e

Influência de combustíveis, aditivos e lubrificantes na emissão de dioxinas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em veículos do ciclo Otto

RUI DE ABRANTES

Tese apresentada ao programa de
Pós-graduação em Saúde Pública da
Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Saúde
Pública.

Área de Concentração: Saúde
Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção

São Paulo
2007

É expressamente proibida a comercialização deste documento na sua forma impressa ou eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos ou científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da tese.

49159/2007 doc

Dedicatória

Aos meus pais,

À minha esposa,

Às minhas filhas

E ao meu irmão.

Agradecimentos

Talvez esta parte do trabalho seja a mais difícil e ao mesmo tempo a que me causa mais entusiasmo. Acho difícil, não porque não tenha gratidão em meu coração, ao contrário, sou tão grato a tantas pessoas, que temo cometer o erro de não citar seus nomes. Desta forma, gostaria de agradecer a todos, que mesmo não tendo ajudado diretamente neste trabalho, me incentivaram a seguir em frente e também àqueles que, silenciosamente, torceram para que tudo corresse bem. Ainda assim, não poderia me furtar de registrar meus agradecimentos àqueles que acreditaram na importância deste trabalho, e muitas vezes, desapegradamente, me deram seu apoio nos momentos de necessidade.

À Ana Lúcia, minha esposa, pela paciência e revisão;

À Célia Pesquero pelos comentários, apoio e amizade;

À Célia Rech pelo seu interesse na ciência e no bem estar público;

Ao Edegar Yoshio Hirai pela amizade;

Ao Edgard José Laborde Gomes pela persistência e busca da perfeição naquilo que faz;

Ao Francisco Jorge Ferreira pelo apoio;

Ao amigo João Vicente de Assunção pela orientação e amizade;

Ao Lineu José Bassoi pelo apoio e por acreditar em mim;

À Maria Yumiko Tominaga pelo apoio;

À Gisela de Aragão Umbuzeiro pelos comentários, apoio e amor pela ciência;

À Maria Cristina Poli pelo apoio;

À Maria Cristina de Oliveira pelo apoio;

Ao amigo Vanderlei Borsari por acreditar em um mundo melhor;

Aos amigos do laboratório de veículos, sempre dispostos a colaborar: Adilson Ferreira da Silva, Dalma Pomes Salles, Edson Elpídio Neto, Eloy Raposo Mathias Júnior, Leandro Costa Quirino, Sidney Jorge de Almeida e Vanderlei Ferreira;

Aos amigos do AAEM: Paulo Rodrigues Lima e José Reginaldo Pereira;

Aos amigos do ETQR: Marcos Pie Cervera, Herlander Tadeu Ferreira, Marcelo Souza dos Anjos;

À Cetesb pelo apoio e incentivo;

À Fapesp pelo apoio financeiro e também pelas sugestões para o aprimoramento do trabalho.

Resumo

Objetivo:

Investigar as emissões de PCDD/Fs e PAHs considerados tóxicos à saúde humana em emissões de veículos leves de ignição por centelha. Avaliar a influência de combustíveis, aditivos de combustíveis e de lubrificantes na formação destes compostos. Estudar a mutagenicidade de algumas amostras coletadas.

Método:

Foram realizados ensaios padronizados em um veículo a gasool e outro a álcool, onde se variaram a qualidade dos combustíveis e o tipo de lubrificantes envelhecidos. A coleta e análise dos PCDD/Fs seguiram basicamente as recomendações do método 8290 da USEPA, enquanto que a coleta e análise dos PAHs seguiram basicamente as recomendações do método TO-13 da USEPA. Os testes de mutagenicidade foram feitos segundo o método KADO.

Resultados:

No veículo a gasool foram obtidos fatores de emissão de PCDD/Fs que variaram de não detectado a 0,08 pg I-TEQ/km, enquanto que no veículo a álcool foram observados fatores que variaram entre 0,01 I-TEQ/km e 0,18 I-TEQ/km. Quanto aos PAHs, foram observados fatores de emissão que variaram entre 0,01 µg TEQ/km e 4,61 µg TEQ/km no veículo a gasool e no veículo a álcool estes fatores variaram entre 0,01 µg TEQ/km e 0,02 µg TEQ/km. Em relação à mutagenicidade, somente um ensaio com ativação metabólica apresentou atividade mutagênica.

Conclusões:

Para o veículo a gasool, a aditivação diminuiu significativamente a emissão das OCDD e aumentou a emissão de naftaleno e fenantreno, quanto à adulteração da gasolina diminuiu a emissão de naftaleno e fenantreno. Para o veículo a álcool, não foi observada associação estatisticamente significativa entre as diversas variáveis e as emissões. Quanto a mutagênese, não foi possível chegar a uma conclusão, uma vez que as condições utilizadas prejudicaram a avaliação.

Descritores: PAHs. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Dioxinas. Furanos. PCDD/Fs. Emissões veiculares. Poluição do ar. Poluentes tóxicos.

Abstract

Objective:

To investigate the emission of dioxins, furans and PAHs considered toxic to human health, from spark ignition light duty vehicles. Evaluate the influence of fuels, additives of fuels and lubricant oils in the formation of these compounds. Assess the mutagenicity of some collected samples.

Method:

Standard tests were realized in a gasohol vehicle and another alcohol vehicle, the quality of fuels and kind of aged lubricant oils were varied. The sample and analysis of PCDD/Fs follow basically the recommendations of 8290 method from USEPA, while the sample and analysis of PAHs follow basically the recommendations of TO-13 method from USEPA. The mutagenicity assays were done following method of Kado.

Results:

In the gasohol vehicle were observed emission factors of PCDD/Fs that ranged between not detected and 0,08 pg I-TEQ/km, while in the alcohol vehicle were observed emission factors that ranged between 0,01 I-TEQ/km and 0,18 I-TEQ/km. Regarding PAHs, they were observed emission factors that ranged between 0,01 µg TEQ/km and 4,61 µg TEQ/km in the gasohol vehicle, and in the alcohol vehicle these factors ranged between 0,01 µg TEQ/km and 0,02 µg TEQ/km. Regarding mutagenicity, just one test with metabolic activation resented a mutagenic response.

Conclusions:

To the gasohol vehicles, the additives of fuels decreased significantly the emissions of OCDD and raised the emission of naphthalene and phenantrene, regarding the adulterated gasohol decreased the emission of naphthalene and phenantrene. To the alcohol vehicle, it was not observed significant association among variables and the emissions. Regarding mutagenic activity, it was not possible get a conclusion, once the used conditions prejudiced the essays.

