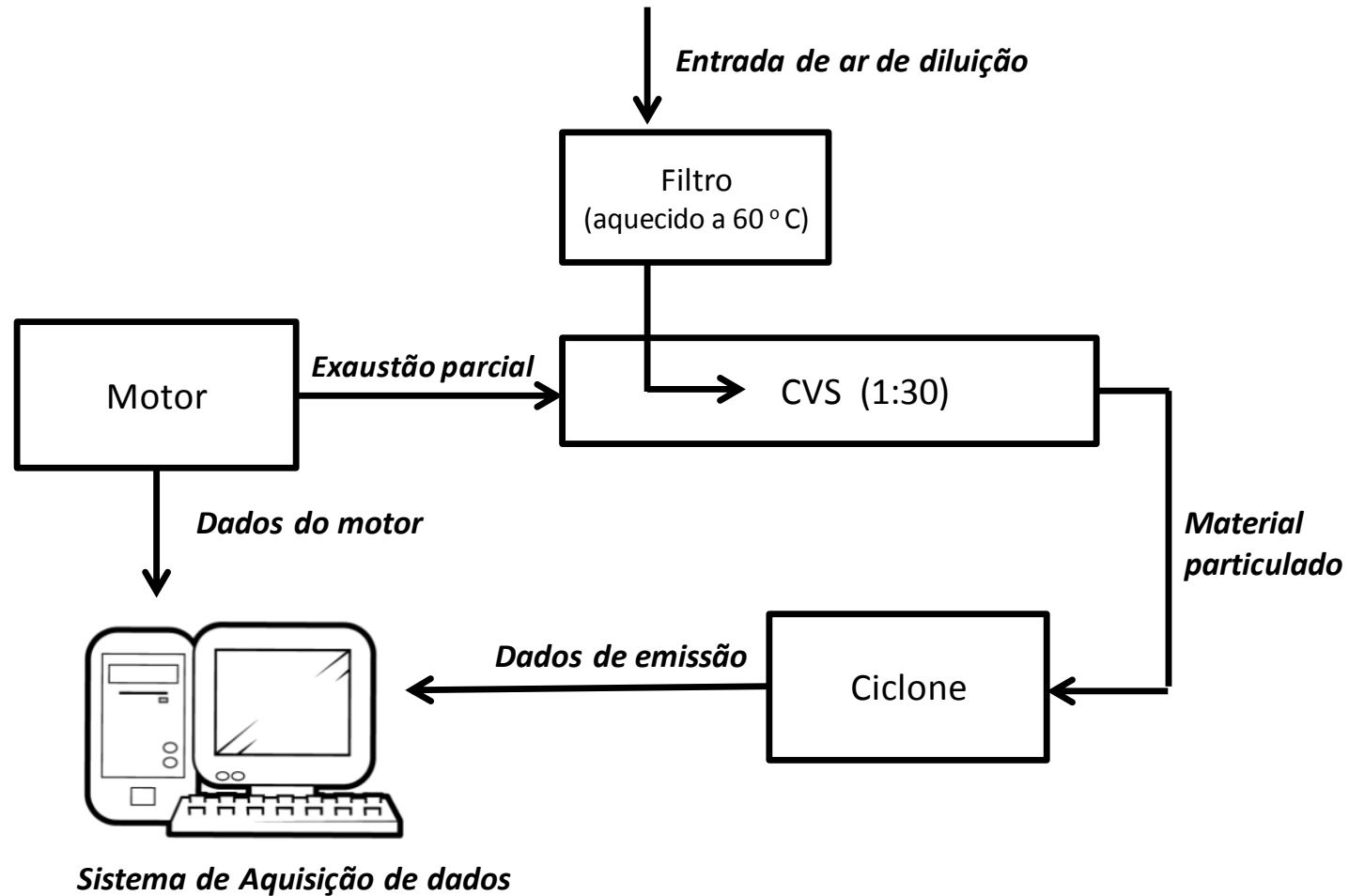
^aResolução ANP Nº 50 de 23/12/2013; ^bResolução ANP Nº 45 de 25/08/2014; ^cResolução ANP Nº 19 de 15/04/2015.

3.2. Amostragem

O planejamento para realização da amostragem consistiu na definição dos instrumentos de bancada para coleta de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$, razão de diluição, tempo e volume de amostragem.

A Figura 7 ilustra o diagrama de bancada de teste e a sequência utilizada nos ensaios.

Figura 7. Diagrama do ensaio em bancada usando um dinamômetro e coleta do MP gerado.



3.2.1 Coleta de amostras de MP

Para a amostragem do MP, os filtros de teflon com diâmetro de 47 mm e 1 μm de poro (MILIPORE, Irlanda) foram identificados e armazenados. Em seguida, ambientados em atmosfera com umidade e temperatura controlada durante 24 horas.

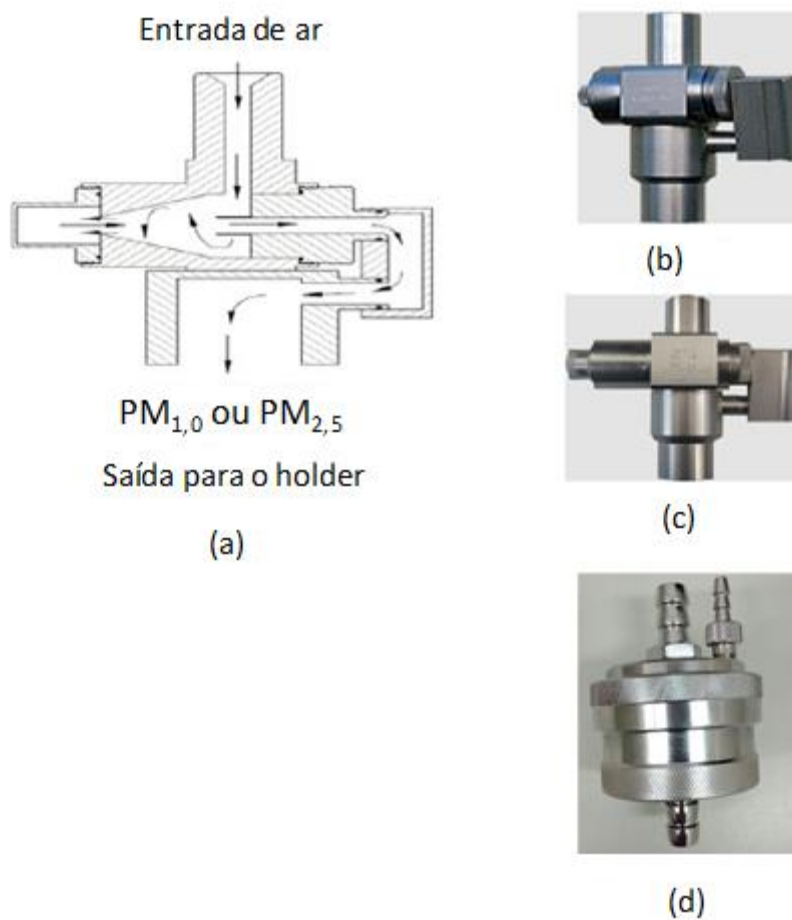
Antes e após cada amostragem, os filtros foram pesados utilizando uma microbalança analítica (Mettler Toledo, modelo AX26, sensibilidade de 1,00 μg), conforme protocolo do Anexo A. A temperatura ambiente variou de 23 °C e 27 °C. A umidade relativa do ar medida esteve entre 40% e 54%.

A coleta das amostras foi realizada no período de maio a junho de 2016, a temperatura ambiente. Durante a coleta, a temperatura ambiente variou de 27 °C a 28 °C e temperatura no interior do túnel de diluição variou entre 42 °C e 65 °C.

Foram utilizados amostradores do tipo ciclone para coleta do MP. Eles foram usados para coletar as frações de $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$, individualmente para cada ensaio e acoplados a um sistema de suporte para filtro (Holder Sartorius Stedim, modelo 16254). O volume total de ar amostrado foi de 0,240 m^3 e a razão de diluição variou entre 1:15 e 1:46. Na Figura 8 é apresentado um esquema para amostragem de $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$.

O amostrador foi disposto na saída do CVS *do inglês Constant Volume Sampling* (diluição a volume constante) e a sucção do ar de exaustão foi realizada com auxílio de uma bomba de vácuo e vazão de 8 L min^{-1} controlada por rotâmetro Dwyer (modelo Rate-master, capacidade para 10 L min^{-1}). As amostras foram coletadas em triplicada para cada mistura combustível (B7, B7E3 e B7E10) durante 30 min, tanto para $\text{MP}_{1,0}$ quanto $\text{MP}_{2,5}$.

Figura 8. Esquema para amostragem das partículas: (a) caminho de fluxo do material particulado em um amostrador do tipo ciclone para corte $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ (BGI, 2016a); (b) amostrador ciclone com corte para $MP_{1,0}$; (c) amostrador ciclone com corte para $MP_{2,5}$ (BGI, 2016a, 2016b) e (d) porta filtro (SARTORIUS, 2015).



3.2.2. Motor, dinamômetro e sistema de diluição da exaustão

O sistema utilizado para amostragem foi um motor turbo-comprimido (Figura 9), de injeção direta de combustível, para aplicações de geração de energia (motor gerador estacionário) MWM, modelo MS 3.9T. As características do motor utilizado estão descritas na Tabela 9.

Figura 9. Bancada dinanométrica instalada no Laboratório de motores do SENAI CIMATEC.

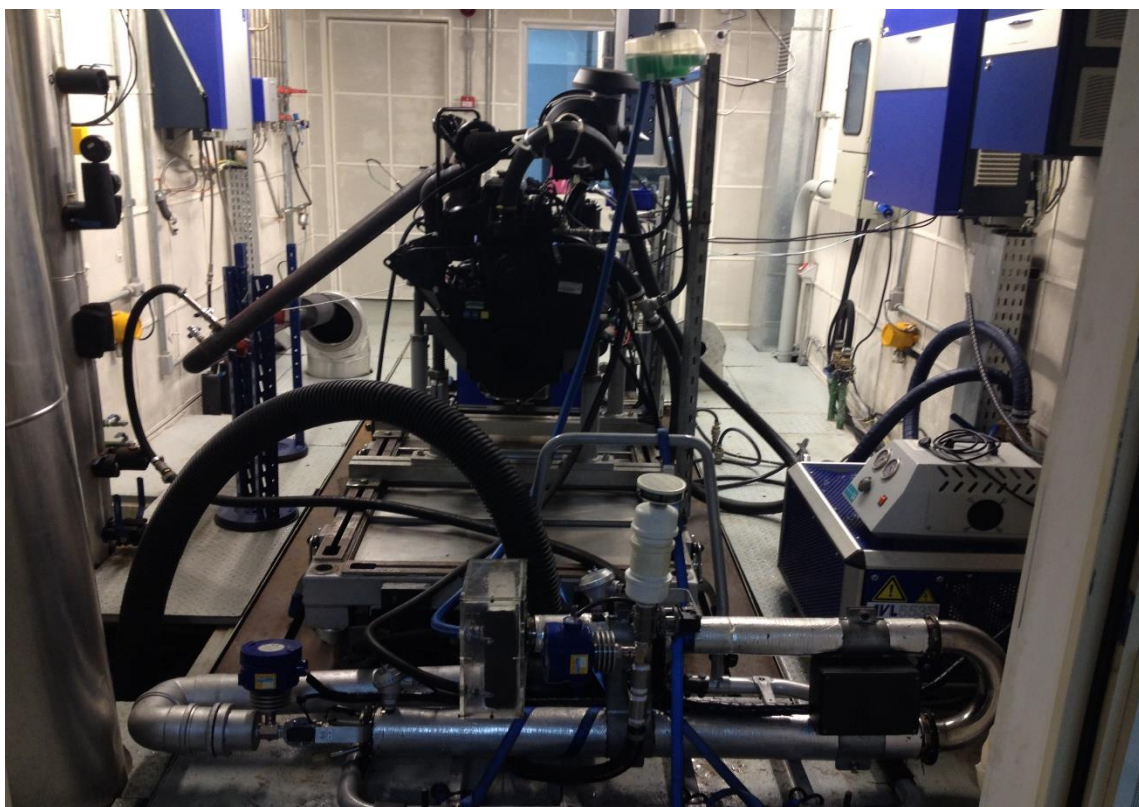


Tabela 9. Características do motor diesel utilizado.

Característica	Motor
Potência (Stand-by - 1500RPM - cv/kW/kVA)	80/59/66
Cilindrada Total (L)	3,87
Número de Cilindros	4, em linha
Sistema de Combustão	4 tempos, Injeção Direta
Ciclo	Turbo alimentado
Taxa de Compressão	15:1
Arrefecimento	Líquido
Temperatura de Operação (° C)	77/95

O motor foi acoplado através de um eixo tipo cardã a um dinamômetro de bancada Foucault AVL DP 240, conforme especificações descritas na Tabela 10. O Sistema AVL Puma Open foi usado para gestão automática do dinamômetro, o qual permitiu, por meio de seus sensores, o monitoramento de variáveis como temperatura ambiente, umidade do ar, temperatura e pressão dos fluidos do processo, assim como o consumo de combustível.

Tabela 10. Características do dinamômetro utilizado.

Característica	Dinamômetro
Categoria do produto	Dinamômetro passivo
Medição de torque	Célula de carga
Potência (kW)	20 – 500
Torque (Nm)	25 – 2.000
Velocidade (rpm)	8.000 – 17.000

Para todos os testes e coletas de amostras utilizou-se um túnel de diluição (CVS – *do inglês Constant Volume Sampling*) acoplado ao dinamômetro. Este trabalha a volume constante, coletando produtos de combustão incompleta (PCI), incluindo compostos de fase gasosa e particulada, contido na exaustão do motor e possibilita uma amostragem com menor perda de compostos da exaustão por impactação, principalmente, a perda da fase particulada.

3.2.3. Condições operacionais para coleta do MP

Os ensaios foram realizados para três diferentes misturas combustíveis denominadas B7, B7E3 e B7E10. Vale ressaltar, que para cada ensaio realizado foram preparadas 50 L de combustível e feita a drenagem e substituição do óleo lubrificante do cárter.

Inicialmente, o motor foi alimentado com óleo lubrificante para motor, conforme recomendações do fabricante e abastecido com o combustível do ensaio. Em seguida, acionou-se o motor que trabalhou por cerca de 30 min para que o mesmo atingisse a temperatura de operação de 80 °C. As condições de trabalho foram fixadas em 1500 rpm, 185 N.m de torque, 1/30 para fator de diluição e vazão de 8 L min⁻¹ para amostragem do MP. Para cada combustível ensaiado (B7, B7E3 e B7E10) foram coletados separadamente durante 30 minutos as amostras de MP_{1,0} e MP_{2,5}, totalizando um volume de 0,240 m³ de amostra. Cada procedimento foi realizado em triplicata.

3.3. Caracterização do MP

3.3.1. Fator de emissão

Os fatores de emissão (FE) são valores representativos, geralmente, utilizados para suportar decisões de gestão da qualidade do ar e no desenvolvimento de estratégias de controle de emissões. Esses fatores são utilizados para o desenvolvimento de inventários de emissões nacionais, regionais, estaduais e locais. Recentemente, sua aplicabilidade tem sido explorada na determinação de licenças de operação por agências federais, estaduais e locais, além de consultorias e indústria (EPA, 2016).

Também, o FE é um valor representativo que busca relacionar a quantidade de poluente liberado para atmosfera com uma atividade associada a liberação desse poluente. Normalmente, pode ser expresso como massa do poluente dividido por uma massa unitário, volume, distância ou duração da atividade que emite o poluente (por exemplo: quilograma de partículas emitidas por 10^6 gramas de carvão queimado). Na maioria dos casos, esse FE é simplesmente média de todos os dados disponíveis para todas instalações na categoria das fontes de emissão (EPA, 2016).

Para determinação do fator de emissão (FE), cada filtro (película de teflon com diâmetro de 47mm) foi pesado antes e após as coletas de MP, afim de se obter a massa (m/m) de material particulado amostrado em cada ensaio.

A equação utilizada para o cálculo do FE em massa de partícula emitida:

$$FE = (\text{massa de MP emitida} / \text{massa de combustível consumido}) \times \text{fator de diluição}$$

A equação utilizada para o cálculo do FE em massa de composto orgânico:

$$FE = (\text{massa de composto orgânico contida no MP emitido} / \text{massa de combustível consumido}) \times \text{fator de diluição}$$

3.3.2. Procedimento de extração

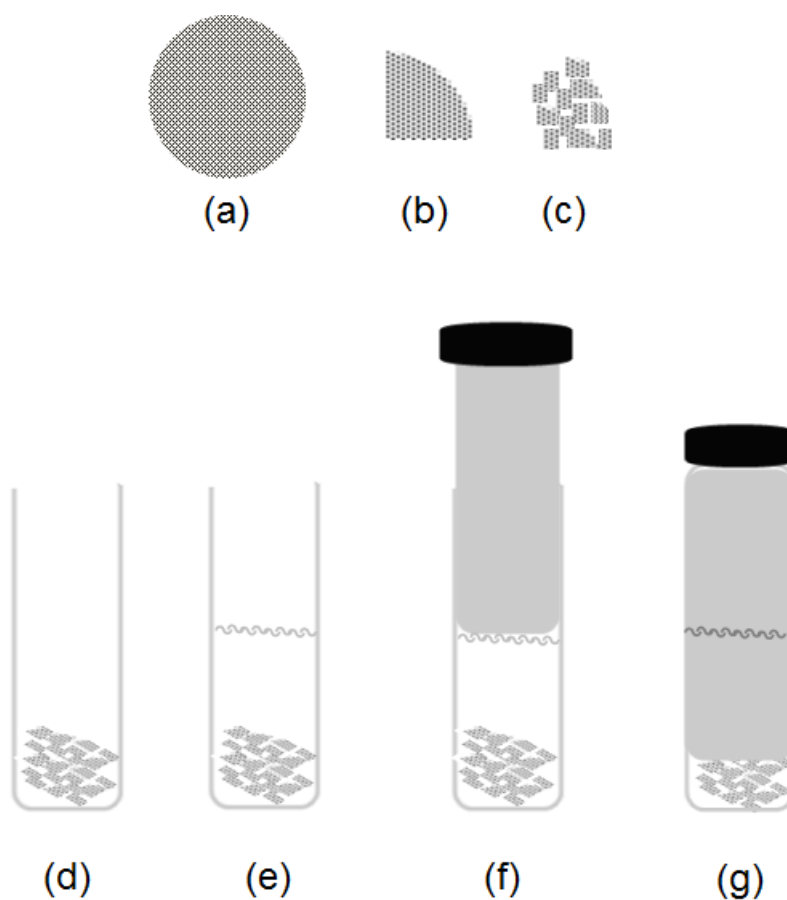
Para realização da extração das amostras adotou-se o procedimento elaborado por Santos et al. (2016), composto por um dispositivo de microextração (Filtros Whatmann Mini TM UniPrep sem seringas, Whatmann, EUA).

Este dispositivo consiste em duas partes, uma câmara com 0,5 mL de capacidade e um êmbolo. O êmbolo possui uma membrana de filtração de politetrafluoretileno (PTFE, tamanho do poro 0,22 µm) na extremidade inferior e um septo pré-anexado à tampa na extremidade superior. As duas partes foram montadas uma na outra durante a etapa de extração (Figura 10).

O procedimento foi realizado utilizando uma secção de ¼ do filtro de 47mm que foi cortado em pedaços menores, correspondendo a 1 cm de comprimento e transferido para a câmara do microextractor. Posteriormente, foram adicionados 500 µL da mistura de 18% de acetonitrila em diclorometano para câmara contendo os pedaços do filtro com a amostra e essa câmara foi semi- fechada com o êmbolo microextractor, utilizado como tampa do recipiente.

Em seguida, o sistema de microextractor foi colocado em banho ultrassônico durante 23 minutos. Após o tempo de sonicação, o êmbolo foi pressionado manualmente para baixo na câmara de microextração permitindo que o extrato da amostra, ao passar pela membrana do êmbolo fosse filtrado (SANTOS et al., 2016). A Figura 10 apresenta as etapas do procedimento de microextração realizado para análise do extrato por CG-MS.

Figura 10. Etapas do procedimento de microextração: (a) filtro de 47 mm com amostra de MP, (b) cortes de $\frac{1}{4}$ do filtro, (c) $\frac{1}{4}$ do filtro cortado em seções menores que 1,0 cm, (d) pedaços do filtro dentro na câmara do microextractor, (e) câmara contendo a amostra e o solvente adicionado, (f) câmara semi-fechada com êmbolo extrator, (g) sistema de microextração após sonicação com êmbolo pressionado e extrato filtrado dentro da câmara.



Fonte: Adaptado de (SANTOS et al., 2016)

3.3.3. Análise do extrato por GC-MS

As análises das amostras obtidas após o procedimento de extração foram realizadas em um cromatógrafo a gás (CG) acoplado a um espectrômetro de massas (MS), modelo GCMS-QP2010PLUS (Shimadzu, Japão). O GC-MS foi equipado com um amostrador automático AOC-20i (Shimadzu, Japan) e uma coluna capilar cromatográfica Restek Rtx® 5MS (crossbond® 5% difenil, 95%dimetil polisiloxano, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm) (Bellefonte, EUA). Durante a análise, o gás hélio ultrapuro com pureza de 99,999% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de arraste.

Neste trabalho, as condições cromatográficas foram as mesmas utilizadas por Santos et al., 2016. Desta forma, o programa de temperatura do forno foi iniciado a 70 °C, a qual foi mantida por 2 min, posteriormente aumentada para 200 °C a 30 °C / min, e mantida durante 5 min. Finalmente, a temperatura do forno foi aumentada para 330 °C a 5 °C / min e mantida por 0,67 min, totalizando 38 minutos de execução. Utilizou-se gás de arraste hélio com um fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e injetor operado a 310 °C em modo de injeção *split/splitless* para um tempo de amostragem de 0,8 min. A operação do espectrômetro de massas foi em modo de impacto de elétrons a 70 eV com temperatura da fonte de íons mantida a 250 °C e temperatura da linha de transferência GC-MS mantida a 280 °C.

Conforme Santos et al., 2016, a análise foi realizada simultaneamente nos modos de varredura completa de alta velocidade (*high-speed full scan*) e monitoramento de íons selecionados (SIM). A condição teve a finalidade de uma identificação inequívoca de pico, foram monitorados no modo SIM dois íons diferentes para cada espécie estudada (íon base e íon de referência).

Para os reagentes e soluções utilizados foram os mesmos utilizados por Santos et al., 2016 que consistiu no Mix EPA 610 de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Metanol/Cloreto de metileno contendo, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[k]fluoranteno criseno,

dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-d]pireno, naftaleno, fenantreno e pireno a 2000 µg/mL adquirido da Supelco Inc. (Bellefonte, EUA).

A Foram preparados padrões individuais, coroneno 50 µg/mL, perileno 1000 µg/mL obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA), e dois compostos deuterados pireno-d10, fluoreno-d10 que foram utilizados como padrões internos. Foi preparada também uma solução padrão estoque de 1,0 µg/mL, contendo todos os HPAs e diluição apropriada em acetonitrila de grau HPLC Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA).

As quinonas utilizadas durante este trabalho foram as mesmas utilizadas no estudo de Santos et al., 2016, sendo compostas por 1,4-benzoquinonas (98%), 9,10-fenantraquinonas (95%) e 9,10-antraquinonas (99,4%), que foram adquiridos a partir de Aldrich, e 1,2-naftoquinonas (90%) e 1,4-naftoquinonas (96,5%), que foram adquiridos a partir de Fluka. Todas as quinonas foram utilizados sem purificação adicional. Uma solução-padrão estoque, contendo as cinco quinonas, foi preparada por dissolução em tetra-hidrofurano (THF) de grau cromatográfico (J.T. Baker), para uma concentração de 500 µg/mL.

As soluções padrões de nitro-HPAs utilizadas seguiu o procedimento utilizado por Santos et al., 2016, que foram preparadas a partir de dois materiais de referência certificados, em solução SRM 2264 (Hidrocarbonetos aromáticos nitrados em cloreto de metileno I) e SRM 2265 (Hidrocarbonetos aromáticos nitrados em cloreto de metileno II) obtidos do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) (Gaithersburg, MD, 59 EUA). O SRM 2264 contém os seguintes compostos: 1-nitronaftaleno (1-NNap), 2-nitronaftaleno (2-NNap), 1-metil-4-nitronaftaleno (1-Metil-4-NNap), 1-metil-5-nitronaftaleno (1-metil-5-NNap), 1-metil-6-nitronaftaleno (1-metil-6-NNap), 2-metil-4-nitronaftaleno (2-metil-4-NNap), 2-nitrobifenilo (2-NBP), 3-nitrobifenilo (3-NBP), 4-nitrobifenilo (4-NBP), 5-nitroacenafteno (5-NACE), e 2-nitrofluoreno (2-NFlu). Por sua vez, o SRM 2265 é composto dos seguintes analitos: 2-nitrofenantreno (2-NPhe), 3-nitrofenantreno (3-NPhe), 9-nitrofenantreno (9-NPhe), 2-nitroantraceno (2-NANT), 9-nitroantraceno (9-NANT), 2-nitrofluoranteno (2-NFlt), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt), 1-nitropireno (1-NPyr), 2-nitropireno (2-NPyr), 4-

nitropireno (4-NPyr), 6-nitrocriseno (6-NCRY), 7-nitrobenzo[a]antraceno (7NBAA), 3-nitrobenzantrona (3-NBA), 6-nitrobenzo[a]pireno (6-NBaPyr), 1nitrobenzo[e]pireno (1-NBePyr), e 3 nitrobenzo[e]pireno (3-NBePyr).

O material de referência certificado de padrão de poeira urbana (CRM NIST 1649b, Urban dust) foi adquirido e utilizado por Santos et al., 2016 para avaliação da exatidão e precisão do método analítico, sendo adquirido pela National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, Mariland, EUA). De acordo com a NIST, o SRM 1649b é um material particulado atmosférico coletado em uma área urbana (Washington, DC).

O método foi validado por Santos et al., 2016, através da obtenção de parâmetros analíticos do método (Tabela 11), tais como curva de calibração analítica, linearidade, faixa dinâmica de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão e aplicação do método em amostras reais.

A determinação dos parâmetros analíticos foi realizada de acordo com critérios definidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, THOMPSON, 2002). Adotou-se a adição de padrões internos deuterados antes de cada medição analítica, para fins de quantificação.

Tabela 11. Linearidade, faixa dinâmica de trabalho, limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e precisão (RSD) para o método utilizado.

HPA	Linearidade	Faixa linear	LD	LQ	RSD
	R ²	µg L ⁻¹	(pg)	(pg)	%
Naftaleno 128	0,9993	1,1 - 100	1,1	3,6	1,84
Acenaftileno 152	0,9996	1,4 - 100	1,4	4,8	1,89
Acenafteno 153	0,9997	1,4 - 100	1,4	4,5	1,79
Fluoreno 166	0,9988	1,5 - 100	1,5	5,0	0,47
Fenantreno 178	0,9989	1,3 - 100	1,3	4,3	2,24
Antraceno 178	0,9987	1,4 - 100	1,4	4,8	1,95
Flouranteno 202	0,9994	1,6 - 100	1,6	5,3	1,40
Pireno 202	0,9989	2,0 - 100	2,0	6,7	2,42
Benzo(a)antraceno 228	0,9995	1,0 - 100	1,0	3,2	2,84
Criseno 228	0,9979	1,6 - 100	1,6	5,2	2,23
Benzo(b)fluoranteno 252	0,9978	1,2 - 100	1,2	4,2	2,47
Benzo(k)fluoranteno 252	0,9981	1,1 - 100	1,1	3,8	2,35
Benzo(a)pireno 252	0,9979	0,5 - 100	0,5	1,8	2,20
Perileno 252	0,9965	1,3 - 100	1,6	5,4	1,25
Indeno(1,2,3 c,d)pyrene 276	0,9991	1,3 - 100	1,3	4,4	1,86
Dibenzo(a,h)antraceno 278	0,9983	2,1 - 100	2,1	7,1	2,61
Benzo(ghi)perileno 276	0,9993	1,2 - 100	1,4	4,7	1,80
Coroneno 300	0,9989	1,4 - 100	1,2	4,2	1,98

quinonas	Linearidade	Faixa linear	LOD	LOQ	RSD
	R ²	µg L ⁻¹	(pg)	(pg)	%
Benzoquinonas 108	0,9995	16,9 - 500	16,9	56,3	5,11
1,2-Naftoquinonas 130	0,9998	11,5 - 500	11,5	38,4	3,51
1,4-Naftoquinonas 158	0,9994	448 - 30000	448	1483	4,23
9,10-Fenantraquinonas 180	0,9988	11,7 - 500	11,7	39,0	3,27
9,10-Antraquinonas 208	0,9999	458 - 30000	458	1389	4,98

nitro-HPA	Linearidade	Faixa linear	LOD	LOQ	RSD
	R ²	µg L ⁻¹	(pg)	(pg)	%
1-Nitronaftaleno 173	0,9975	22,0 - 870	22,0	73,4	2,06
1-Metil-4-Nitronaftaleno 187	0,9933	18,3 - 640	18,3	61,0	3,40
2-Nitronaftaleno 173	0,9981	16,4 - 630	16,4	54,8	2,84
2-Nitrobifenil 199	0,9989	16,8 - 400	16,8	55,9	1,08
1-Metil-5-Nitronaftaleno 187	0,9964	14,6 - 765	14,6	48,5	0,96
1-Metil-6-Nitronaftaleno 187	0,9946	16,4 - 630	16,4	54,5	3,30
2-Metil-4-Nitronaftaleno 187	0,9983	18,6 - 780	18,6	62,1	3,07
3-Nitrobifenil 199	0,9985	19,1 - 560	19,1	63,8	1,55
4-Nitrobifenil 199	0,9976	16,4 - 490	16,4	54,6	3,57

Continuação **Tabela 11**. Linearidade, faixa dinâmica de trabalho, limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e precisão (RSD) para o método utilizado.

5-Nitroacenafteno 199	0,9980	15,8 - 490	15,8	52,3	3,63
2-Nitrofluoreno 211/165	0,9992	8,8 - 300	8,8	26,6	1,02
2-Nitrofenantreno 223	0,9995	15,9 - 570	15,9	53,1	2,54
3-Nitrofenantreno 223	0,9943	22,2 - 670	22,2	74,1	1,46
9-Nitrofenantreno 223	0,9958	11,5 - 350	11,5	34,7	0,73
2-Nitroantraceno 223	0,994	10,9 - 300	10,9	33,1	4,59
9-Nitroantraceno 223	0,9979	4,5 - 440	4,5	14,9	2,41
2-Nitrofluoranteno 247	0,9888	11,5 - 400	11,5	39,3	4,86
3-Nitrofluoranteno 247	0,9916	10,8 - 530	10,8	36,0	1,79
1-Nitropireno 247	0,9965	14,5 - 500	14,5	48,4	2,48
2-Nitropireno 247	0,9929	8,1 - 300	8,1	27,1	2,65
4-Nitropireno 247	0,9864	7,4 - 300	7,4	22,3	3,51
7-Nitrobenzo[a]antraceno 215	0,9927	17,7 - 550	17,7	53,5	1,78
6-Nitrocriseno 215	0,9913	8,0 - 280	8,0	24,3	2,47
3-Nitrobenzantrona 245	0,9961	3,8 - 330	3,8	11,6	3,12
6-Nitrobenzo[a]pireno 297	0,9946	8,5 - 330	8,5	28,4	0,89
1-Nitrobenzo[e]pireno 297	0,9980	3,2 - 365	3,2	10,7	0,96
3-Nitrobenzo[e]pireno 297	0,9979	6,5 - 170	6,5	21,7	4,68

Tabela adaptada de Santos et al., 2016.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

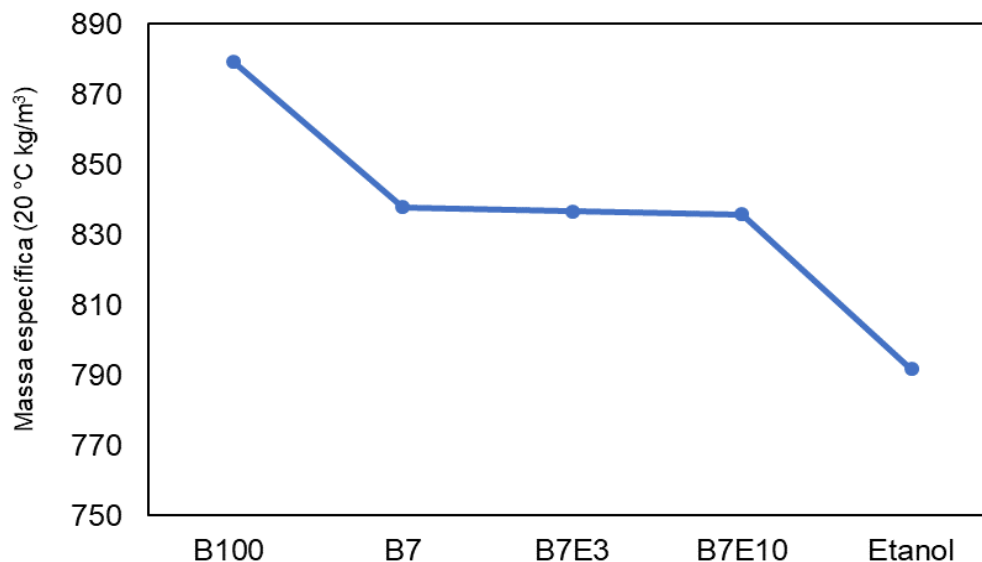
4.1 Estabilidade e características físico-químicas das misturas diesel/biodiesel/etanol

As misturas propostas de biodiesel denominadas B7E3 e B7E10, se apresentaram estáveis por um período de 90 dias. A utilização de etanol anidro (99,9%) e adição do co-solvente (biodiesel puro) proporcionou solubilidade e estabilidade nas misturas.

O etanol anidro utilizado nas misturas ternárias foi viável, uma vez que o teor de água foi suficientemente baixo para impedir a separação de fases. Assim, misturas ternárias contendo biodiesel e óleo vegetal na forma de co-solvente tem sido utilizadas em motores diesel sem a necessidade de mais modificações (GUARIEIRO et al., 2009).

Dois propriedades físico-químicas das misturas que permaneceram estáveis por 03 meses foram avaliadas (massa específica e viscosidade) apresentadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Os resultados obtidos atendem os limites de especificação das resoluções ANP e normas ASTM para motores ciclo diesel.

Figura 11. Propriedades físico-químicas dos combustíveis: massa específica a 20 °C em kg/m³.