Descriptors:

PAHs. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Dioxins. Furans. PCDD/Fs. Vehicular emissions. Air pollution. Toxic Pollutants.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	IX
Abreviações:	XIII
Abreviações:	XIII
1 Introdução	15
2 Objetivos	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3 Revisão bibliográfica	23
3.1 Dioxinas e furanos	23
3.1.1 Classificação	24
3.1.2 Toxicidade equivalente	25
3.1.3 Formação	27
3.1.4 Dispersão	36
3.1.5 Contaminação	37
3.1.6 Efeitos na saúde	38
3.1.7 Medições realizadas em atmosferas urbanas	40
3.1.8 Possíveis fontes de cloro	42
3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	44
3.2.1 Toxicidade equivalente	48
3.2.2 Dispersão na atmosfera	49
3.2.3 Rotas de exposição	52
3.2.4 Efeitos na saúde	53
3.2.5 Medições realizadas em atmosferas urbanas brasileiras	56

3.3	A produção de combustíveis e óleos lubrificantes	58
3.3.1	Produção de gasolina	58
3.3.2	Produção de álcool	61
3.3.3	Aditivos de combustíveis	62
3.3.4	Óleos lubrificantes	63
3.3.5	Frota de veículos no Estado de São Paulo	64
4	Material e método	68
4.1	Infra-estrutura para a realização dos ensaios	70
4.2	Análise dos combustíveis, aditivos e lubrificantes	70
4.3	Calibração dos equipamentos	71
4.4	Condição dos ensaios	71
4.5	Coleta das amostras	75
4.5.1	Preparação do ensaio	79
4.5.2	Coleta e análise de dioxinas e furanos	80
4.5.3	Coleta e análise de PAHs	84
4.6	Avaliação preliminar de mutagenicidade	94
4.7	Metodologia de cálculo	98
4.8	Tratamento estatístico	99
5	Resultados e discussão	102
5.1	Presença de cloro nos insumos	102
5.2	Emissões de PCDD/Fs	104
5.2.1	Emissões de PCDD/Fs do veículo a gasool	104
5.2.2	Emissões de PCDD/Fs do veículo a álcool	112
5.3	Emissões de PAHs	118
5.3.1	Emissões de PAHs do veículo a gasool	118

5.3.2	Emissões de PAHs do veículo a álcool	128
5.4	Emissões de poluentes regulamentados	135
5.4.1	Emissões dos poluentes regulamentados do veículo a gasool	135
5.4.2	Emissões dos poluentes regulamentados do veículo a álcool	140
5.5	Correlações entre PCDD/Fs, PAHs e poluentes regulamentados	145
5.5.1	Veículo a Gasool	145
5.5.2	Veículo a Álcool	145
5.6	Resultados das análises de mutagenicidade	146
5.7	Comparação com outros estudos sobre emissão de PCDD/Fs	152
5.8	Comparação com outros estudos sobre emissão de PAHs	155
6	Conclusões	160
7	Referências	164
8	Anexos	178
8.1	Especificação das gasolinas	178
8.2	Especificação dos álcoois combustíveis	180
8.3	Dados brutos dos ensaios	181
	Glossário:	184

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Crescimento da frota brasileira de veículos automotores terrestres, de 1993 a 2003 (ANFAVEA, 2007).	16
Figura 2	Vendas de gasolina e AEHC, de 1996 a 2006 no território nacional (ANP, 2007).	17
Figura 3	Internações hospitalares por neoplasias na RMSP, de 1998 a 2005 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2007).	19
Figura 4	Estruturas genéricas das PCDDs e PCDFs (WHO, 2007).	23
Figura 5	Estrutura molecular dos PAHs objetos de estudo neste trabalho (WHO, 1998).	47
Figura 6	Ano de licenciamento de veículos leves no Estado de São Paulo e RMSP, em janeiro de 2006.	65
Figura 7	Crescimento da produção brasileira de veículos bicomcombustíveis, ANFAVEA (2007).	66
Figura 8	Porcentagem do tipo de tecnologia para controle de emissões por tipo de combustível de abastecimento na RMSP.	67
Figura 9	Diagrama do plano de experimentos para o veículo a gasool.	74
Figura 10	Diagrama do plano de experimentos para o veículo a álcool.	75
Figura 11	Diagrama de amostragem das dioxinas, furanos e PAHs.	77
Figura 12	Diagrama de amostragem do sistema CVS.	98
	Gasolina comum comercial (mistura de 10 postos da RMSP)	102
Figura 13	Diagrama do plano fatorial 2^2 para o veículo a gasool, sem a variável lubrificação.	109
Figura 14	Diagrama de análise fatorial do veículo a gasool com combustíveis comerciais.	111
Figura 15	Diagrama de análise fatorial do veículo a gasool com combustíveis comerciais e sem a variável lubrificação.	112
Figura 16	Proporção das PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida nos ensaios realizados nos dois veículos.	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	<i>Número de isômeros de dioxinas e furanos</i>	24
Tabela 2	<i>Fatores de toxicidade equivalentes</i>	26
Tabela 3	<i>Fatores de equivalência toxicológica e peso molecular para 16 PAHs</i>	49
Tabela 4	<i>Síntese dos resultados de genotoxicidade e carcinogenicidade dos PAHs objeto de estudo neste trabalho segundo a OMS.</i>	56
Tabela 5	<i>Principais constituintes da gasolina</i>	60
Tabela 6	<i>Limite de detecção das PCDD/Fs</i>	84
Tabela 7	<i>Íons utilizados na quantificação dos PAHs pelo modo Full Scan e íonsets utilizados para aquisição no modo SIM, listados na ordem de tempo de retenção</i>	89
Tabela 8	<i>LD e LQ dos PAHs, listados por ordem de tempo de retenção, nas análises por CG/EM no modo SCAN, em ng/μL.</i>	93
Tabela 9	<i>Resultados das análises de cloretos nos insumos de ensaios</i>	102
Tabela 10	<i>Condições de ensaio do veículo a gasool</i>	105
Tabela 11	<i>PCDD/Fs encontrados na emissão do veículo movido a gasool, em pg/km, pg I-TEQ/km, pg/L e em pg I-TEQ/L.</i>	105
Tabela 12	<i>Fatores médios de emissão de PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a gasool, sem os resultados do ensaio G4, em pg/km e em toxicidade equivalente em pg I-TEQ/km</i>	107
Tabela 13	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs do veículo a gasool com uso de CPE, sem os resultados do ensaio G4, em pg/km</i>	107
Tabela 14	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs do veículo a gasool com uso de CPE, sem os resultados do ensaio G4 e sem a variável lubrificação, em pg/km</i>	109
Tabela 15	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs totais do veículo a gasool considerando os combustíveis comerciais, sem os resultados do ensaio G4, em pg/km.</i>	111
Tabela 16	<i>Condições de ensaio do veículo a álcool</i>	114