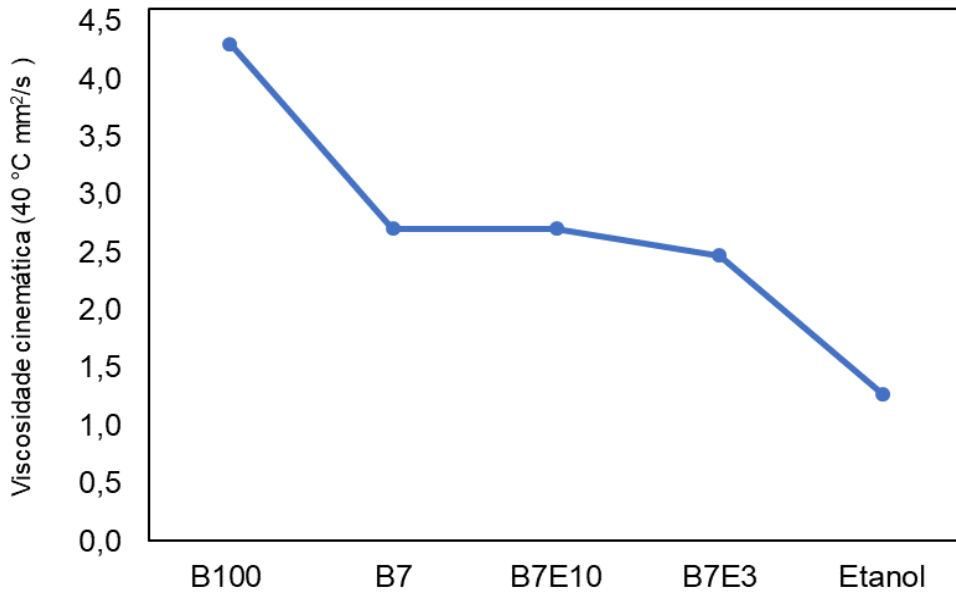
A massa específica é uma propriedade muito importante de qualquer combustível e afeta diretamente as características de desempenho do motor (eficiência e combustão). O sistema de injeção utilizado no motor ciclo diesel mede o combustível em volume, ou seja, a variação da massa específica do combustível irá influenciar na potência do motor devido a uma massa de combustível injetada alterada.

Uma mistura com massa específica elevada irá proporcionar uma maior resistência ao fluxo de combustível. A massa específica do etanol é inferior ao diesel, e por sua vez o biodiesel foi superior ao diesel (SHAHIR et al., 2014). Estes resultados podem ser observados nas análises das misturas e combustíveis utilizados em seu preparo (Figura 11).

Um estudo para testes de propriedades de combustíveis com misturas ternárias contendo diesel/biodiesel/etanol mostrou que a massa específica das misturas diminui à medida que aumenta a concentração de etanol, devido a massa específica baixa do etanol, resultado que foi observado nas misturas

propostas B7E3 e B7E10 (KWANCHAREON; LUENGNARUEMITCHAI; JAI-IN, 2007).

Figura 12. Propriedades físico-químicas dos combustíveis: viscosidade cinemática a 40°C em mm²/s.



A viscosidade é outra propriedade do combustível importante, que afeta no tamanho da gota de combustível injetada na câmara de combustão, a penetração do jato e qualidade da combustão. As operações dos sistemas de injeção nos motores de ignição também são afetadas, especialmente a temperaturas mais baixas, quando a fluidez do líquido é reduzida.

Uma viscosidade elevada aumentará o depósito no motor e exigência de energia para bombear o motor, além da fluidez em temperaturas mais baixas. Por sua vez, a viscosidade muito baixa pode causar vazamento do sistema de combustível. Quando o etanol é misturado com combustível para motores diesel, produz uma viscosidade global da mistura menor, afetando significativamente a lubrificação dos sistemas de injeção de combustível. Mais uma vez, quando o biodiesel é adicionado a esta mistura, a sua elevada lubrificidade compensa a baixa lubrificidade das misturas diesel/etanol (SHAHIR

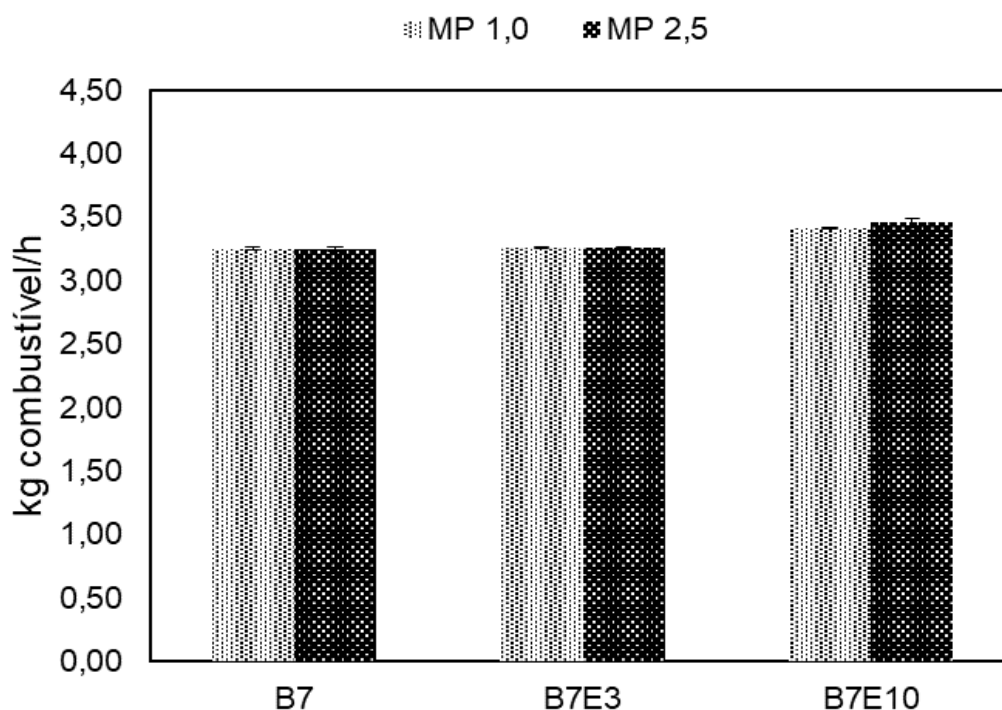
et al., 2014). Os resultados encontrados apresentaram faixa de variação de 2,5 a 2,7 mm²/s, ou seja, variação menor do que 9%, dentre as misturas propostas. A redução da viscosidade de B7E10 para B7E3 pode ser explicada pelo fato de ter sido utilizado Biodiesel (B100) produzido a partir de óleos de gorduras residuais (OGR) como mostrada na Figura 12.

4.2 Avaliação do MP emitido na queima das misturas B7, B7E3 e B7E10

4.2.1 Consumo das misturas combustíveis B7, B7E3 e B7E10

Durante os ensaios, as medições e monitoramento do consumo pelo motor foram realizados através do sistema de gestão automática do dinamômetro. A Figura 13 apresenta os consumos por mistura combustível durante 30 minutos.

Figura 13. Consumo dos combustíveis (B7, B7E3, B7E10).



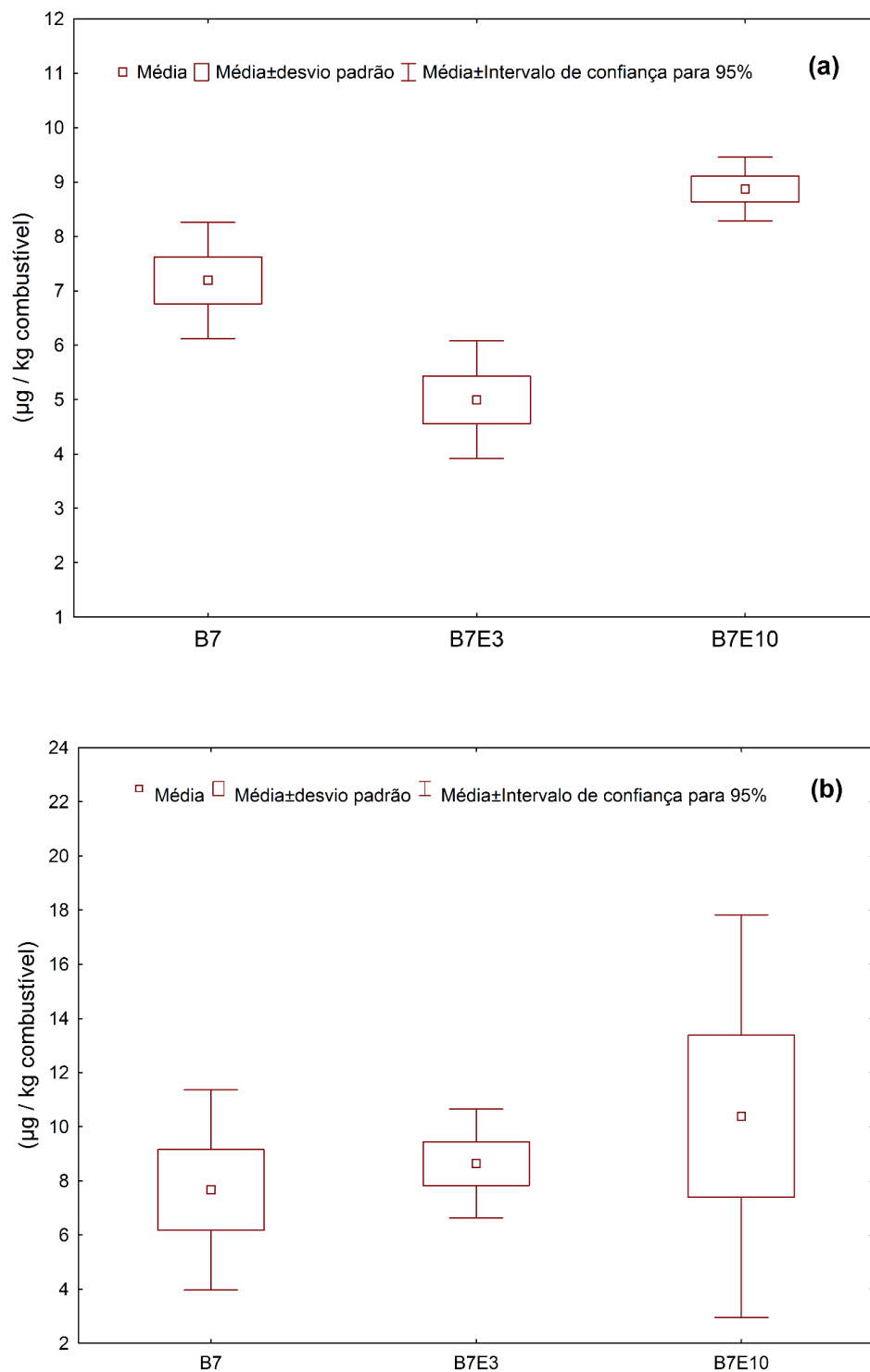
Através da Figura 13, é possível observar que a adição de etanol anidro na mistura B7 aumenta ligeiramente o consumo de combustível pelo motor. O aumento do consumo do combustível queimado nos ensaios das misturas B7E3 e B7E10 em relação a B7 foi de aproximadamente 0,2% e 4,9% para $MP_{1,0}$ e 0,3% e 6,5% para $MP_{2,5}$, respectivamente. Este aumento não foi considerado significativo para uma coleta de 30 minutos. Porém, a aplicação das misturas B7E3 e B7E10 em um uso contínuo podem acarretar em um aumento significativo do consumo de combustível.

Os resultados encontrados ainda podem ser comparados ao estudo de TSE; LEUNG; CHEUNG (2015) que avaliaram misturas ternárias contendo proporção fixa de diesel e biodiesel (85% e 15%), respectivamente, adicionando-se 5% e 10% de etanol em motor ciclo diesel. Nesse estudo, percebeu-se que o aumento da concentração do etanol nas misturas diesel/biodiesel provoca um atraso da ignição e, conseqüentemente, aumento do consumo de combustível queimado na fase de pré-mistura.

4.2.2. Fatores de emissão de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ relacionados as massas de combustível

O estudo do FE, expresso em massa (μg) de partículas emitidas por quilograma de combustível queimado foi realizado para os ensaios utilizando as misturas combustíveis (B7, B7E3 e B7E10). Na Figura 14 estão apresentadas os FE de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$.

Figura 14 (a) Fator de Emissão do $MP_{1,0}$ para os combustíveis B7, B7E3 e B7E10; **(b)** Fator de Emissão do $MP_{2,5}$ para os combustíveis B7, B7E3 e B7E10.



Os resultados obtidos para o FE das partículas de $MP_{1,0}$ mostraram que a adição de 3% e 10% de etanol anidro na mistura B7 reduz a quantidade de partículas emitidas em aproximadamente em 31% para B7E3 e aumenta em aproximadamente em 23% para B7E10. Entretanto, as partículas $MP_{2,5}$ apresentaram aumento de aproximadamente 13% para B7E3 e 35% para B7E10. Os resultados encontrados para $MP_{1,0}$ em B7E3 estão de acordo com TSE; LEUNG; CHEUNG (2015) que mostraram em seu estudo a redução de partículas ultrafinas e nanopartículas no uso de misturas contendo diesel/biodiesel/etanol.

4.2.3. Concentrações dos compostos estudados de HPA, nitro-HPA e quinonas emitidos em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$.

Neste trabalho, após análise dos materiais particulados ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) foram quantificados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) os seguintes compostos:

- ✓ **HPA:** naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, perileno, indeno[1,2,3 c,d]pireno, dibenzeno[a,h]pireno, benzo[ghi]pirileno e coroneno.
- ✓ **Nitro-HPA:** 1-nitronaftaleno, 1-metil-4-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno, 2-nitrobifenil, 1-metil-5-nitronaftaleno, 1-metil-6-nitronaftaleno, 2-metil-4-nitronaftaleno, 3-nitrobifenil, 4-nitrobifenil, 5-nitroacenafteno, 2-nitrofluoreno, 2-nitrofenantreno, 3-nitrofenantreno, 9-nitrofenantreno, 2-nitroantraceno, 9-nitroantraceno, 2-nitrofluoranteno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno, 2-nitropireno, 4-nitropireno, 7-nitrobenz[a]antraceno, 6-nitrocriseno, 3-nitrobenzantrona, 6-nitrobenzo[a]pireno, 1-nitrobenzo[e]pireno e 3-nitrobenzo[e]pireno.
- ✓ **Quinonas:** 1,4-benzoquinonas, 1,4-naftoquinonas, 1,2-naftoquinonas, 9,10-fenantraquinonas e 9,10-antraquinonas.

As análises das amostras de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ possibilitaram a identificação e quantificação dos principais HPA, quinonas e nitro-HPA associados ao material particulado emitido pelas misturas estudadas (B7, B7E3 e B7E10). Entretanto, alguns compostos indicados nas Tabelas 12 e 13 apresentaram concentrações abaixo dos limites de quantificação (LOQ). A média das concentrações individuais ($n=3$) estão sumarizados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12. Concentrações de HPA, quinonas e nitro-HPA coletadas em MP_{1,0}.

Classe	Composto	B7		B7E3		B7E10	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
HPA	Naftaleno	2,6	±1,0	2,0	±0,8	2,7	±0,8
	Acenaftileno	0,4	±0,1	<LQ	-	<LQ	-
	Acenafteno	0,5	±0,5	0,6	±0,3	0,7	±0,1
	Fluoreno	0,5	±0,5	0,6	±0,2	0,6	±0,1
	Fenantreno	3,1	±2,9	3,7	±0,9	3,9	±0,5
	Antraceno	0,3	±0,4	0,4	±0,2	0,3	±0,1
	Fluoranteno	3,4	±3,0	3,0	±0,5	5,4	±0,8
	Pireno	9,4	±8,0	8,0	±1,3	13,4	±2,0
	Benzo(a)antraceno	0,5	±0,4	0,8	±0,2	0,7	±0,2
	Criseno	1,3	±1,2	1,7	±0,2	1,9	±0,4
	Benzo(b)fluoranteno	0,4	±0,3	0,7	±0,2	0,5	±0,1
	Benzo(k)fluoranteno	0,2	±0,2	0,2	±0,1	0,3	±0,0
	Benzo(a)pireno	<LQ	-	1,3	±0,3	<LQ	-
	Perileno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Indeno(1,2,3 c,d)pyrene	<LQ	-	0,2	±0,4	<LQ	-
	Dibenzo(a,h)antraceno	<LQ	-	0,3	±0,4	<LQ	-
	Benzo(ghi)perileno	<LQ	-	0,3	±0,5	<LQ	-
	Coroneno	<LQ	-	0,1	0,0	0,1	0,0
	Σ		22,6	±18,5	23,9	±6,5	30,5
Quinonas	Benzoquinona	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	1,2-Naftoquinona	0,6	±0,6	1,0	±0,2	1,0	±0,1
	1,4-Naftoquinona	0,5	±0,4	0,7	±0,2	0,7	±0,1
	9,10-Fenantrequinona	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	9,10-Antraquinona	1,7	±1,6	1,8	±0,7	2,9	±0,7
	Σ		2,8	±2,6	3,5	±1,1	4,6
Nitro-HPA	1-Nitronaftaleno	0,1	±0,1	0,2	0,0	0,2	0,0
	1-Metil-4-Nitronaftaleno	0,2	±0,2	0,2	±0,1	0,2	±0,2
	2-Nitronaftaleno	0,5	±0,5	0,6	±0,1	0,8	±0,1
	2-Nitrobifenil	1,7	±1,5	2,0	±0,3	2,0	±0,4
	1-Metil-5-Nitronaftaleno	0,5	±0,5	0,8	±0,4	1,2	±0,4
	1-Metil-6-Nitronaftaleno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	2-Metil-4-Nitronaftaleno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	3-Nitrobifenil	0,6	±0,5	0,6	0,0	0,9	±0,2
	4-Nitrobifenil	0,5	±0,4	0,4	±0,3	0,9	±0,1
	5-Nitroacenafteno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	2-Nitrofluoreno	33,1	±28,7	42,2	±15,9	118,1	±37,6
	2-Nitrofenantreno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	3-Nitrofenantreno	1,7	±1,5	2,8	±0,4	5,1	±1,2
9-Nitrofenantreno	1,2	±1,1	<LQ	-	<LQ	-	

Continuação **Tabela 12.** Concentrações de HPA, quinonas e nitro-HPA coletadas em MP_{1,0}.