Tabela 17	<i>PCDD/Fs encontrados na emissão do veículo movido a álcool, em pg/km, pg I-TEQ/km, pg/L e em pg I-TEQ/L.</i>	114
Tabela 18	<i>Fatores médios de emissão de PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em pg/km e em toxicidade equivalente em pg I-TEQ/km</i>	115
Tabela 19	<i>Fatores médios de emissão de PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em pg/L e em toxicidade equivalente em pg I-TEQ/L</i>	116
Tabela 20	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs do veículo a álcool com uso de CPE, em pg/km</i>	117
Tabela 21	<i>PAHs encontrados na emissão do veículo a gasool em função da distância percorrida, em µg/km e µg TEQ/km</i>	120
Tabela 22	<i>PAHs encontrados na emissão do veículo a gasool em função do consumo de combustível, em µg/L e µg TEQ/L</i>	121
Tabela 23	<i>Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a gasool, em µg/km e em toxicidade equivalente em µg TEQ/km</i>	123
Tabela 24	<i>Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função do consumo de combustível e os desvios padrão para o veículo a gasool, em µg/L e em toxicidade equivalente em µg TEQ/L</i>	124
Tabela 25	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs do veículo a gasool com uso de CPE, em µg/km</i>	125
Tabela 26	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de alguns PAHs do veículo a gasool com uso de CPE, sem a variável lubrificação, em µg/km</i>	127
Tabela 27	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs, com uso de gasool comercial comum, sem a variável lubrificação, em µg/km</i>	127
Tabela 28	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs, com uso de gasool premium, sem a variável lubrificação, em µg/km</i>	128
Tabela 29	<i>PAHs encontrados na emissão do veículo a álcool em função da distância percorrida, em µg/km e µg TEQ/km</i>	130
Tabela 30	<i>PAHs encontrados na emissão do veículo a álcool em função do consumo de combustível, em µg/L e µg TEQ/L</i>	131
Tabela 31	<i>Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em µg/km e em toxicidade equivalente em µg TEQ/km</i>	132

Tabela 32	<i>Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em $\mu\text{g/L}$ e em toxicidade equivalente em $\mu\text{g TEQ/L}$</i>	133
Tabela 33	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs do veículo a álcool com uso de CPE, em $\mu\text{g/km}$</i>	134
Tabela 34	<i>Poluentes regulamentados e autonomia encontrados na emissão do veículo movido a gasool, em g/km</i>	136
Tabela 35	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a gasool com uso de CPE, em g/km</i>	137
Tabela 36	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de alguns poluentes regulamentados do veículo a gasool com uso de CPE, sem a variável menos significativa, em g/km</i>	138
Tabela 37	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia, com uso de gasool comercial, sem a variável menos significativa, em g/km</i>	139
Tabela 38	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia, com uso de gasolina premium, sem a variável lubrificação, em g/km</i>	140
Tabela 39	<i>Poluentes regulamentados e autonomia encontrados na emissão do veículo movido a álcool, em g/km</i>	141
Tabela 40	<i>Emissão de THC por fase de ensaio no veículo a álcool, em g/fase</i>	142
Tabela 41	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a álcool com uso de CPE, em g/km</i>	143
Tabela 42	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a álcool com uso de CPE, sem a variável lubrificação, em g/km</i>	143
Tabela 43	<i>Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia, com uso de álcool comercial, sem a variável lubrificação, em g/km</i>	144
Tabela 44	<i>Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio G3</i>	147

Tabela 45	<i>Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio G4</i>	
		147
Tabela 46	<i>Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio G9</i>	
		148
Tabela 47	<i>Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio A2</i>	
		149
Tabela 48	<i>Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio A3</i>	
		149
Tabela 49	<i>Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio A4</i>	
		150
Tabela 50	<i>Fatores de emissão de PCDD/Fs encontrados por RYAN e GULLETT (2000), em pg pg I-TEQ/L e pg I-TEQ/L</i>	153
Tabela 51	<i>Fatores de emissão para motores quatro tempos, em μg I-TEQ/T combustível queimado</i>	155
Tabela 52	<i>Comparação entre as taxas médias de emissão de PAHs obtidos por ROGGE (1993) com as deste trabalho, em $\mu\text{g}/\text{km}$</i>	156
Tabela 53	<i>Comparação entre as taxas de emissão de PAHs obtidos por MIGUEL (1998) e por este trabalho, em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de combustível.</i>	158
Tabela 54	<i>Especificação da gasolina comum e gasolina premium</i>	178
Tabela 55	<i>Especificação do AEAC e AEHC</i>	180
Tabela 56	<i>Dados brutos de emissão de PCDD/Fs do veículo a gasool</i>	181
Tabela 57	<i>Dados brutos de emissão de PAHs do veículo a gasool</i>	182
Tabela 58	<i>Dados brutos de emissão de PCDD/Fs e PAHs do veículo a álcool</i>	183

Abreviações:

AEAC: Álcool etílico anidro combustível.

AEHC: Álcool etílico hidratado combustível.

CAS: de sua sigla em inglês *Chemical Abstracts Service*.

CG/EM: método que combina cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

CPE: Combustível padrão para ensaios.

DP: Desvio Padrão

EPA: de sua sigla em inglês *Environmental Protection Agency*, cujo significado é Agência de Proteção Ambiental

I-TEF: de sua sigla em inglês *International Toxicity Equivalent Factor*, cujo significado é fator de toxicidade equivalente internacional.

LD: Limite de detecção.

LQ: Limite de quantificação.

MP: material particulado.

NMHC: de sua sigla em inglês *Non Methane Hydrocarbons*, que significa hidrocarbonetos sem metano.

PAHs: de sua sigla em inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, que significa: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

PCBs: bifenilas policloradas.

PCDD/Fs: de sua sigla em inglês *Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins* - PCDDs e *Polychlorinated Dibenzofurans* –PCDFs, cujo significado são dibenzo-para-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados.

PCDDs: de sua sigla em inglês *Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins*, cujo significado é dibenzo-para-dioxinas policloradas.

PCDFs: de sua sigla em inglês *Polychlorinated Dibenzofurans*, cujo significado é dibenzofuranos policlorados.

PM₁₀: de sua sigla em inglês: *particulate matter*, cujo significado é material particulado de diâmetro inferior a 10 µm.

PROCONVE: Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores.

PTFE: Politetrafluoroetileno

RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

THC: de sua sigla em inglês *Total Hydrocarbons*, cujo significado é hidrocarbonetos totais.

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América.

1 Introdução

As atividades antropogênicas têm causado modificações em diversos ecossistemas, resultando em desequilíbrio à biota e comprometendo a qualidade de vida não só das próprias populações locais como de toda a humanidade. Dentre estas se destaca a frota mundial de veículos, que apresentou taxa anual média de crescimento de 3,00% ao ano de 1993 a 2003, atualmente a frota mundial está com mais de 837 milhões de veículos automotores (ANFAVEA, 2007), que têm lançado diariamente na atmosfera do planeta milhões de toneladas de poluentes, os quais associado às condições climáticas desfavoráveis para sua dispersão, causam episódios críticos de qualidade do ar, principalmente nos grandes centros urbanos do globo, além de contribuírem com os chamados problemas globais devido ao lançamento de gases causadores do efeito estufa.

Caso a taxa de crescimento desta frota permaneça nos atuais patamares, estima-se que nos próximos dez anos chegará a aproximadamente 1,3 bilhão de veículos, aumentando o consumo de combustíveis fósseis, o que poderá agravar ainda mais o problema de poluição atmosférica.

Neste mesmo período, de 1993 a 2003, a frota brasileira de veículos cresceu 53%, a uma taxa média anual de 3,94%, ou seja maior que a média mundial. No ano de 2003, esta frota tinha mais de 21 milhões de veículos. A Figura 1 mostra o crescimento da frota brasileira de veículos automotores terrestres, de 1993 a 2003.

Figura 1 Crescimento da frota brasileira de veículos automotores terrestres, de 1993 a 2003 (ANFAVEA, 2007).

Neste mesmo intervalo de tempo, a frota do Estado de São Paulo cresceu a taxa média ainda maior, de 4,46% ao ano, estava no ano de 2005 com mais de 15 milhões de veículos, enquanto que a RMSP^a cresceu à taxa média de 3,14% ao ano neste mesmo período, e no ano de 2005 estava com mais de 7,5 milhões de veículos.

Apesar da taxa média de crescimento da frota brasileira ser maior do que a taxa média mundial, as vendas de gasolina C e de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) no território nacional não apresentaram crescimento

^a RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

nas mesmas proporções que as vendas de automóveis, como mostrado na Figura 2. Observa-se grande consumo destes combustíveis nos anos de 1997 a 1998, seguido de diminuição de 1999 a 2003, de 2004 a 2006 verifica-se retomada do crescimento, pois a diminuição no consumo de gasolina C no ano de 2006 é, em parte, compensada pelo aumento do consumo de AEHC.

Figura 2 Vendas de gasolina e AEHC, de 1996 a 2006 no território nacional (ANP, 2007).

É possível que estas oscilações estejam associadas a utilização de veículos movidos a gás natural veicular, aumento da frota de veículos com motores de menor consumo e finalmente pelo preço dos combustíveis, que exerce forte influência na demanda destes.

No Brasil, desde 1986 foi instituído o Proconve – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, para o controle das emissões de alguns poluentes da frota de veículos novos, como os hidrocarbonetos totais e não metano (THC e NMHC), o material particulado (MP), os óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), fumaça, óxidos de enxofre (SOx) e os aldeídos (CHO), (CONAMA, 1986; 2002).

Não obstante a fixação destes limites de emissão, os veículos automotores também são responsáveis pelo lançamento de outros poluentes, que devido a sua toxicidade podem estar alterando as taxas de morbidade e de mortalidade das populações. A emissão de alguns poluentes por veículos tem potencial de causar danos à saúde humana (SALDIVA, 2001).

No período de 1998 a 2005, na RMSP, onde a principal causa de poluição atmosférica é decorrente das fontes móveis, as internações hospitalares por neoplasias malignas do aparelho respiratório tem mostrado tendência de aumento, com média de crescimento de 6% ao ano, como mostra a Figura 3.

Figura 3 Internações hospitalares por neoplasias na RMSP, de 1998 a 2005 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2007)

Os THC e o material particulado presentes na exaustão de veículos referem-se a duas classificações genéricas para diversos compostos químicos, entre os quais vários poluentes podem ter alta toxicidade, tais como algumas dibenzo-para-dioxinas policloradas (*Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins* - PCDDs), alguns dibenzofuranos policlorados (*Polychlorinated Dibenzofurans* - PCDFs) e alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon* - PAHs). Alguns destes poluentes são de reconhecida atividade tóxica e carcinógena^b em mamíferos, mesmo em concentrações muito pequenas (WHO, 1989 e 1998).

^b Atividade carcinógena refere-se promoção ou estímulo do desenvolvimento de tumor maligno no organismo (NOVO DICIONÁRIO AURÉLIO, 1986).

A UNEP 2005 adota fatores de emissão de PCDD/Fs para veículos a diesel, para veículos abastecidos com gasolina contendo chumbo tetraetila, para veículos sem conversores catalíticos abastecidos com combustível sem chumbo, enquanto que para veículos abastecidos com este mesmo combustível, mas equipados com catalisadores, o fator de emissão é considerado desprezível.

Entretanto, estudos preliminares realizados por HILDEMANN (1991) e MIYABARA (1999), indicaram a existência de compostos clorados nas emissões de veículos, o que torna possível a emissão de PCDD/Fs por veículos catalisados. Ademais não existem trabalhos referentes às emissões desses compostos em veículos a álcool, o que justifica a realização deste estudo, visando o bem estar da saúde pública.

Além disto, este trabalho busca continuar e aprofundar (i) a linha de pesquisa iniciada por ABRANTES (2002), que demonstrou que as emissões de PAHs por veículos a diesel são significativas; (ii) o trabalho desenvolvido por ASSUNÇÃO et al. (2005), que mostraram que os resultados obtidos de PCDDs e PCDFs na atmosfera do município de São Paulo merecem atenção.

A realização deste trabalho somente foi possível graças ao apoio financeiro dado pela Fapesp e ao apoio dado pela Cetesb.