2-Nitroantraceno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
9-Nitroantraceno	1,3	±1,2	<LQ	-	<LQ	-
2-Nitrofluoranteno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
3-Nitrofluoranteno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
1-Nitropireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
2-Nitropireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
4-Nitropireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
7-Nitrobenzo[a]antraceno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
6-Nitrocriseno	<LQ	-	<LQ	-	5,2	±1,4
3-Nitrobenzantrona	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
6-Nitrobenzo[a]pireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
1-Nitrobenzo[e]pireno	<LQ	-	<LD	-	<LD	-
3-Nitrobenzo[e]pireno	<LD	-	<LD	-	<LD	-
Σ	41,4	±26,2	49,8	±17,5	134,6	±41,6

DP: desvio padrão // <LQ: abaixo do limite de quantificação // <LD: abaixo do limite de detecção

Tabela 13. Concentrações de HPA, quinonas e nitro-HPA coletadas em MP_{2,5}.

Classe	Composto	B7		B7E3		B7E10	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
HPA	Naftaleno	4,3	±0,6	7,1	±3,9	2,9	±1,0
	Acenaftileno	0,1	0,0	0,2	±0,1	0,1	±0,0
	Acenafteno	1,3	±0,4	1,8	±0,6	0,8	±0,1
	Fluoreno	1,3	±0,3	1,4	±0,6	0,7	±0,2
	Fenantreno	10,1	±2,7	9,3	±3,7	4,9	±0,7
	Antraceno	1,3	±0,5	1,0	±0,7	0,4	±0,1
	Fluoranteno	6,7	±0,9	7,9	±3,2	4,6	±2,0
	Pireno	16,1	±1,2	20,6	±9,4	9,1	±1,7
	Benzo(a)antraceno	0,9	±0,1	1,4	±0,9	0,6	±0,2
	Criseno	2,7	±0,3	3,7	±2,2	1,8	±0,5
	Benzo(b)fluoranteno	0,5	±0,1	1,2	±0,8	0,4	±0,1
	Benzo(k)fluoranteno	0,4	±0,2	0,8	±0,7	0,4	±0,2
	Benzo(a)pireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Perileno2	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Indeno(1,2,3 c,d)pyrene	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Dibenzo(a,h)antraceno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Benzo(ghi)perileno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Coroneno	0,2	±0,1	0,3	±0,1	0,1	0,0
	Σ	45,9	±7,3	56,7	±26,9	26,8	±6,8

Continuação Tabela 13. Concentrações de HPA, quinonas e nitro-HPA coletadas em MP_{2,5}.

Quinonas	Benzoquinona	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	1,2-Naftoquinona	1,6	±0,5	2,4	±1,2	1,5	±0,6
	1,4-Naftoquinona	1,1	±0,2	1,7	±0,8	0,9	±0,1
	9,10-Fenantrequinona	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	9,10-Antraquinona	3,3	±0,7	4,2	±1,7	2,8	±1,2
	Σ	6,0	±1,4	8,3	±3,7	5,2	±1,9
Nitro- HPA	1-Nitronaftaleno	0,3	±0,1	0,4	±0,1	0,3	±0,1
	1-Metil-4-Nitronaftaleno	0,3	±0,1	0,5	±0,1	0,2	±0,2
	2-Nitronaftaleno	1,1	±0,4	1,3	±0,2	0,6	±0,5
	2-Nitrobifenil	3,8	±0,7	2,8	±0,8	2,7	±0,9
	1-Metil-5-Nitronaftaleno	1,0	±0,3	1,2	±0,1	1,0	±0,2
	1-Metil-6-Nitronaftaleno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	2-Metil-4-Nitronaftaleno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	3-Nitrobifenil	1,1	±0,2	1,7	±0,7	0,9	±0,1
	4-Nitrobifenil	1,1	±0,3	1,3	±0,1	0,8	±0,1
	5-Nitroacenafteno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	2-Nitrofluoreno	56,3	±0,8	99,7	±66,2	68,8	±44,6
	2-Nitrofenantreno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	3-Nitrofenantreno	5,4	±1,0	8,5	±3,3	4,8	±1,1
	9-Nitrofenantreno	2,4	±0,3	3,6	±0,9	2,1	±0,5
	2-Nitroantraceno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	9-Nitroantraceno	3,8	±1,7	<LQ	-	<LQ	-
	2-Nitrofluoranteno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	3-Nitrofluoranteno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	1-Nitropireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	2-Nitropireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	4-Nitropireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	7-Nitrobenzo[a]antraceno	<LQ	-	1,4	±1,3	<LQ	-
	6-Nitrocriseno	<LQ	-	5,2	±1,8	1,2	±2,1
	3-Nitrobenzantrona	<LQ	-	<LQ	-	0,3	±0,5
	6-Nitrobenzo[a]pireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	1-Nitrobenzo[e]pireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	3-Nitrobenzo[e]pireno	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
	Σ	76,6	±5,9	127,6	±75,6	83,7	±50,9

DP: desvio padrão // <LQ: abaixo do limite de quantificação // <LD: abaixo do limite de detecção

A Tabela 12 mostra as concentrações médias dos compostos orgânicos que variaram entre $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Coroneno) e $13,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Pireno) para os HPA; de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1,4-Naftoquinona) e $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (9,10-Antraquinona) para as Quinonas e entre $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1-Nitronaftaleno) e $118,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2-Nitrofluoreno) para os nitro-HPA.

Por outro lado, na Tabela 13, apresentam também as concentrações médias para os compostos orgânicos coletados em $\text{MP}_{2,5}$ que variaram entre $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Acenaftileno) e $20,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Pireno) para os HPA; de $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1,4-Naftoquinona) e $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (9,10-Antraquinona) para as Quinonas e entre $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1-Metil-4-Nitronaftaleno) e $99,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2-Nitrofluoreno) para os nitro-HPA.

Pode-se observar uma similaridade entre as concentrações dos HPA, quinonas e nitro-HPA em ambos materiais particulados estudados que são formadas de partículas de nucleação compostas de hidrocarbonetos condensados e sulfato.

As partículas $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ emitidas pela exaustão de motores a diesel evaporam, atomizam no processo de combustão e são adsorvidas na superfície dos núcleos de carbono, condensada na superfície das partículas concentrando os HPA, nitro-HPA, quinonas, e outros compostos orgânicos. Logo, o $\text{MP}_{1,0}$ são as partículas mais adsorvedora destes compostos, devido elas serem uma fração menor do que $\text{MP}_{2,5}$, apresentando alto grau de dano à saúde, por serem respiráveis pelos seres humanos, podendo se depositar nos pulmões (GUARIEIRO, 2011; CASAL; ARBILLA; CORREA, 2014).

4.2.4. Fatores de emissão de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ relacionados às concentrações de HPA, nitro-HPA e quinonas

Levando em consideração aqueles compostos (HPA, nitro-HPA e quinonas) tidos como marcadores da combustão de diesel e biodiesel (GUARIEIRO et al., 2014b; TSAI et al., 2014; KEYTE; ALBINET; HARRISON, 2016), foram calculados os FE para os compostos majoritários pireno (PYR), fluoranteno (FLT), fenantreno (PHEN), naftaleno (NAPH), criseno (CHRY), nitrofluoreno (2N-FLUO), 2-nitrofenantreno (2N-PHEN), 2-nitrobifenil (2-NBP) e 9,10-antraquinonas (9,10-AQ) em $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$.

Os valores individuais e o total dos FE de HPA, nitro-HPA e quinonas calculados para B7 com adição de 3% e 10% de etanol anidro estão reportados na Tabela 14 para $MP_{1,0}$ e na Tabela 15 para $MP_{2,5}$. **Tabela 14.** Fatores de Emissão das concentrações de HPA, nitro-HPA e quinonas coletadas em $MP_{1,0}$.

Tabela 14. Fatores de Emissão das concentrações de HPA, nitro-HPA e quinonas coletadas em MP_{1,0}

		MP _{1,0}					
		B7		B7E3		B7E10	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
HPA	PYR	0,69	±0,59	0,59	±0,10	0,94	±0,14
	FLT	0,25	±0,22	0,22	±0,04	0,38	±0,05
	PHEN	0,23	±0,22	0,27	±0,07	0,27	±0,03
	NAPH	0,19	±0,07	0,14	±0,06	0,19	±0,06
	CHRYS	0,10	±0,09	0,13	±0,02	0,14	±0,02
	Σ	1,46	±0,21	1,36	±0,17	1,92	±0,29
nitro-HPA	2N-FLUO	2,44	±2,12	3,11	±1,17	8,30	±2,65
	2N-PHEN	0,12	±0,11	0,20	±0,03	0,36	±0,09
	2- NBP	0,13	±0,11	0,15	±0,02	0,14	±0,03
	Σ	2,69	±1,09	3,46	±1,38	8,81	±3,80
quinonas	9,10-AQ	0,13	±0,12	0,13	±0,05	0,21	±0,05
	Σ	0,13	±0,12	0,13	±0,05	0,21	±0,05

Legenda: pireno (PYR), fluoranteno (FLT), fenantreno (PHEN), naftaleno (NAPH), criseno (CHRYS), nitrofluoreno (2N-FLUO), 2-nitrofenantreno (2N-PHEN), 2-nitrobifenil (2- NBP) e 9,10-antraquinona (9,10-AQ) // DP: desvio padrão

Tabela 15. Fatores de Emissão das concentrações de HPA, nitro-HPA e quinonas coletadas em MP_{2,5}.

		MP _{2,5}					
		B7		B7E3		B7E10	
		média	DP	média	DP	média	DP
HPA	PYR	1,19	±0,09	1,52	±0,69	0,64	±0,12
	FLT	0,75	±0,20	0,68	±0,27	0,34	±0,05
	PHEN	0,49	±0,07	0,58	±0,23	0,32	±0,14
	NAPH	0,40	±0,07	0,63	±0,24	0,34	±0,08
	CHRYS	0,20	±0,02	0,28	±0,16	0,13	±0,04
	Σ	3,03	±0,34	3,69	±0,42	1,77	±0,16
nitro HPA	2N-FLUO	4,15	±0,06	7,34	±4,87	4,84	±3,13
	2N-PHEN	0,31	±0,05	0,52	±0,29	0,21	±0,07
	2- NBP	0,28	±0,05	0,21	±0,06	0,19	±0,06
	Σ	7,97	±1,82	12,04	±3,29	7,13	±2,19
quinonas	9,10-AQ	0,24	±0,05	0,31	±0,13	0,19	±0,09
	Σ	0,24	±0,05	0,31	±0,13	0,19	±0,09

Legenda: pireno (PYR), fluoranteno (FLT), fenantreno (PHEN), naftaleno (NAPH), criseno (CHRYS), nitrofluoreno (2N-FLUO), 2-nitrofenantreno (2N-PHEN), 2-nitrobifenil (2- NBP) e 9,10-antraquinona (9,10-AQ) // DP: desvio padrão

Neste trabalho, os resultados obtidos podem ser comparados ao estudo realizado por GUARIEIRO et al (2014), que apresentou o impacto das emissões provenientes do uso de combustíveis com maior teor de oxigênio adicionado ao B5 (combustível comercial).

Outra contribuição foi feita por YING et al. (2006), pois sugerem que a reformulação do combustível para motores diesel, envolvendo a adição de

oxigênio ao combustível podem reduzir a emissão de HPA na atmosfera. Entretanto, a redução do teor de enxofre e a diminuição da adição de compostos aromáticos, também, são fatores tecnológicos que podem influenciar na emissão dos HPA para a atmosfera.

A variação do percentual do FE individual de HPA, nitro-HPA e quinonas em relação aos valores calculados em função do B7 podem ser ilustrados nas Figura 15 e 16 para $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$, respectivamente.

Em $MP_{1,0}$, comparando-se os valores totais dos FE individuais para misturas B7E3 e B7E10 em relação a B7 (Figura 15), observa-se um aumento significativo das médias totais dos HPA, nitro-HPA e quinonas que foi respectivamente de 145%, 445% e 62% para mistura B7E10. Por outro lado, os valores dos FE individuais para misturas B7E3 e B7E10 (Figura 16), obteve-se uma redução significativa das médias totais dos FE dos HPA, nitro-HPA e quinonas que foi de 206%, 32% e 19%, respectivamente para mistura B7 em $MP_{2,5}$.

Figura 15. Variação do percentual da emissão individual de HPA, nitro-HPA e quinonas quando comparados B7E3 e B7E10 com o B7 para MP_{1,0}.

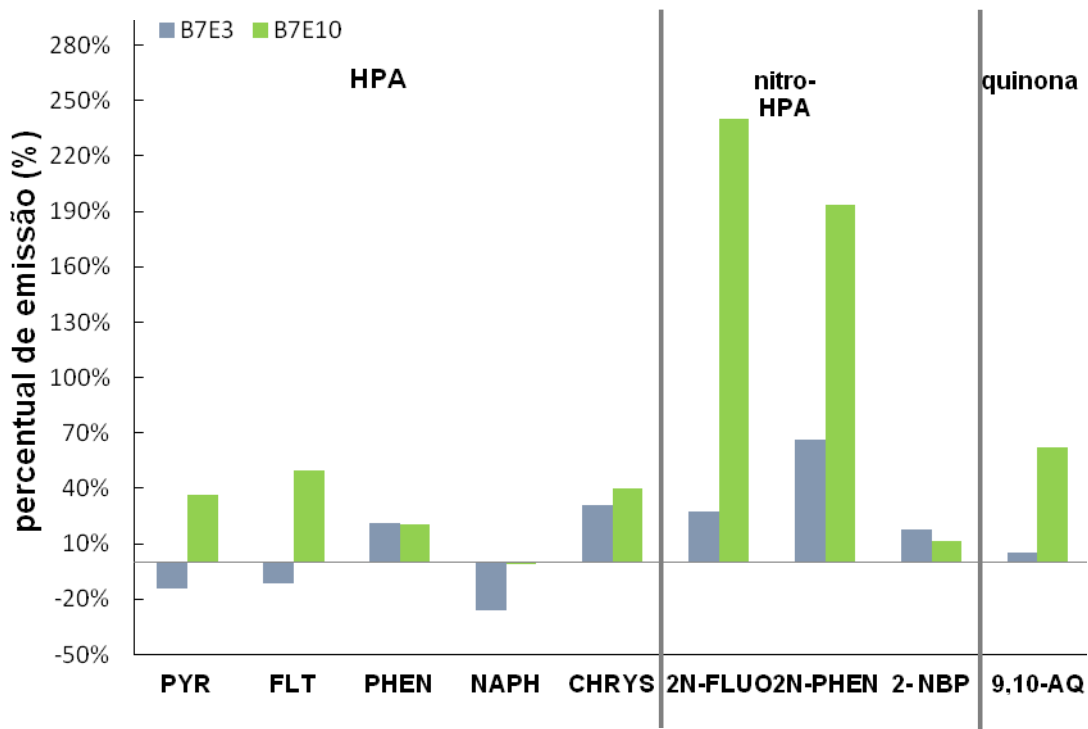
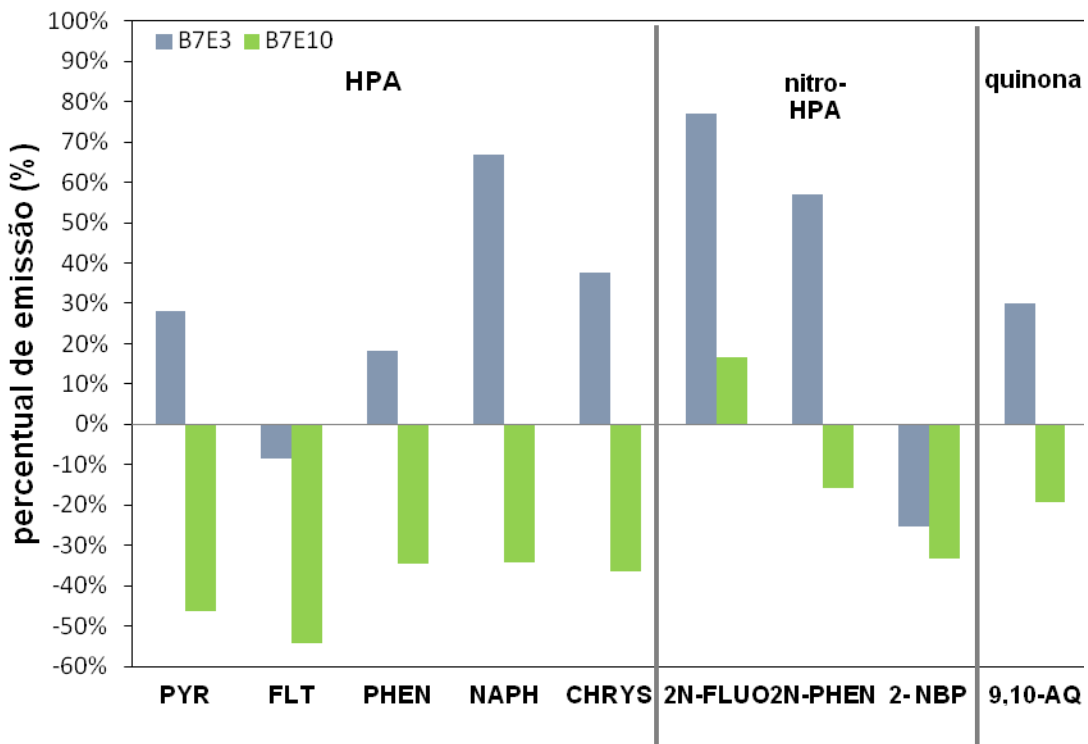


Figura 16. Variação do percentual da emissão individual de HPA, nitro-HPA e quinonas quando comparados B7E3 e B7E10 com o B7 para MP_{2,5}.