Considerando que investigar as características de emissão das PCDD/Fs e dos PAHs pelos veículos automotores leves pode contribuir para aumentar o

conhecimento sobre o assunto, tendo em vista a saúde pública, foram estabelecidos os seguintes objetivos:

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Estudar a influência de combustíveis, aditivos de combustíveis e lubrificantes na formação de dioxinas cloradas, furanos clorados e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados tóxicos à saúde humana, encontrados na emissão de escapamento de veículos leves de ignição por centelha.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a existência de emissão dos 17 PCDD/Fs 2,3,7,8 substituídos e dos 16 PAHs considerados de maior toxicidade, em emissões de escapamento em veículo a gasool e em veículo a álcool, equipados com conversores catalíticos;
- Investigar influência de combustíveis, aditivos de combustíveis e óleos lubrificantes nas emissões destes compostos;
- Avaliar a atividade mutagênica de algumas amostras.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Dioxinas e furanos

De acordo com WHO (2007), as PCDDs e as PCDFs são duas classes de compostos aromáticos tricíclicos, com propriedades físico-químicas semelhantes e estruturas moleculares praticamente planares, onde átomos de cloro se ligam aos anéis benzênicos. O número de átomos de cloro pode variar entre 1 e 8, de modo que existem 75 congêneres posicionais de dioxinas e 135 de furanos, cujas fórmulas estruturais genéricas estão mostradas na Figura 4.

Figura 4 Estruturas genéricas das PCDDs e PCDFs (WHO, 2007).

O termo congênere refere-se a qualquer substância de um grupo químico, cujos componentes sejam derivados da mesma substância-mãe. O termo isômero refere-se à compostos com a mesma fórmula molecular, porém diferentes estruturas moleculares ou diferentes arranjos dos átomos no espaço. A Tabela 1 mostra o número de isômeros de dioxinas e furanos:

Tabela 1 Número de isômeros de dioxinas e furanos

Número de átomos de cloro	Abreviação	Prefixo nCl	Número de isômeros de dioxinas	Número de isômeros de furanos
1	CDD/Fs	Cloro	2	4
2	DCDD/Fs	Dicloro	10	16
3	TriCDD/Fs	TriCloro	14	28
4	TCDD/Fs	Tetracloro	22	38
5	PeCDD/Fs	Pentacloro	14	28
6	HxCFF/Fs	Hexacloro	10	16
7	HpCDD/fS	Heptacloro	2	4
8	OCDD/F	Octacloro	1	1

Extraído de: WHO (1989).

São predominantemente produzidas de modo não intencional pelas atividades antropogênicas, i.e. são subprodutos da cadeia produtiva, exceto aquelas que são produzidas para pesquisas em laboratórios (WHO, 1989), embora tenham sido identificadas na Austrália, em sedimentos fluviais de época anterior a revolução industrial, estas formações naturais são atribuídas a atividades vulcânicas e a incêndios em florestas (JÜTTNER, 1997).

3.1.1 Classificação

A dioxina mais tóxica, e por conta disto a mais estudada, é a 2,3,7,8 - tetracloro dibenzo-para-dioxina (2,3,7,8-TCDD), é classificada no grupo 1, ou seja, é considerada como carcinogênica para humanos (IARC, 1997).

Além desta, importantes instituições ambientais consideram outros 16 congêneres tóxicos, porém com toxicidade menor, como será visto no item 3.1.2, estes são classificados pela IARC no grupo 3, ou seja, não são considerados como carcinogênicos para humanos, embora pareçam exercer atividade teratogênica^c.

3.1.2 Toxicidade equivalente

Como cada uma das PCDD/Fs apresenta toxicidade diferente das demais, foi criado o conceito de toxicidade equivalente, para facilitar o entendimento de informações ambientais. Este conceito permite, de maneira simples, mostrar o risco de exposição a diversos poluentes, como se a população estivesse exposta a um único composto, neste caso a 2,3,7,8-TCDD.

Estabeleceu-se toxicidade 1 para 2,3,7,8-TCDD e através de testes em laboratórios, determinou-se potenciais de toxicidade para as demais PCDD/Fs. Os fatores de toxicidade equivalente (TEF) dos 17 congêneres ativos, adotados por três importantes instituições ambientais, a saber: Agência Ambiental Americana (USEPA), Comitê de Desafios da Sociedade Moderna da Organização do Tratado do Atlântico Norte (NATO/CCMS) e Organização Mundial da Saúde (WHO), estão mostrados na Tabela 2. Sendo que para os demais PCDD/Fs o TEF é zero.

^c Teratogênica relativo a produção de má formação congênita, ou formação de monstruosidade (NOVO DICIONÁRIO AURÉLIO, 1986).

Tabela 2 Fatores de toxicidade equivalentes

	Número CAS	USEPA ¹	NATO/ CCMS ¹	WHO ²
2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	1,0	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	0,5	0,5	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	0,01	0,01	0,01
OCDD	3238-87-9	0,001	0,001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	51207-31-9	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-38-8	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	0,01	0,01	0,01
OCDF	39001-02-0	0,001	0,001	0,0003

Extraído de: ¹GROSSI (1993) e ²VAN DEN BERG et al. (2006).

Na tabela acima, pode-se verificar há concordância entre a USEPA e a NATO/CCMS para as 17 dioxinas e furanos apresentados e concordância para 12 destes entre as três instituições, somente cinco TEFs apresentam valores divergentes, destacados na tabela acima em negrito. A WHO considera o dobro o TEF da 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,7 vez menor os TEFs de 1,2,3,7,8-PeCDF e 2,3,4,7,8-PeCDF e 3 vezes menor o TEF de OCDD e OCDF (GROSSI (1993); VAN DEN BERG et al., 2006).

3.1.3 Formação

De acordo com STANMORE (2004), as PCDD/Fs formam-se basicamente em processos de combustão onde estão presentes átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e cloro, cujas reações muitas vezes são catalisadas pela presença de metais. Substâncias cloradas contribuem com átomos de cloro para a formação das moléculas de dioxinas ou furanos diretamente ou por moléculas intermediárias que, por sua vez, formam as dioxinas ou furanos.

Em processos de combustão esta formação pode ser explicada por três principais vias, que ocorrem simultaneamente:

- 1) O material utilizado para a combustão já contém PCDDs e PCDFs e uma parte sobrevive ao estresse térmico imposto pelo calor de incineração ou processo de combustão e em seguida é lançado na atmosfera, como é o caso dos incineradores;
- 2) craqueamento e reordenação molecular dos compostos precursores. Ocorre quando os compostos precursores são hidrocarbonetos aromáticos clorados que têm suas estruturas moleculares reformuladas para PCDD/Fs. Dentre os precursores identificados, estão as bifenilas policloradas, os fenóis clorados e os benzenos clorados;
- 3) sintetizados na zona de resfriamento: ocorrem em processos de combustão, onde diversas substâncias, não definidas como precursoras, reagem e formam precursores intermediários, que por sua vez geram

PCDD/Fs. Mais freqüentes em incineradores, estes não precursores incluem diversas substâncias como produtos de petróleo, plásticos clorados, plásticos não clorados, celulose, coque, carvão, partículas de carvão e gás hidrogênio.