De maneira geral, a adição de 10% de etanol anidro na mistura B7 mostrou melhores valores de redução dos FE de HPA, nitro-HPA e quinonas para $MP_{2,5}$ quando comparados com os valores obtidos para $MP_{1,0}$. Enquanto que a adição de 3% de etanol anidro na mistura B7 apresentou aumento significativo dos valores totais dos FE de HPA, nitro-HPA e quinonas para $MP_{2,5}$ quando comparados com $MP_{1,0}$.

Logo, sugere-se que a misturas combustível B7E10 é promissora no uso de motores Diesel, pois nesse estudo observou-se a redução significativa dos FE dos HPA (pireno, fluoranteno, fenantreno, naftaleno e criseno), nitro-HPA (2-nitrofluoreno, 2-nitrofenantreno e 2-nitrobifenil) e quinona (9,10-antraquinona) no $MP_{2,5}$, sendo este o tamanho de partículas utilizado atualmente para avaliar os índices de poluição, conforme a Organização Mundial de Saúde (OMS).

A crescente dimensão da frota veicular que utilizam motores ciclo diesel é preocupante para o ambiente e para saúde humana. Entretanto, alternativas podem ser responsáveis por reverter este quadro, não somente no que tange a alterações de projeto dos motores, mas também na obtenção de combustíveis a custos inferiores, como o caso do etanol.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram estudadas três misturas combustíveis contendo diesel/biodiesel/etanol para utilização em motor ciclo diesel. Os resultados da avaliação da estabilidade das misturas B7E3 e B7E10 mostraram que estas são estáveis por até três meses de estocagem. A adição de etanol no diesel reduziu a viscosidade global da mistura por se tratar de um combustível menos viscoso. As misturas B7E3 e B7E10 apresentaram massa específica de 835,7 kg/m³ e 837,9 kg/m³ e viscosidade de 2,5 mm²/s e 2,7 mm²/s, respectivamente, aceitáveis para os limites padrões da ANP.

Avaliou-se o desempenho do motor ciclo diesel montado sobre um dinamômetro de bancada, através da coleta de MP_{1,0} e MP_{2,5} empregando as misturas combustíveis B7E3 e B7E10. A medida que foi adicionado etanol anidro ao combustível B7 nas proporções de 3% e 10%, pode-se observar um ligeiro aumento do combustível queimado pelo motor que foi de 0,2% para B7E3 e 4,9% para B7E10 para partículas MP_{1,0}. O mesmo fato se deu com os experimentos para coleta de MP_{2,5} que aumentou 0,3% para B7E3 e 6,5 % para B7E10.

A adição de 3% e 10% v/v de etanol anidro no combustível B7 reduz o FE em aproximadamente em 31% para B7E3 e aumenta em aproximadamente em 23% para B7E10. Entretanto, as partículas MP_{2,5} apresentaram aumento do FE de aproximadamente 13% para B7E3 e 35% para B7E10.

Em MP_{1,0}, os valores totais dos FE individuais para misturas B7E3 e B7E10 em relação a B7, aumentaram significativamente as médias totais dos HPA, nitro-HPA e quinonas que foram de 145%, 445% e 62%, respectivamente para mistura B7E10. Por outro lado, os valores dos FE individuais para misturas B7E3 e B7E10 em relação a B7, obtiveram uma redução significativa das médias totais dos FE dos HPA, nitro-HPA e quinonas que foram de 206%, 32% e 19%, respectivamente para mistura B7E10 em MP_{2,5}.

Quando se adicionou 10% de etanol anidro na mistura B7, os valores dos FE individuais de HPA, nitro-HPA e quinonas apresentaram reduções mais significativas para partículas MP_{2,5} que para partículas MP_{1,0}.

Neste trabalho, o incremento de volume de etanol anidro em misturas binárias e ternárias para uso em motor ciclo diesel utilizados permitiram avaliar as emissões (MP, HPA, nitro-HPA e quinonas). Além de renovável, a adição de etanol ao combustível B7 pode contribuir para a redução de HPA, nitro-HPA e quinonas) em MP_{2,5}.

É válido ressaltar que a sustentabilidade de uma sociedade, baseado no tripé econômico, social e ambiental devem ser considerada. As alternativas estudadas neste trabalho podem servir como base para o desenvolvimento sustentável. Entretanto, muitas lacunas precisam ser preenchidas sobre as emissões de motores ciclo diesel para confirmação dessas hipóteses.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Futuros trabalhos podem ser empregados para caracterização do material particulado de misturas B10, B10E10 e B15E10, uma vez que essas misturas são estáveis e possuem características condizentes com a operação de motor ciclo diesel.

Como sugestão também, pode-se avaliar a geração de nanopartículas proveniente da queima das misturas B7E3 e B7E10.

Caracterizar as concentrações dos constituintes inorgânicos presentes no material particulado $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ coletados neste trabalho.

7. DIVULGAÇÃO DA PESQUISA

Os resultados gerados desta dissertação de mestrado foram apresentados na forma de:

Eventos científicos:

PAIM, JOILSON N.; JESUS, J. F. C.; TORRES, E. A.; MACHADO, B. A. S.; ARAÚJO, R. G. O.; GUARIEIRO, L. L. N. Avaliação da estabilidade de misturas combustíveis para serem propostas como combustíveis alternativos de motores diesel. In: VI Workshop de Pesquisa, Tecnologia e Inovação (VI PTI) e II Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (II SIINTEC). Desafios da manufatura avançada, 2016, Salvador. Anuário de trabalhos apresentados no VI Workshop de Pesquisa, Tecnologia e Inovação (VI PTI) e II Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (II SIINTEC). Desafios da manufatura avançada. Salvador: Senai Cimatec, 2016. v. 1.

FONSECA, L. S.; SILVA, M. V. I.; AMPARO, K. K. S.; **PAIM, JOILSON N.** ; TORRES, E. A.; OLIVEIRA, C. C. B.; GUARIEIRO, L. L. N. Avaliação das Emissões de NOx, CO e CO₂ na queima de misturas B7/Etanol em um motor ciclo Diesel. In: VI Workshop de Pesquisa, Tecnologia e Inovação (VI PTI) e II Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (II SIINTEC). Desafios da manufatura avançada, 2016, Salvador. Anuário de trabalhos apresentados no VI Workshop de Pesquisa, Tecnologia e Inovação (VI PTI) e II Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (II SIINTEC). Desafios da manufatura avançada. Salvador: Senai Cimatec, 2016. v. 1. p. 283-290.

SANTOS, K. K.; SILVA, M. V. I.; **PAIM, JOILSON N.** ; FONSECA, L. S.;

OLIVEIRA, C. C. B.; GUARIEIRO, L. L. N. Avaliação do desempenho de motor diesel utilizando misturas de diesel, biodiesel e etanol. In: VI Workshop de Pesquisa, Tecnologia e Inovação (VI PTI) e II Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (II SIINTEC). Desafios da manufatura avançada, 2016, Salvador. Anuário de trabalhos apresentados no VI Workshop de Pesquisa, Tecnologia e Inovação (VI PTI) e II Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (II SIINTEC). Desafios da manufatura avançada. Salvador: Senai Cimatec, 2016. v. 1. p. 510-517.

PAIM, JOILSON N.; COSTA, S. S. L.; SOUZA, S. O.; SANTOS, S. H.; SOARES, S. A. R.; GARCIA, C. A. B.; GUARIEIRO, L. L. N.; ARAÚJO, R. G. O. OTIMIZAÇÃO DE PREPARO DE AMOSTRAS OLEOSAS (DIESEL E MISTURAS DIESEL/BIODIESEL/ETANOL) USANDO ÁCIDO NITRICO DILUÍDO PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR POR ICP OES. In: 18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis. 18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016.

Manuscrito submetido

Lílian Lefol Nani Guarieiro, Lucas Santos Fonseca, Marcus Vinícius Ivo da Silva, Keize Katiane dos Santos Amparo, **Joilson Nascimento Paim**, Caio Carvalho Bastos Oliveira, Bruna Aparecida Souza Machado, Ednildo Andrade Torres: Emission and performance evaluation of a diesel engine using addition of ethanol to b7 fuel blends. In JORNAL OF THE BRAZILIAN SOCIETY OF MECHANICAL SCIENCES AND ENGINNERING.

8. REFERÊNCIAS

ANP. Resolução 50 de 23.12.2013. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp50-2013.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp50-2013.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0)>. Acesso em: 20 nov. 2015a.

ANP. Resolução 19 de 15.4.2015. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/junho/ranp19-2013.xml>. Acesso em: 20 nov. 2015b.

ANP. Resolução 45 de 25.8.2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp45-2014.xml>. Acesso em: 20 nov. 2015c.

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 22 nov. 2016a.

ANP. Etanol. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 22 nov. 2016b.

ANP. Lubrificantes. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados2/lubrificantes>>. Acesso em: 22 nov. 2016c.

BALLESTEROS, R.; GUILLÉN-FLORES, J.; BARBA, J. Environmental and health impact assessment from a heavy-duty diesel engine under different injection strategies fueled with a bioethanol-diesel blend. **Fuel**, v. 157, p. 191–201, 2015.

BGI, I. Sharp Cut Cyclone – SCC – 2.229 for PM1 instructions for use and maintenance. Disponível em: <http://bgi.mesalabs.com/wp-content/uploads/sites/35/2014/10/SCC-2.229_PM1_MANUAL.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2016a.

BGI, I. Very Sharp Cut Cyclone VSCC® Instructions for use and Maintenance. Disponível em: <http://bgi.mesalabs.com/wp-content/uploads/sites/35/2014/10/vscc_manual.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2016b.

BOJES, H. K.; POPE, P. G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, p. 288-295, 2007.

CARRARA, M.; WOLF, J. C.; NIESSNER, R. Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295 e 523 K. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 3878 e 3885, 2010.

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

CHEN, L. A. Measurement of Real-World Stack Emissions with a Dilution Sampling System. In: **Developments in Environmental Science**. Alberta Oil Sands: Energy Industry , and the Environment, p. 171–192, 2012.

CIVIL, C. Lei nº 13.033 de 24.09.2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 18 out. 2015.

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

EPA - Environmental Protection Agency. Peer review and peer involvement at the US Environmental Protection Agency, Science Policy Council, Office of the Science Advisor, Environmental Protection Agency, 1994.

EPA - Environmental Protection Agency. Basic Information of Air Emissions Factors and Quantification. Disponível em: <<https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/basic-information-air-emissions-factors-and-quantification#About Emissions Factors>>. Acesso em: 30 out. 2016.

EPE, Balanço Energético Nacional 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional>>. Acesso em: 01 jun. 2017.

EPE, Balanço Energético Nacional 2016: Relatório Síntese. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%c3%adntese%20do%20Relat%c3%b3rio%20Final_2016_Web.pdf> Acesso em 01 jun. 2017.

FERREIRA, V. P. et al. Performance and emissions analysis of additional ethanol injection on a diesel engine powered with A blend of diesel-biodiesel. **Energy for Sustainable Development**, v. 17, n. 6, p. 649–657, 2013.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**.USA. p. 349-435, 1999.

GNANAMOORTHY, V.; DEVARADJANE, G. Effect of Compression Ratio on the Performance, Combustion and Emission of DI Diesel Engine Fueled with Ethanol – Diesel Blend. **Journal of the Energy Institute**, v. 88, p. 6–13, 2014.

GODOI, A. F. L. et al. Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v.1027, p.49-53, 2004.

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emissions profile. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 35, p. 8211–8218, 2008.

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

GUARIEIRO, L. L. N. Estudo das propriedades físicas, químicas e toxicológicas de nanopartículas emitidas por motor diesel utilizando misturas biodiesel/diesel. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2011.

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**, v. 3, n. 5, p.

434–445, 2011.

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Vehicle Emissions : What Will Change with Use of Biofuel In: **Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**, p 357–386, 2013.

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Assessment of the use of oxygenated fuels on emissions and performance of a diesel engine. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 94–99, 2014a.

GUARIEIRO, A. L. N. et al. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. **Fuel**, v. 116, p. 409-497, 2014b.

HANSDAH, D.; MURUGAN, S.; DAS, L. M. Experimental studies on a DI diesel engine fueled with bioethanol-diesel emulsions. **Alexandria Engineering Journal**, v. 52, n. 3, p. 267–276, 2013.

HARRAD, S. et al. Characterisation and source attribution of the semi-volatile organic content of atmospheric particles and associated vapour phase in Birmingham, UK, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4985-4991, 2003.

HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T.; LUHANA, L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. **Environment Science Technology**, v.30, p.825-832, 1996.

HE, C. et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. **Fuel**, v. 89, p. 2040-2046, 2010.

HO, K. F. et al. Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v.43, p.6343-6351, 2009.

HOW, H. G. et al. Engine performance, emission and combustion characteristics of a common-rail diesel engine fuelled with bioethanol as a fuel additive in coconut oil biodiesel blends. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1655–1659, 2014.

KARAVALAKIS G.; STOURNAS S.; BAKEAS E. Effects of diesel/biodiesel

blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and Athens driving cycles. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1745-52, 2009.

KARTHIKEYAN S.; BALASUBRAMANIAN R. Determination of Water-Soluble Inorganic and Organic Species in Atmospheric Fine Particulate Matter. **Microchemistry Journal**, v. 82, p. 49–55, 2006.

KEYTE, I. J.; ALBINET, A.; HARRISON, R. M. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro- derivative compounds measured in road tunnel environments. **Science of the Total Environment**, v.566-567, p.1131-1142, 2016.

KIM, H.; CHOI, B. The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 157–163, 2010.

KISHIKAWA, N.; KURODA, N. Analytical techniques for the determination of biologically active quinones in biological and environmental samples. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 87, p. 261-270, 2014.

KOOTER I. M. et al. Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter. **Atmospheric Environment**, v.45, p. 1574-80, 2011.

KWANCHARON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. **Fuel**, v. 86, n. 7–8, p. 1053–1061, 2007.

LABECKAS, G.; SLAVINSKAS, S.; MAŽEIKA, M. The effect of ethanol-diesel-biodiesel blends on combustion, performance and emissions of a direct injection diesel engine. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 698–720, 2014.

LAPUERTA, M. et al. Stability, lubricity, viscosity, and cold-flow properties of alcohol-diesel blends. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4497–4502, 2010.

LAYSHOCK, J. A.; WILSON G.; ANDERSON, K. A. Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices. **Environmental Toxicology and**

Chemistry, v. 29, p. 2450 – 2460, 2010.

LI, Q.; WYATT A.; KAMENS R. M. Oxidant generation and toxicity enhancement of aged-diesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v.43, p.1037-42, 2009.

LIU, L-B.; LIU, Y.; LIN, J-M.; TANG, N.; HAYAKAWA, K.; MAEDA, T. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p.1-11, 2007.

MARICQ, M. M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. **Journal of Aerosol Science**, v. 38, n. 11, p. 1079–1118, 2007.

MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. **Environment Science Technology**, v.33, p.3091-3099, 1999.

MARTINS, J. **Motores de Combustão Interna**. 3ª Ed. Porto: Publindústria, 2011.

MEADOR, J. P.; CASILLAS, E.; SLOAN, C. A.; VARANASI, U. Comparative bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by two infaunal invertebrates. **Marine Ecology Progress Series**, v.123, p.107-124, 1995.

MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and diesel vehicles. **Environment Science Technology**, v.32, p.450-455, 1998.

MURCAK, A. et al. Effects of ethanol-diesel blends to performance of a DI diesel engine for different injection timings. **Fuel**, v. 109, p. 582–587, 2013.

PANDEY, S. K., KIM, K. H., BROWN, R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Trends Anal. Chem**, v. 30, p. 1716-1739, 2011.

PARK, S. H.; CHA, J.; LEE, C. S. Impact of biodiesel in bioethanol blended

diesel on the engine performance and emissions characteristics in compression ignition engine. **Applied Energy**, v. 99, p. 334–343, 2012.

PORTET-KOLTALO, F.; MACHOUR, N. Analytical Methodologies for the Control of Particle-Phase Polycyclic Aromatic Compounds from Diesel Engine Exhaust; **InTech**, v.4, p.91-116, 2013.

PRAPTIJANTO, A. et al. Effect of ethanol percentage for diesel engine performance using virtual engine simulation tool. **Energy Procedia**, v. 68, p. 345–354, 2015.

PUTRASARIA, Y.; NURA, A.; MUHARAMA, A. Performance and emission characteristic on a two cylinder di diesel engine fuelled with ethanol-diesel blends. **Energy Procedia**, v. 32, p. 21–30, 2013.

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

RAVINDRA, K.; MITAL, A. K.; GRIEKEN, R. VAN. Health Risk Assessment of Urban Suspended Particulate Matter with Special Reference to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. **Environmental Health**, v.16, p.169-189, 2001.

RAVINDRA K.; SOKHI R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v.42, p.12898-921, 2008.

ROJAS, N. Y.; MILQUEZ , H. A.; SARMIENTO, H. Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. **Atmospheric Environment.**, v.45, p. 6158-6162, 2011.

SABINO, F. C. et al. HPA e Nitro-HPA em Ambiente Semi fechado Impactado por Emissão da Combustão de Diesel/Biodiesel (B5). **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.7, p. 245-252, 2015.

SANDERSON, P.; DELGADO-SABORIT, J. M.; HARRISON, R. M. A review of

chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles.

Atmospheric Environment, v. 94, p. 353–365, 2014.

SANTOS, A. G. et al. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of Chromatography A**, v. 1435, p. 6–17, 2016.

SARTORIUS. Stainless steel in-line 47mm filter holder 16254. Disponível em: <https://www.sartorius.com/fileadmin/fm-dam/sartorius_media/Lab-Products-and-Services/Lab-Filtration/General/Catalogues/Cata_Lab-Filtration_SLU0006-e.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2015.

SHAAFI, T.; VELRAJ, R. Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel-soybean biodiesel blend fuel: Combustion, engine performance and emissions. **Renewable Energy**, v. 80, p. 655–663, 2015.

SHAHIR, S. A. et al. Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of properties, material compatibility, safety and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 379–395, 2014.

SHAHIR, V. K. et al. Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 686–697, 2015.

SUBRAMANIAM, D. et al. Bio-diesel production and its engine characteristics - An expatiate view. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 361–370, 2013.

SZULEJKO, K.H.; KIM, R.J.C.; BROWN, M.S. Bae, Review of progress in solvent extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. **Trends Anal. Chem**, v. 61, p.40-48, 2014).

THOMPSON, M.; ELLISON, L.R.; WOOD R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. **Pure Appl. Chem**, v. 74, p. 835-855, 2002.

TORRES-JIMENEZ, E. et al. Physical and chemical properties of ethanol – biodiesel blends for diesel engines. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 8, p. 2002–2009, 2009.

TSAI, J. H. et al. Emissions from a generator fueled by blends of diesel, biodiesel, acetone, and isopropyl alcohol: Analyses of emitted PM, particulate carbon, and PAHs. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 195-202, 2014.

TSE, H.; LEUNG, C. W.; CHEUNG, C. S. Investigation on the combustion characteristics and particulate emissions from a diesel engine fueled with diesel-biodiesel-ethanol blends. **Energy**, v. 83, p. 343–350, 2015.

TUTAK, W. Bioethanol E85 as a fuel for dual fuel diesel engine. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 39–48, 2014.

USEPA. Regulamentos. Disponível em: <<https://www.epa.gov/laws-regulations>>. Acesso em: 15 jul. 2015.

VINIKOOR-IMLER, L. C.; DAVIS, J. A.; LUBEN, T. J. An ecologic analysis of county-level PM_{2.5} concentrations and lung cancer incidence and mortality. **International journal of environmental research and public health**, v. 8, n. 6, p. 1865–1871, 2011.

VIONE, D. et al. Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. **Chemical Society Reviews**, v.35, p. 441–453, 2006.

VU, T. V.; DELGADO-SABORIT, J. M.; HARRISON, R. M. Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 114–132, 2015.

WALGRAEVE, C. et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**. v. 44, p. 1831-1846, 2010.

WANG, Y.; LIU, H.; LEE, C. F. Particulate matter emission characteristics of diesel engines with biodiesel or biodiesel blending : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p. 569–581, 2016.

YILMAZ, N. et al. Investigation of CI engine emissions in biodiesel-ethanol-

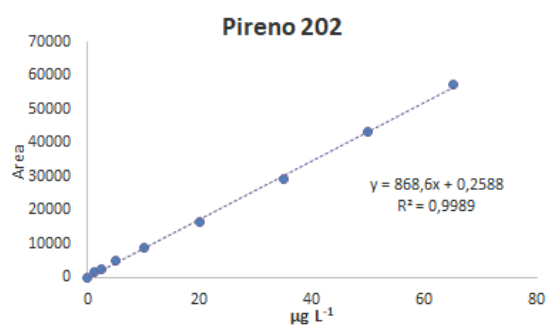
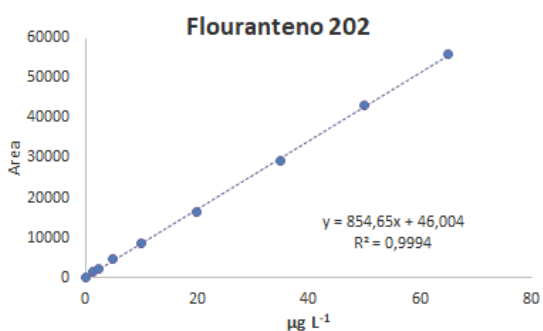
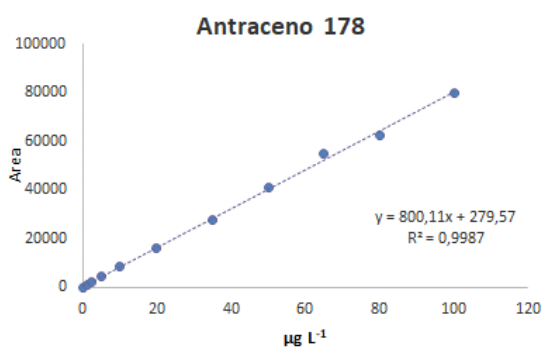
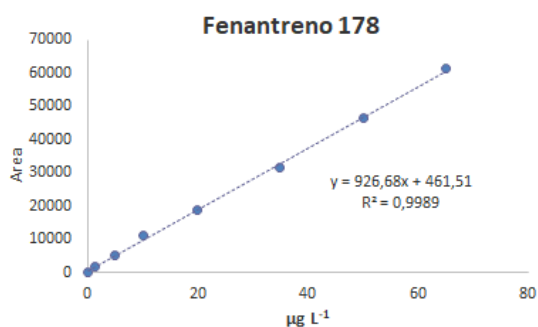
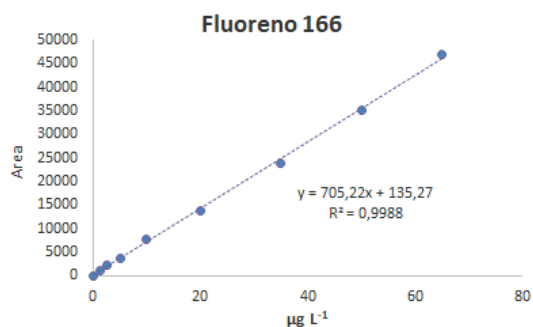
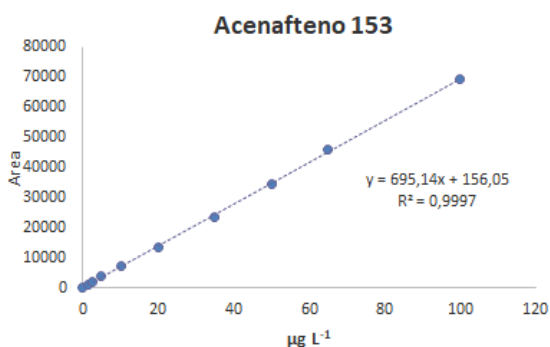
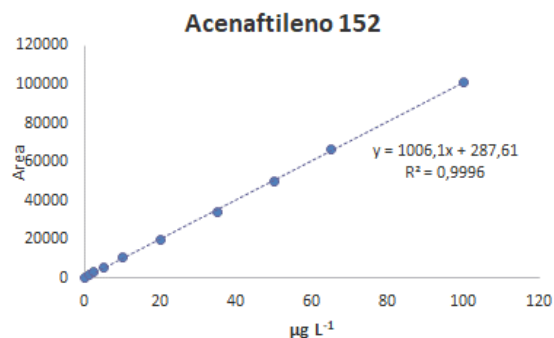
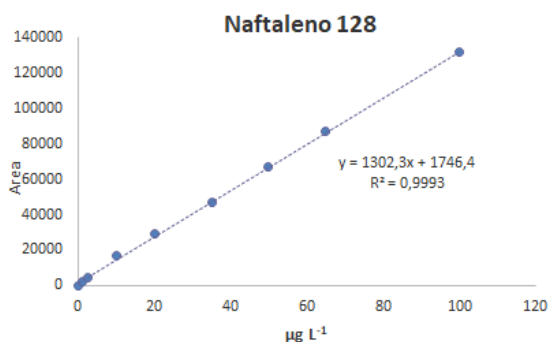
diesel blends as a function of ethanol concentration. **Fuel**, v. 115, p. 790–793, 2014.

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

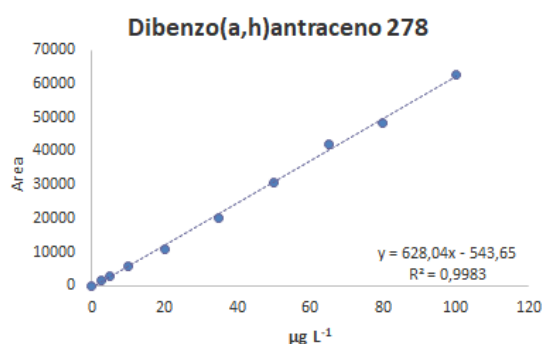
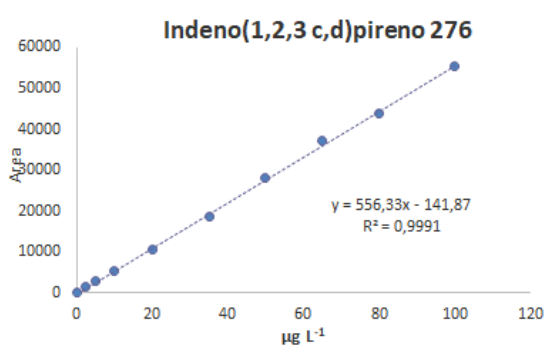
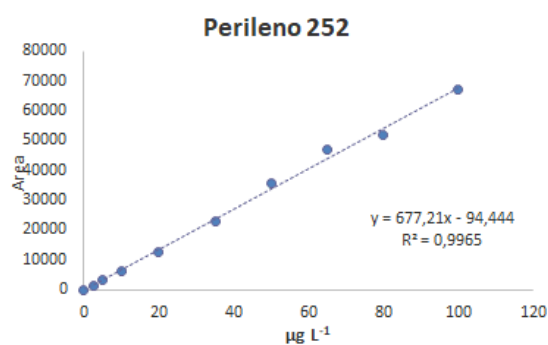
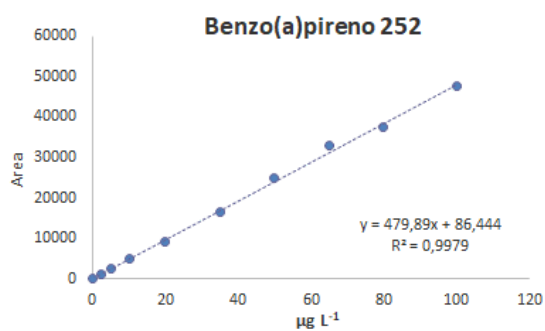
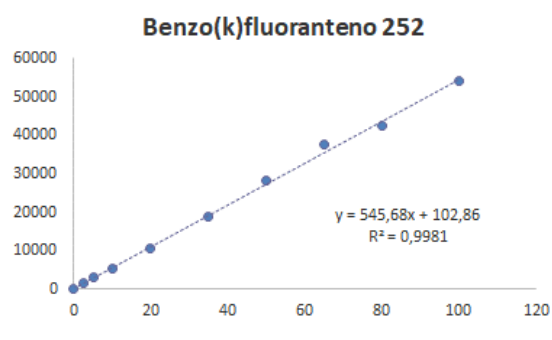
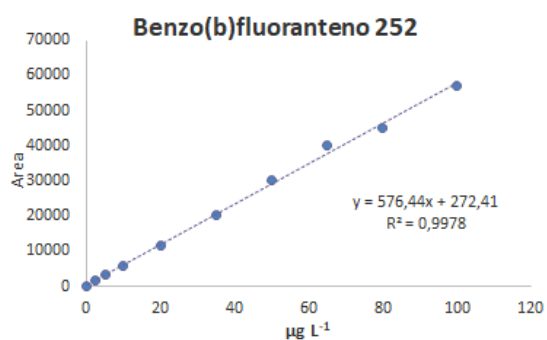
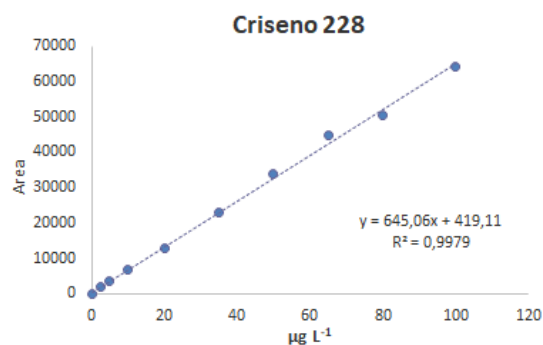
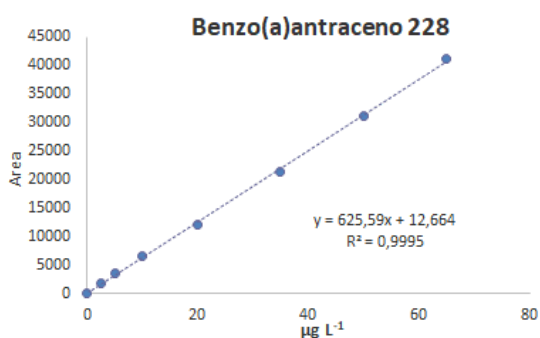
YING, W.; LONGBAO, Z.; HEWU, W. Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels. **Atmospheric Environment**, v.40, p.2313-2320, 2006.

ZIELINSKA, B.; SAMY, S. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons **Anal Bioanal Chem.** v. 386, p. 883–890, 2006.

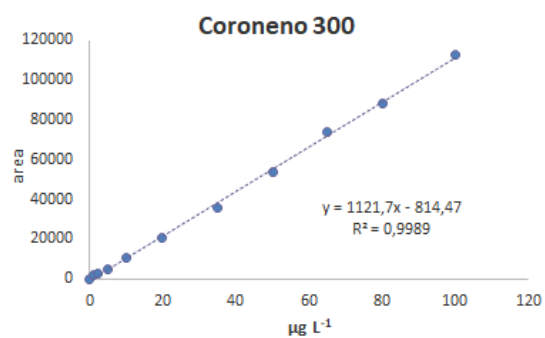
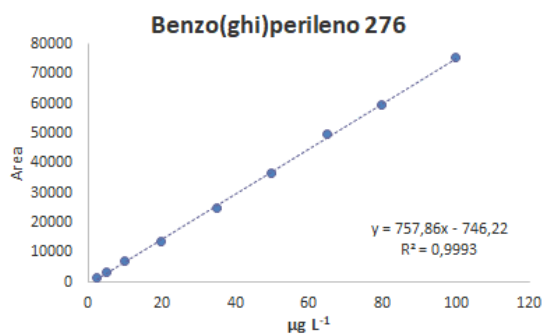
APÊNDICE A - Curvas analíticas dos HPA estudados.



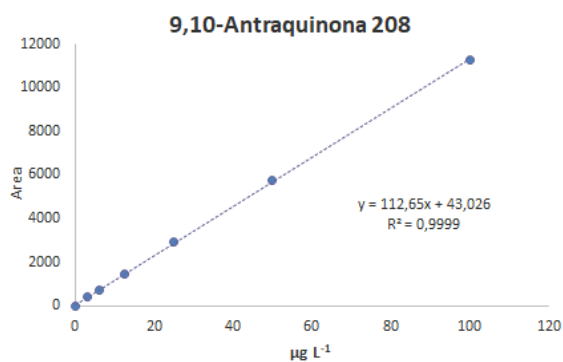
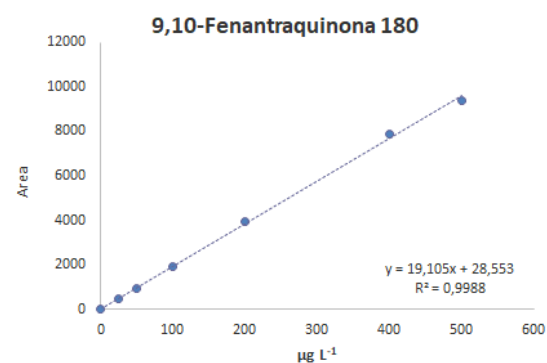
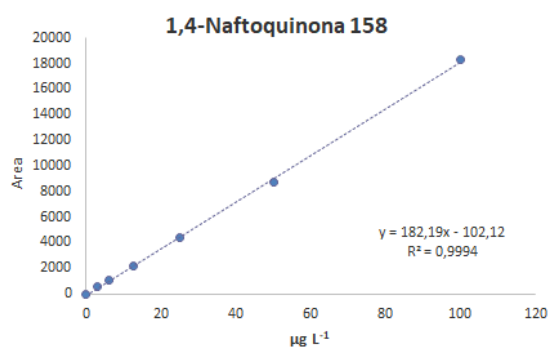
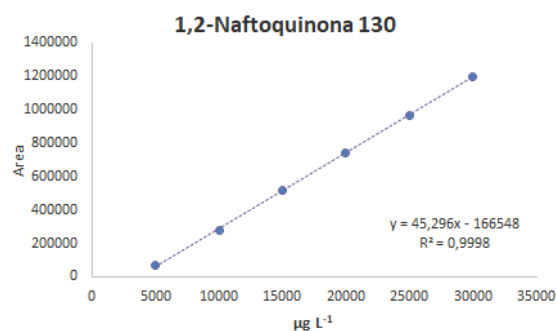
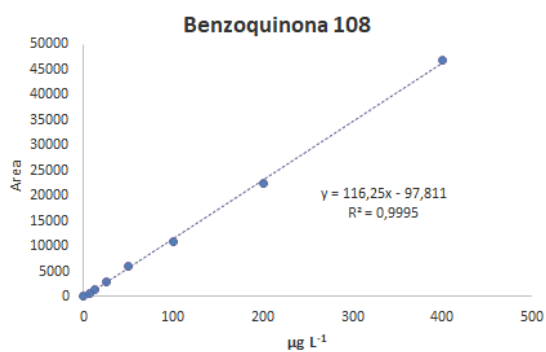
Continuação APÊNDICE A - Curvas analíticas dos HPA estudados.