De acordo com STANMORE (2004) existem duas faixas de temperaturas de formação das PCDD/Fs, cada qual com suas particularidades. Podem ocorrer principalmente na fase gasosa (reação homogênea) e também na fase sólida (reação heterogênea).

O resultado final é a somatória entre as taxas de formação e as de destruição das PCDD/Fs, uma vez que, as energias de ativação das reações de destruição são maiores que aquelas das reações de formação, i.e. a taxa líquida de produção tem valores maiores a certas temperaturas para ambas reações, homogêneas e heterogêneas (STANMORE, 2004).

3.1.3.1 Formação por reações homogêneas

Na presença de chama, os principais radicais *O , *H , *OH e *O_2H podem extrair átomos de H mais rapidamente do que de cloro de anéis aromáticos, sendo que o radical OH é o mais reativo de todos sob as condições de combustão. O intervalo de temperatura para a formação máxima de PCDD/Fs ocorre entre 500 e 800 °C.

De acordo com BALLSCHMITER et al. (1980) existem 4 principais caminhos de formação das PCDD/Fs:

1. Ciclização de bifenilas policloradas;
2. ciclização de policlorodifenil éteres;
3. cloração de dibenzofuranos;
4. decloração de OCDF.

Segundo STANMORE (2004) as reações de formação sugerem que radicais de cloro formados em zonas de altas temperaturas persistem e atacam traço de aromáticos. Os precursores podem ser benzenos policlorados, fenóis policlorados ou através da condensação de hidrocarbonetos alifáticos. A taxa de formação depende da temperatura, do padrão de substituição dos clorofenóis e da quantidade de carbono e oxigênio presentes.

De acordo com WEBER (1999), as reações de destruição ocorrem pela pirólise direta ou envolvem descloração e oxidação catalisadas.

Em veículos, as temperaturas de combustão são superiores a 800 °C, de modo que não seria propício à formação das PCDD/Fs. Porém, nos instantes seguintes à combustão dos gases, durante a expansão, o pistão desce, a pressão e a temperatura dentro da câmara de combustão diminuem, a mistura ar/combustível que estava retida dentro das frestas da câmara de combustão, onde a chama não se propaga, emerge e é parcialmente oxidada. Durante estes instantes, a temperatura em regiões da câmara de combustão passa pelo intervalo entre 800 °C e 500 °C, gerando as condições propícias para a formação dos PCDD/Fs.

Pode ocorrer o mesmo com o combustível adsorvido ao óleo lubrificante, que fica nas paredes internas da câmara de combustão, e em depósitos de resíduos de combustão (SHER, 1998).

Estas condições são agravadas nos momentos de aceleração do veículo, situação em que a mistura ar/combustível fica mais rica, ou seja há excesso de combustível em relação à quantidade de oxigênio disponível para realizar a combustão.

3.1.3.2 Formação por reações heterogêneas

Quando adequadamente catalisados, os PCDD/Fs são formados em superfícies sólidas entre 200 e 400 °C. Sendo que entre 300 e 350 °C é obtida a maior taxa de formação de PCDD/Fs. Existem duas rotas de formação simultâneas: por precursores, como clorofenóis e clorobenzenos, ou pela presença de carbono, de seu termo em inglês: reação “de novo”, no entanto, estes processos necessitam de cloro ou de HCl presentes na fase gasosa (Gullet apud STANMORE, 2000).

Acredita-se que a formação das PCDD/Fs ocorra após algum precursor ter se condensado e ter sido adsorvido às partículas, onde reagem, catalisadas pela presença de cobre, ferro e outros metais. O cobre desempenha um papel relevante como catalisador na oxidação do carbono e a cloração das matrizes de carbono (STANMORE, 2000).

Em um experimento realizado por HILDEMANN (1991), com sete veículos equipados com catalisadores, ensaiados em ciclo de condução FTP-75, que é o mesmo utilizado neste trabalho e abastecidos com gasolina contendo chumbo tetraetila, foi encontrado taxa de emissão de cobre da ordem de 1,12 mg/km.

Temperaturas na faixa de 200 °C a 400 °C têm sido identificadas como condição necessária para que esta reação ocorra, sendo que temperaturas mais baixas ou mais altas inibem este processo. Este intervalo de temperatura ocorre quando os gases da combustão são resfriados ao passarem pelos dutos de exaustão, seja em processos industriais ou em automóveis.

Comparando-se os resultados de Altwicker e Mater apud STANMORE (2004) com os de Shin et al. apud STANMORE (2004), verifica-se que em incineradores de resíduos sólidos, a maior parte das PCDD/Fs está adsorvido ao material particulado, no entanto esta observação diverge da realizada por RYAN e GULLETT (2000) que obtiveram menos de 2% de PCDD/Fs em massa associado ao material particulado em testes de emissão em dois caminhões diesel.

Os 17 congêneres tóxicos têm o ponto de fusão entre 196 e 305 °C e o ponto de ebulição entre 438 e 537 °C em pressão de uma atmosfera. As respectivas pressões de vapor determinam a transferência de PCDD/Fs entre as fases sólida e gasosa.

Em avaliação realizada em siderúrgica, verificou-se que noventa por cento do total de HpCDDs estavam presentes adsorvidos ao material particulado à temperatura ambiente, enquanto que a 135 °C, esta porção era de somente 10% (Birat et al. apud STANMORE, 2004).

Os congêneres mais voláteis, ou seja, os menos clorados, são os que apresentam maiores diferenças de adsorção ao material particulado em função da temperatura quando comparado com os menos voláteis, i.e. quando a temperatura aumenta desprendem-se primeiro os mais voláteis. De modo análogo, os PAHs apresentam este mesmo tipo de comportamento (KAUPP, 1999).

Entretanto, RGHEI (1982) injetou vapor de 1,2,3,4,-TCDD com ar em um incinerador, cuja exaustão sabia-se haver material particulado e encontrou grande quantidade destes adsorvidos de maneira irreversível, da mesma forma MÄTZING (2001), observou que somente 1/3 das PCDD/Fs originalmente presente no material particulado pode ser removido por meio de extração por solventes, de onde concluiu que a ligação entre PCDD/Fs e material particulado é muito forte.

Tratando-se de fase sólida em incineradores, a principal via de formação é a reação “de novo”. A reação “de novo” foi definida por STIEGLITZ (1989) como sendo o colapso de matrizes de carbono com posterior rearranjo e formação das PCDD/Fs. O mecanismo de formação ocorre por:

1 - Produção de Cl_2 por reações catalisadas por metais, HCl e O_2 ;

2 – Cloração de anéis aromáticos por átomos de cloro, através das reações de substituição;

3 – Formação de estruturas com dois anéis por uma segunda reação catalisada por metal.

Durante a formação do material particulado, a taxa de formação das PCDD/Fs é proporcional a taxa de carbono consumido (STIEGLITZ, 1993; KUZUHARA, 2003), e depende fundamentalmente da disponibilidade de oxigênio, pois, de acordo com STANMORE (2000), quanto maior a quantidade de oxigênio, maior a concentração das PCDD/Fs, além de também exercer forte influência na distribuição de congêneres.

É necessária a presença de oxigênio em sua forma gasosa para promover a reação “de novo”, iniciando a gaseificação e o rearranjo do carbono e a liberação de átomos de cloro.

A quantidade de PCDD/Fs produzido durante a queima a 300 °C depende linearmente da concentração de carbono até 4% no material particulado, concentração acima da qual mostrou-se não aumentar mais (STIEGLITZ, 1989). No entanto ADDINK e OLIE (1995) observaram que de 0 a 2%, a taxa de formação das PCDD/Fs foi relativamente proporcional à concentração de oxigênio, porém acima desta concentração, os resultados mostraram pequenos aumentos. Além disso, quando o tempo de residência é pequeno esta correlação também não se faz tão forte.

KLAUS e STIEGLITZ (1991) sugeriram que a formação por condensação de anéis simples é uma rota menor na formação das PCDD/Fs e postularam que durante a formação “de novo”, as PCDD/Fs formam-se de estruturas tipo dioxinas e furanos preexistentes nas matrizes de carbono.

Em experimentos realizados com carbono e oxigênio marcados foi observado que PCDD/Fs foram formados principalmente por anéis preexistentes de carbono e raramente pela condensação de benzenos ou fenóis policlorados, (Scholz apud STANMORE, 2004).

Utilizando-se de PAHs como fonte de carbono, observou-se que a formação de PCDD/Fs foi proporcional ao número de esqueletos de fenantreno (IINO, 1999). Da mesma forma foi observado formação proporcional de PCDD/Fs tendo esqueleto de perileno como matriz de carbono (WEBER, 2001)

De acordo com Wikstron et al. apud STANMORE (2004), em experimentos realizados em um incinerador, a quantidade máxima de PCDDs foi obtida entre 300 e 400 °C, porém alguns furanos tiveram concentrações máximas entre 400 e 500 °C. De maneira que com o aumento da temperatura, a razão de dioxinas em relação aos furanos diminui, bem como as frações de homólogos menos clorados aumentam, ou seja os congêneres de furanos altamente clorados tendem a perder cloro.

A concentração de vapor de água também interfere na formação das PCDD/Fs. Um aumento de aproximadamente 50% de PCDD/Fs adsorvido ao material particulado foi observado quando 30% de vapor de água foi

adicionado em um sistema de combustão que, previamente sem nenhuma outra fonte de umidade, consumia 2,4,6 triclorofenol a 300 °C, porém ao adicionar-se 500 ppm de HCl gasoso suprimiu a formação das PCDD/Fs, retornando para os valores originais (Sakurai apud STANMORE, 2004).

De acordo com FÄNGMARK (1994), orgânicos clorados tendem a serem mais concentrados em partículas menores. Em estudos realizados em quatro sítios diferentes no Japão, com análise do tamanho de partícula variando entre 0,1 µm a 30 µm, observou-se que 50% do total das PCDD/Fs estavam nas partículas menores que 1,1 µm, praticamente valendo a mesma proporção para a toxicidade equivalente.

A destruição de OCDD/Fs foi observada a partir de 300 °C (COLLINA, 1995.). Da mesma forma, se observou que o tratamento térmico causa decaimento exponencial nas PCDD/Fs adsorvidas ao MP, porém LASAGNI (1991) observou que os homólogos furanos são mais estáveis que as dioxinas equivalentes.

3.1.3.3 Inibição e catálise

Há vários relatos sobre a queda na taxa de formação das PCDD/Fs na presença de inibidores como o enxofre e o nitrogênio. Observou-se que os níveis de PCDD/Fs diminuem com quantidades significativas de enxofre no combustível, isto é consistente, pois o SO₂ compete com o HCl, (STANMORE, 2000). Da mesma forma foi observado que a adição de 400

ppm de amônia reduziu a presença de PCDD/Fs em 85% (VOGG, 1987), sendo que a uréia apresentou os mesmos efeitos.

As aminas parecem desativar as superfícies do cobre pela formação de nitritos, enquanto que a ação do cloro é inibida pela presença de SO₂ na fase gasosa (RAGHUNATHAN, 1996).

Em sistemas de incineração de resíduos sólidos, a platina adicionada a catalisadores comerciais tem se mostrada efetiva na destruição térmica dos PCDD/Fs (HIRAOKA, 1991).

A platina também é bastante utilizada em catalisadores automotivos, o que sugere que a presença de dioxinas e furanos na exaustão dos veículos equipados com este dispositivo sejam pouco significativas, no entanto é provável que as emissões destes poluentes sejam maiores nos minutos iniciais de funcionamento dos veículos, situação em que o catalisador ainda está frio e não consegue promover a catálise.

3.1.4 Dispersão

Quando lançadas ao ar, alguns PCDD/Fs podem ser transportadas por longas distâncias, depositando-se no solo ou sendo carregados para os corpos d'água. A estabilidade e natureza hidrofóbica destes compostos são a causa do seu acúmulo em sedimentos e materiais orgânicos e se mantêm estáveis nos locais de disposição, porém podem ser suspensos para a atmosfera novamente.

As PCDD/Fs, por apresentarem característica lipofílica^d, acumulam-se nos seres vivos, principalmente nos tecidos adiposos, resultando em níveis detectáveis em animais e entrando na cadeia alimentar de humanos.

3.1.5 Contaminação

A propriedade de bio-acumulação torna a via oral a principal rota de exposição da população em geral. Estima-se que a ingestão de carne, laticínios e peixes, podem constituir mais de 90% da dose diária de PCDD/Fs. Além do mais, existem outras rotas de exposição, como inalação e o consumo de água contaminada, bem como em atividades ocupacionais pelo contato da pele com produtos químicos, como por exemplo pesticidas ou herbicidas, ou pela inalação de vapores ou gases de combustão (WHO, 1989).