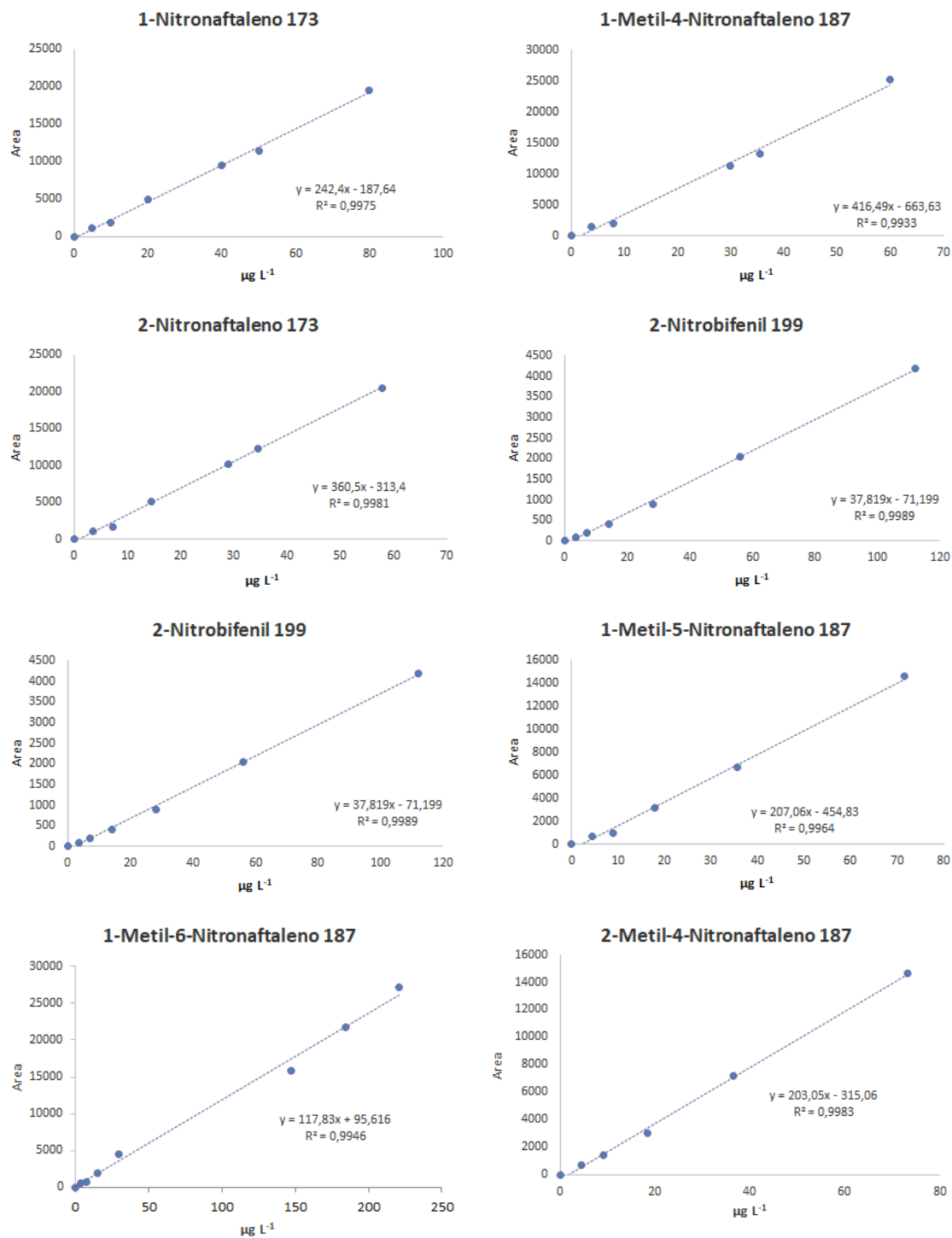
Continuação APÊNDICE A - Curvas analíticas dos HPA estudados.



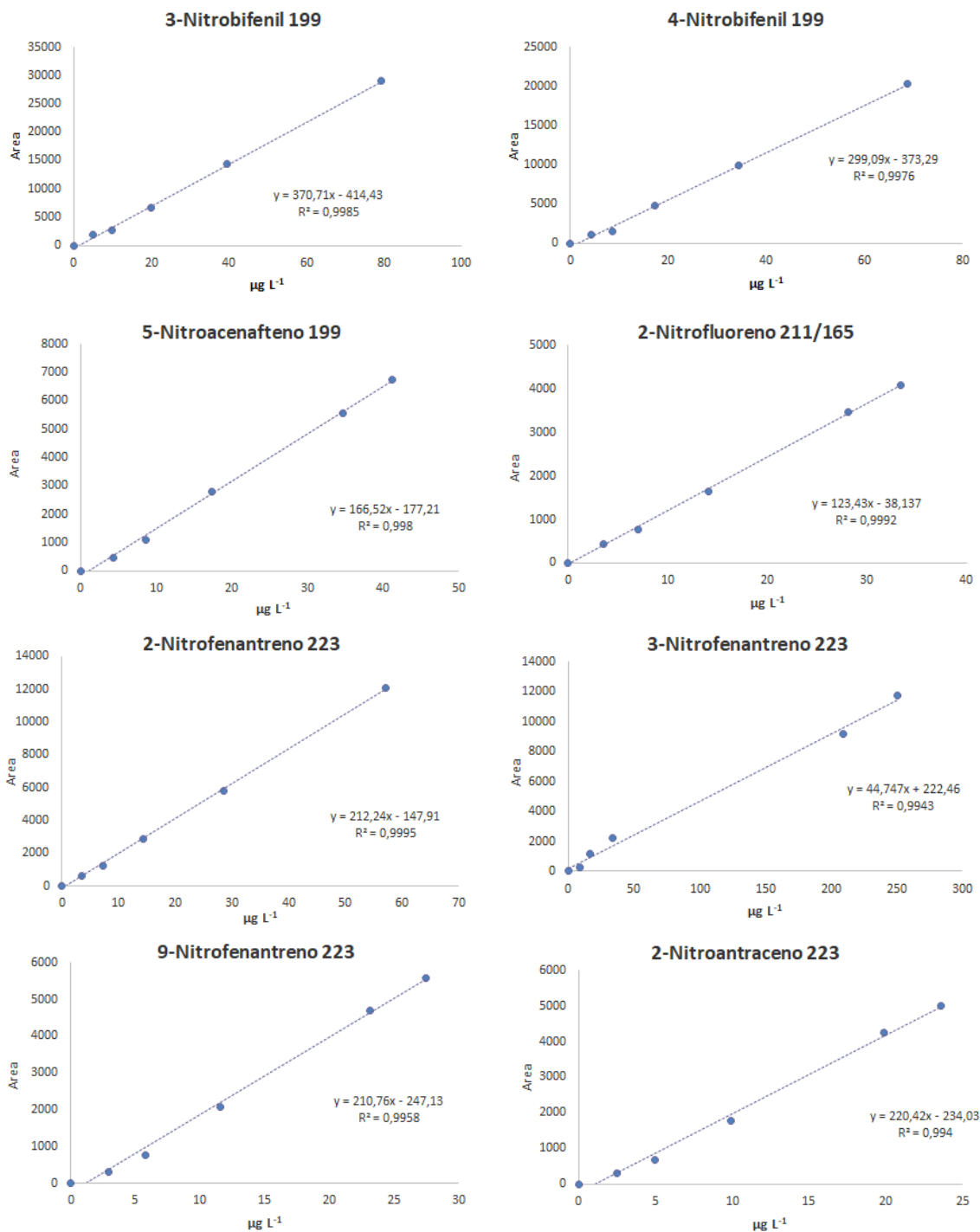
APÊNDICE B - Curvas analíticas das quinonas estudados.



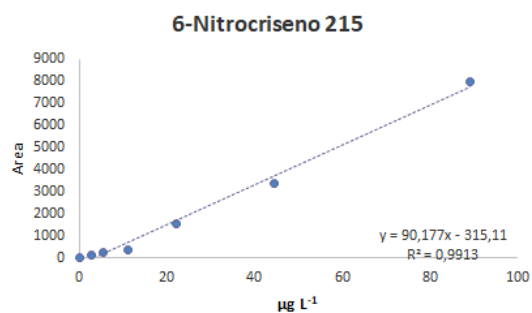
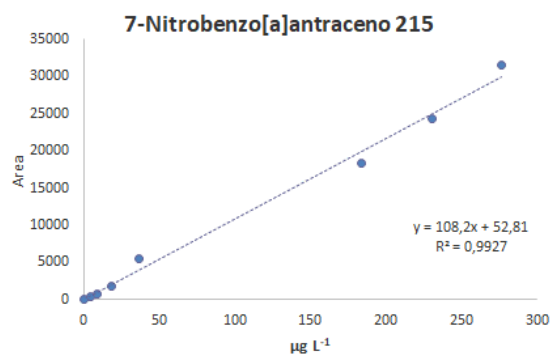
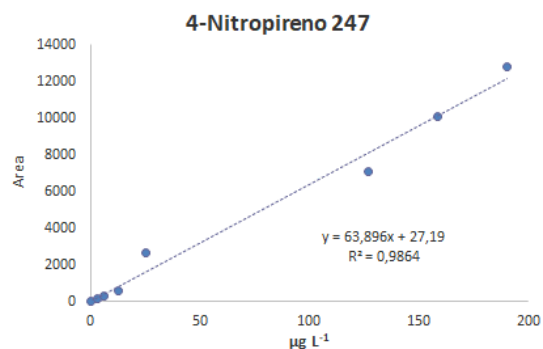
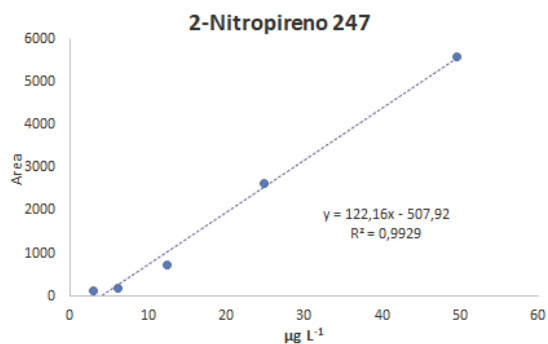
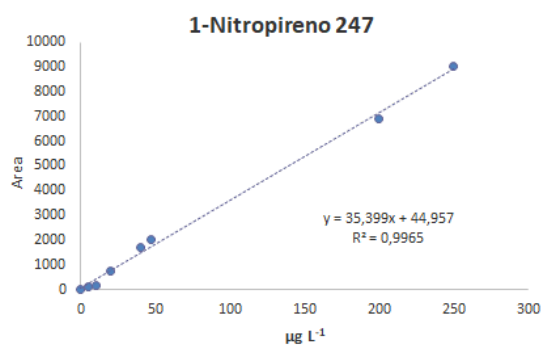
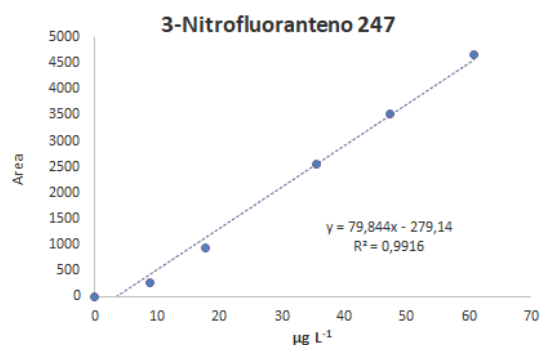
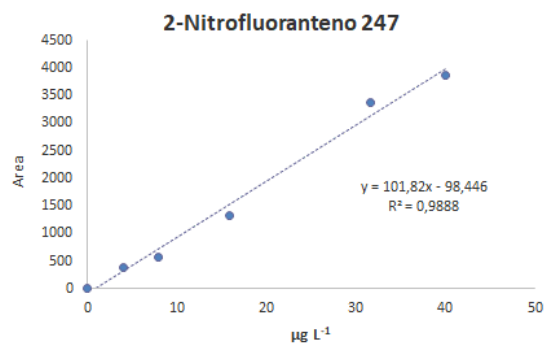
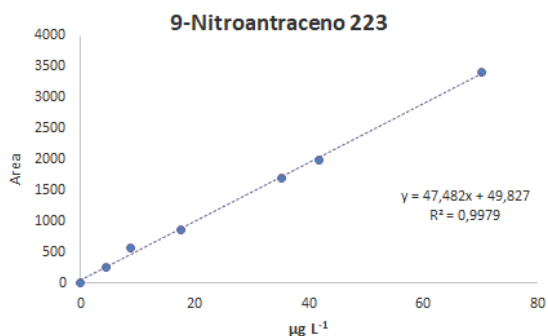
APÊNDICE C - Curvas analíticas dos nitro-HPA estudados.



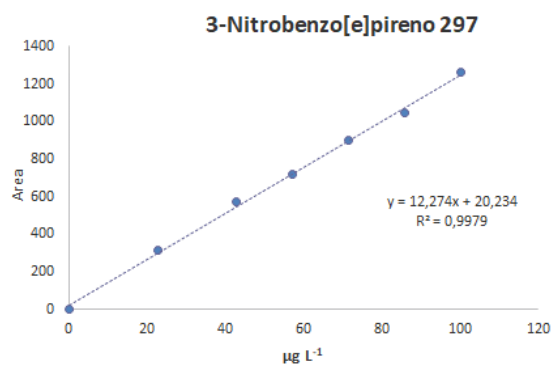
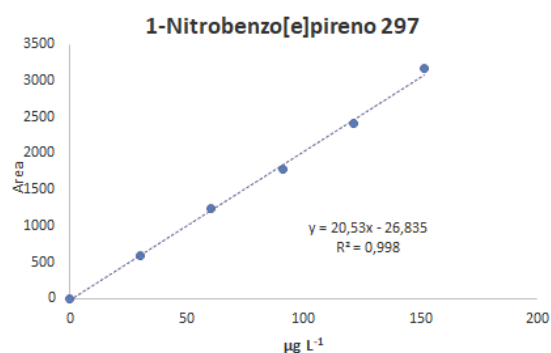
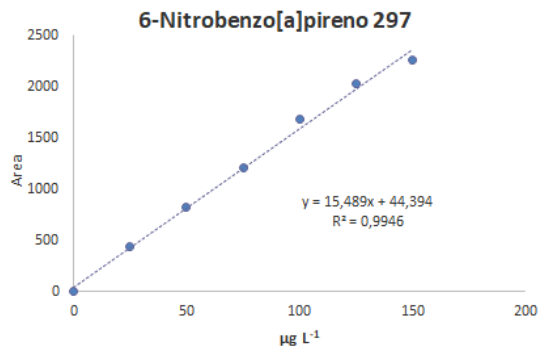
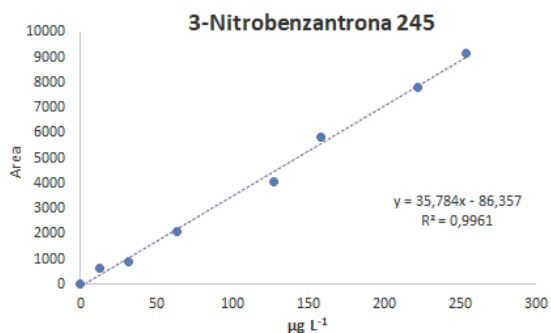
Continuação APÊNDICE C - Curvas analíticas dos nitro-HPA estudados.



Continuação APÊNDICE C - Curvas analíticas dos nitro-HPA estudados.



Continuação APÊNDICE C - Curvas analíticas dos nitro-HPA estudados.



APÊNDICE D - Acompanhamento de pesagem dos filtros.

Acompanhamento de Pesagem dos Filtros	
Instituição	SENAI - CIMATEC
Projeto de Pesquisa	Estudo do Perfil de Emissão de Material Particulado Oriundo da Queima de Misturas de Diesel/Biodiesel/Etanol
Balança	Micro-analítica (Mettler Toledo AX26)
Tipo de Filtro	Membrana de PTFE de 47 mm de diâmetro e 1 µm de poro
Operador	Joilson Nascimento Paim
Data	13/06/2016

Nº	Cod	peso 1 (gramas)	peso 2 (gramas)	massa final (gramas)	Observações
1	CM015	0,071295	0,072267	0,000972	MP _{1,0}
2	CM020	0,069911	0,070784	0,000872	
3	CM024	0,070743	0,071449	0,000705	
4	CM005	0,071179	0,071923	0,000743	MP _{2,5}
5	CM025	0,070836	0,071601	0,000766	
6	CM028	0,070509	0,071377	0,000868	
7	CM022	0,070728	0,071729	0,001001	MP _{1,0}
8	CM014	0,070613	0,071394	0,000781	
9	CM002	0,071312	0,071947	0,000635	MP _{2,5}
10	CM004	0,068529	0,069340	0,000811	
11	CM008	0,070662	0,071301	0,000639	
12	CM023	0,070424	0,071196	0,000772	MP _{1,0}
13	CM010	0,071266	0,072385	0,001119	
14	CM012	0,069003	0,069854	0,000851	
15	CM016	0,069588	0,070437	0,000849	MP _{2,5}
16	CM018	0,071603	0,072624	0,001021	
17	CM009	0,070132	0,071033	0,000901	
18	CM003	0,070105	0,071782	0,001678	

APÊNDICE E - Dados de coleta CVS.

CVS - Campanha de Coleta

Mistura	MP	Coleta	Vazão In Ar de diluição	Vazão Out Vazão total	Vazão exaustão	Razão de diluição	Diluição CVS	Massa (µg)
B7	PM1,0	1	7,00	7,28	0,28	25,4	27,4	972,0
B7	PM1,0	2	7,01	7,27	0,26	27,1	27,5	872,5
B7	PM1,0	3	7,15	7,38	0,23	31,0	32,0	705,5

Mistura	MP	Coleta	Vazão In Ar de diluição	Vazão Out Vazão total	Vazão exaustão	Razão de diluição	Diluição CVS	Massa (µg)
B7	PM2,5	1	7,08	7,29	0,21	33,7	34,4	743,5
B7	PM2,5	2	7,11	7,29	0,18	38,9	40,5	765,5
B7	PM2,5	3	7,13	7,44	0,31	22,9	24,2	868,0

Mistura	MP	Coleta	Vazão In Ar de diluição	Vazão Out Vazão total	Vazão exaustão	Razão de diluição	Diluição CVS	Massa (µg)
B7E3	PM1,0	1	6,93	7,37	0,45	15,5	17,1	1001,1
B7E3	PM1,0	2	6,09	7,27	0,27	22,9	24,3	780,5
B7E3	PM1,0	3	6,12	6,37	0,25	24,2	26,8	635,0

Mistura	MP	Coleta	Vazão In Ar de diluição	Vazão Out Vazão total	Vazão exaustão	Razão de diluição	Diluição CVS	Massa (µg)
B7E3	PM2,5	1	6,16	6,33	0,16	38,2	40,8	811,0
B7E3	PM2,5	2	6,20	7,29	0,14	43,3	44,7	639,0
B7E3	PM2,5	3	6,05	6,23	0,18	33,3	35,4	772,0

Mistura	MP	Coleta	Vazão In Ar de diluição	Vazão Out Vazão total	Vazão exaustão	Razão de diluição	Diluição CVS	Massa (µg)
B7E10	PM1,0	1	5,98	6,20	0,22	26,6	27,6	1118,5
B7E10	PM1,0	2	6,00	6,17	0,17	35,5	37,1	850,5
B7E10	PM1,0	3	6,04	6,20	0,17	36,4	38,7	848,5

Mistura	MP	Coleta	Vazão In Ar de diluição	Vazão Out Vazão total	Vazão exaustão	Razão de diluição	Diluição CVS	Massa (mg)
B7E10	PM2,5	1	6,11	6,37	0,26	23,3	24,0	1020,5
B7E10	PM2,5	2	6,12	6,25	0,13	46,1	56,6	901,0
B7E10	PM2,5	3	5,91	6,15	0,23	25,4	26,7	1677,5

ANEXO A

PROTOCOLO PARA CONTROLE DA UMIDADE DOS FILTROS:

1. Colocar os filtros em envelopes de papel manteiga ou em placa de petri devidamente etiquetados.
2. Colocá-los no dessecador por 24h.
3. Após as 24h realizar a pesagem.

OBS: Manter a balança sempre limpa, e manter sempre sílica gel na estufa para utilizar.

PROTOCOLO DE PESAGEM DOS FILTROS:

Procedimento para a balança:

1. Verificar se a balança esta limpa e retirar qualquer filtro ou objeto que esteja nos arredores, deixando o ambiente limpo.
2. Verificar o nível da balança e ajustar caso necessário.
3. Ligar a balança e deixar estabilizar por 3 horas.
4. Colocar a sílica gel logo após ligá-la.
5. Tentar fazer o ajuste interno pesar e anotar o valor do peso de referência na tabela (Branco da balança).
6. Assim que estiver pronta (após as 3 horas) iniciar as pesagens.
7. Colocar os filtros a serem pesados na cabine 24h antes da pesagem sob temperatura e umidade controlada.

Procedimento para o filtro:

8. Tarar a balança
9. Passar o filtro X no estabilizados de cargas (Fonte de Polônio)
10. Levar o filtro X para balança
11. Anotar o peso após a balança estabilizar (sumir a bolinha)
12. Retire o filtro e espere a balança voltar para o zero
13. Repita a pesagem passando novamente no estabilizador de cargas

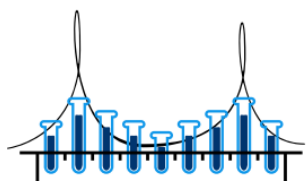
OBS:

*Pesar 2 vezes cada filtro caso tenha alteração apenas na última casa, se alterar a penúltima realizar pesagens até obter **duas pesagens consecutivas com variação apenas na última casa 0,00000Y**.

*Evite fazer qualquer movimento brusco, esta balança é **ultra** sensível a vibrações e ruídos.

*A mesma pessoa deve realizar todas as pesagens para evitar propagação de erros.

ANEXO B



18º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA
FLORIANÓPOLIS, SC, 2016

**OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE PREPARO DE AMOSTRAS DE DIESEL E SUAS MISTURAS
PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR POR ICP OES**

**Joilson N. Paim^{*} (PG)^a, Silvânio S. L. Costa (PG)^{b,c}, Sidnei de O. Souza (PG)^a,
Samir H. dos Santos (PQ)^b, Sarah A. R. Soares (PQ)^d, Carlos A. B. Garcia (PQ)^{b,c},
Lilian L. N. Guarieiro (PQ)^a, Rennan G. O. Araujo (PQ)^a**

^a SENAI CIMATEC, Salvador-BA, Brasil, 41650-010

^b Universidade Federal da Bahia, Inst. de Química, Departamento de Química Analítica,
Salvador, BA, Brasil, 40170-115

^c Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química, São Cristóvão, SE, Brasil,
40.100-000

^d Universidade Federal da Bahia, Inst. de Geociências, Departamento de Oceanografia,
Salvador, BA, Brasil, 40170-115

*e-mail: jobnascimento@yahoo.com.br

As amostras oleosas como diesel ocupam um destaque no preparo de amostra, devido a complexidade da matriz. Convencionalmente, as técnicas instrumentais introduzem estas amostras requerendo-as na forma de solução. Logo, são exigindo o uso de reagentes concentrado de alto grau de pureza, além da exposição do analista ao ambiente insalubre. O uso de ácidos diluídos usando um sistema fechado é uma alternativa no preparo de amostras, por causa da redução dos reagentes e resíduos gerados, baixos limites de detecções alcançados, etc¹. Neste contexto, o presente trabalho propõe um procedimento de preparo de amostra para determinação para determinação de Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Ti, V e Zn em amostras oleosas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O procedimento de digestão das amostras usou um bloco digestor fechado, sendo este um equipamento de baixo custo, em relação aos fornos micro-ondas já estabelecido no preparo de amostra. Foi aplicado um planejamento fatorial 23 com triplicata do ponto central², usando como variáveis escolhidas: [HNO₃: 2,0 - 4,0 mol L⁻¹], [H₂O₂: 3 - 9 % m m⁻¹], e tempo de digestão (120 - 180 min), com a temperatura fixa em 150 °C. Foi utilizada como resposta a concentração de carbono residual. A avaliação dos resultados do planejamento fatorial foi realizada através do gráfico de Pareto, sendo observado que os efeitos para concentração de HNO₃ foi significativo para o valor mínimo. Sendo assim, foram estabelecidas como compromisso para realização do procedimento de preparo de amostra com as seguintes condições: 0,3 g de amostra, [HNO₃]: 2,0 mol L⁻¹, [H₂O₂]: 3 % m m⁻¹ e tempo de digestão de 180 minutos. A amostra foi avolumada para 15 mL com H₂O deionizada. Os limites de detecção (LoD) variaram entre 0,02 (V) e 11 mg kg⁻¹(S). Foram realizados testes de adição e recuperação de dois níveis diferente de concentrações para os dezoito elementos na amostra de diesel para avaliar a exatidão e precisão do método proposto, sendo obtidos valores de recuperações entre 80 ± 2 (K) e 113 ± 1% (B) (n = 3). Foi analisado um padrão de óleo (*Oil analysis Standards*, S-21+K, CONASTAN, Canadá) para Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn, sendo os valores concordantes entre 80 ± 2 (Mg) e 111 ± 1% (Ca) (n = 3), aceitáveis para uma análise quantitativa (80 – 120%). O procedimento foi aplicado no diesel puro e nas seis misturas diesel/biodiesel/etanol produzidas em laboratório, sendo que todos os constituintes inorgânicos apresentaram valores de concentrações abaixo dos LoD's do método analítico aplicado. O uso do planejamento fatorial 2k foi eficiente na otimização das condições no processo de digestão das amostras diesel e suas misturas, possibilitando um método analítico exato e preciso.

ANEXO C



IV WORKSHOP DE PESQUISA TECNOLOGIA E INOVAÇÃO (PTI)

II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA (SIINTEC)

Desafios da Manufatura Avançada e Inovação Sustentável

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS PARA SEREM PROPOSTAS COMO COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS DE MOTORES DIESEL

Joilson Nascimento Paim¹, José Fernando Carneiro de Jesus², Ednildo Andrade Torres², Bruna Aparecida Souza Machado¹, Rennan Geovanny Oliveira Araújo³ e LÍlian Lefol Nani Guarieiro^{1,4}

¹Faculdade Senai (CIMATEC), E-mail: jobnascimento@yahoo.com.br; brunam@fieb.org.br

²Universidade Federal da Bahia/Escola Politécnica/CIENAm//INCT E&A, E-mail: nandofer98@yahoo.com; ednildo@ufba.br

³Universidade Federal da Bahia, E-mail: rgoa@01@terra.com.br⁴INCT de Energia e Ambiente (UFBA), E-mail: lilianguarieiro@gmail.com

Resumo: O crescimento da demanda de consumo dos combustíveis tem proporcionado diversas pesquisas com misturas contendo diesel, biodiesel e etanol para uso em motor diesel. O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade de misturas combustíveis para serem propostas como combustíveis alternativos para motores do ciclo diesel. Foram elaboradas 5 misturas: diesel/biodiesel/etanol (90/7/3%, 83/7/10%, 80/10/10% e 75/15/10%) e diesel/biodiesel (90/10%). As misturas foram avaliadas durante 90 dias quanto a miscibilidade dos teores de biodiesel e etanol adicionados ao combustível B7. Além disso, foram avaliadas as características físico-químicas das misturas propostas e comparadas com o combustível B7. Os resultados obtidos foram satisfatórios, e as misturas foram estáveis por 90 dias e os resultados de massa específica e viscosidade foram aceitáveis para uso.

Palavras-Chaves: *etanol; biodiesel; diesel; misturas ternárias; motor diesel.*

ANEXO D



IV WORKSHOP DE PESQUISA TECNOLOGIA E INOVAÇÃO (PTI)

II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA (SIINTEC)

Desafios da Manufatura Avançada e Inovação Sustentável

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MOTOR DIESEL UTILIZANDO MISTURAS DE DIESEL, BIODIESEL E ETANOL

Keize Katiane dos Santos Amparo¹, Marcus Vinícius Ivo da Silva², Joilson Nascimento Paim¹, Lucas Santos Fonseca¹, Caio Carvalho Bastos Oliveira¹, Lílian Lefol Nani Guarieiro^{1,3}

¹ Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, E-mail: keize.amparo@hotmail.com;

² Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC / UFRB – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, E-mail: mvisilva@ufrb.edu.br;

³ Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC / INCT de Energia e Ambiente – UFBA, E-mail: lilianguarieiro@gmail.com;

Resumo: Misturas combustíveis contendo óleo diesel, biodiesel e etanol possuem um maior teor de oxigênio na estrutura molecular da mistura combustível e pode contribuir para a melhoria do processo de combustão em motores diesel. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um motor ciclo diesel abastecido com B7, B7E3 e B7E10. Os ensaios foram realizados nas rotações de 1000, 1100, 1250, 1500 e 1750 rpm e com cargas de 10, 25, 50, 75 e 100% do torque máximo disponível em cada rotação para cada combustível. Além das curvas de desempenho, foram avaliados os consumos específicos e o rendimento térmico. Foi observado que o uso de etanol misturado em pequenas proporções não gera perdas significativas.

Palavras-Chaves: *Etanol, diesel, biodiesel, mistura ternária, desempenho;*

ANEXO E



IV WORKSHOP DE PESQUISA TECNOLOGIA E INOVAÇÃO (PTI)

II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA (SIINTEC)

Desafios da Manufatura Avançada e Inovação Sustentável

AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE NO_x, CO E CO₂ NA QUEIMA DE MISTURAS B7/ETANOL EM UM MOTOR CICLO DIESEL

Lucas Santos Fonseca¹, Marcus Vinícius Ivo da Silva¹, Keize Katiane dos Santos Amparo¹, Joilson Nascimento Paim¹, Ednildo Andrade Torres², Caio Carvalho Bastos Oliveira¹, LÍlian Lefol Nani Guarieiro^{1,3}

¹Faculdade Senai CIMATEC, E-mail: ls_fonseca@hotmail.com

²Universidade Federal da Bahia/Escola Politécnica/CIENAm/INCT E&A
ednildo@ufba.br

³INCT de Energia e Ambiente UFBA, E-mail: lilianguarieiro@gmail.com;

Resumo: A preocupação com a demanda crescente de queima de combustíveis de origem fóssil e redução de emissões de poluentes move estudos em todo o mundo com o intuito de encontrar alternativas renováveis para substituição desse tipo de combustível. O presente estudo foi realizado em um motor diesel de quatro cilindros, turbo alimentado e injeção direta, com objetivo de determinar o comportamento das emissões de NO_x, CO e CO₂. Foram avaliadas as emissões da mistura de biodiesel B7 através da variação da rotação do motor e em seguida as misturas B7, B7E3 e B7E10 foram testadas em rotação de 1500 rpm e carga fixa. Para os resultados com variação da rotação, os valores de emissões apresentaram crescimento acentuado em rotações elevadas. As misturas contendo etanol apontaram para um crescimento da concentração de NO_x, CO e CO₂ com o aumento da quantidade de etanol.

Palavras-Chaves: *Motor diesel; Emissões; Biodiesel; Etanol.*

ANEXO F

Artigo submetido: **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering.**

EMISSION AND PERFORMANCE EVALUATION OF A DIESEL ENGINE USING ADDITION OF ETHANOL TO B7 FUEL BLEND

Lílian Lefol Nani Guarieiro^{1,2}, Lucas Santos Fonseca¹, Marcus Vinícius Ivo da Silva^{1,3}, Keize Katiane dos Santos Amparo¹, Joilson Nascimento Paim¹, Caio Carvalho Bastos Oliveira¹, Bruna Aparecida Souza Machado¹, José Fernando Carneiro de Jesus³, Ednildo Andrade Torres^{2,4}

¹ SENAI CIMATEC University Technology Center, Salvador BA, Brazil

² INCT de Energia e Ambiente – UFBA, Salvador, BA, Brazil

³ Federal University of the Recôncavo of Bahia UFRB – Center of the Exact and Technological Sciences, Cruz das Almas, BA, Brazil

⁴ Federal University of the Bahia - UFBA, Polytechnic School, 40210-730 Salvador, BA, Brazil

Diesel, biodiesel and ethanol fuel blends have higher oxygen content in the chemical composition and can contribute to the improvement of the combustion process in diesel engines. This study was conducted in a diesel engine in order to determine the behavior of NO_x, CO and CO₂ and to evaluate the performance of a diesel cycle engine fueled with fuel blends of diesel/biodiesel/ethanol (pure B7, B7 with addition of 3% ethanol - B7E3 - and B7 with addition of 10% ethanol - B7E10). Emissions of fuel blends were evaluated by the engine speed variation and then the fuel blends were tested in speed of 1500 rpm and constant load. Assays were performed at engine speeds 1000, 1100, 1250, 1500 and 1750 rpm and with loads of 10, 25, 50, 75 and 100 %, on the maximum torque available on every speed for each fuel. Through the performance curves were evaluated the specific consumption and thermal efficiency. For results varying the engine speed, the emission values showed strong growth in high speed. Blends containing ethanol increased NO_x, CO and CO₂ emissions with increasing amount of ethanol. There was a small decrease in the maximum torque and power available at each speed with increasing ethanol content in the blend. However, in a situation of vehicular application, this decrease would be more easily perceived, only in some points of partial load regime, causing considerable reductions of thermal efficiency.

Keywords: ethanol, diesel engine, emission, biodiesel, fuel blends
author's email: lilianguarieiro@gmail.com