As mais importantes fontes de contaminação atmosférica incluem:

- Combustão de produtos químicos contaminados como os fenóis clorados e seus derivados e benzenos poli clorados, herbicidas, benzenos clorados e compostos alifáticos clorados;
- Incineração de resíduos municipais, lodos de esgotos, lixos hospitalares, pneus usados;

^d Lipofílica – Que tem afinidade com gorduras, ou que é facilmente solúvel nelas, ou em substâncias apolares.

- Queima de combustíveis fósseis, inclusive em automóveis;
- Restos de produtos a base de clorofenóis e seus derivados, madeiras tratadas com produtos a base de clorofenóis, cloro no processo de branqueamento da polpa da madeira ou fabricação de papel, uso de benzenos poli clorados em fluídos para equipamentos elétricos e restos de processamento de papel.
- Siderúrgicas, fornos de arco elétrico quando operando com aço reciclado, indústrias metalúrgicas (RYAN e GULLETT, 2000; MIYABARA, 1999; GEUEKE, 1999).

3.1.6 Efeitos na saúde

Os efeitos na saúde decorrentes da exposição ao 2,3,7,8-TCDD dependem de uma série de fatores como espécie, raça, idade e gênero. As respostas tóxicas observadas em muitas espécies animais, como ratos e macacos Rhesus incluem perda de peso, hepatotoxicidade, toxicidade dérmica, lesões gástricas, atrofia do timo e imunotoxicidade, teratogenicidade, efeitos reprodutivos e carcinogênicos, mas estes efeitos não foram observados todos na mesma espécie simultaneamente. TCDDs induzem à redução de vitamina A, e em ratos e coelhos propiciam queda de pelo (WHO 1989).

Ainda de acordo WHO (1989), as TCDDs podem causar câncer pela alteração do metabolismo celular ou danificando o DNA diretamente nas células, que interferem com o processo biológico normal.

O principal efeito em pessoas expostas a grandes quantidades de 2,3,7,8-TCDD é a cloracne. Cloracne, é uma séria doença de pele, onde lesões podem aparecer principalmente na face e na parte superior do corpo. Além desta, também foram observadas erupções cutâneas, descoloração de pele e excessivos pêlos cutâneos. Também foi observada mudança no sangue e na urina, que podem indicar dano ao fígado. Verificou-se, também, alterações prolongadas na taxa de glicose e sutis mudanças nos níveis hormonais. No entanto, nenhum deles em caráter persistente (WHO, 1989).

Em dois casos de intoxicação por furanos em óleo de arroz, milhares de pessoas foram severamente intoxicadas, verificou-se diferenças de sintomas, *que variaram de acordo com a idade, gênero e dose, a partir de doses diárias de 0,05 µg por kg de peso corporal.* Porém, o maior problema observado foi a perda de peso durante vários meses (WHO, 1989).

Atualmente o limite de emissão para incineradores de resíduos sólidos na Europa é de 0,1 ng I-TEQ N/m³ (STANMORE, 2004).

Em amostragens não aleatórias da população em geral, tem sido encontrado nível médio de TCDDs da ordem de 20 ng/kg, estas se localizam principalmente nos tecidos adiposos, sendo que os níveis médios destas tendem a aumentar com a idade, sugerindo sua cumulatividade. Também foi observado que as PCDD/Fs mais cloradas, particularmente a OCDD, estão também presentes nestas amostras, indicando maior propensão à retenção. (WHO, 1989).

Aparentemente humanos dispõem de maior tendência para reter as PCDD/Fs que roedores. Alguns estudos indicam que certas PCDD/Fs em humanos têm meia-vida da ordem de 2 a 6 anos. As PCDD/Fs são predominantemente armazenadas nas gorduras, porém, em concentração menor, também são excretadas no leite, passam através da placenta, aparecem no sangue e em órgãos vitais (WHO, 1989).

Tem-se observado que algumas espécies de animais utilizados para pesquisas em laboratório, como macacos Rhesus e ratos, são muito mais sensíveis aos efeitos das PCDD/Fs que os humanos, no entanto em estudos de coorte foi verificado que em humanos há excesso de risco para cânceres reprodutivos, como câncer de mama, inclusive câncer de mama masculino, *câncer de útero e de testículos (KOGEVINAS, 2001), bem como podem* sofrer de disrupção endócrina (STANMORE, 2004).

3.1.7 Medições realizadas em atmosferas urbanas

Em sua revisão, LOHMANN e JONES (1998) verificaram que de maneira geral as PCDD/Fs apresentam valores inferiores a 10 fg I-TEQ/m³ em zonas rurais, enquanto que em zonas urbanas e industriais as concentrações variam de 100 fg I-TEQ/m³ a 400 fg I-TEQ/m³.

Em avaliação realizada no Brasil, em coletas atmosféricas de 8 horas cada realizadas nos anos de 1995 e 1996, OLIVEIRA (2002) encontrou em 2 amostras no município de São Paulo concentrações de 86 fg I-TEQ/Nm³ e

169 fg I-TEQ/Nm³. Em 2 amostras no município de Cubatão, região cuja predominância de poluição atmosférica é por origem industrial, 38 fg I-TEQ/Nm³ e 48 fg I-TEQ/Nm³. Em 5 amostras na região de Araraquara, em coletas atmosféricas simultâneas e próximas a queimadas de cana-de-açúcar, encontrou valores que variaram de 8 fg I-TEQ/Nm³ a 26 fg I-TEQ/Nm³. E, finalmente, em 7 amostras no centro do município de Araraquara, encontrou valores que variaram de 13 fg I-TEQ/Nm³ a 215 fg I-TEQ/Nm³.

Avaliações dos níveis de PCDD/Fs em três regiões distintas da cidade de São Paulo foram realizadas por ASSUNÇÃO et al. (2005), foram realizadas amostragens atmosféricas de 24 horas simultâneas, em quatro dias diferentes, de novembro de 2000 a agosto de 2001, totalizando quatro amostragens em cada local. Foram encontradas concentrações de 47 a 187 fg I-TEQ/Nm³ em regiões sob influência de emissões veiculares, de 63 a 223 fg I-TEQ/Nm³ em região sob influência de emissões veiculares e de incinerador, e de 47 a 751 fg I-TEQ/Nm³ em região sob influência de emissões industriais e veiculares, que sugerem a participação das emissões veiculares nas emissões atmosféricas.

De acordo com BALDASSARRI et al. (2005) foram observados em 52 amostragens atmosféricas na cidade de Roma, valores médios decrescentes de 60,3 fg I-TEQ/Nm³ de 2001 a 49,9 fg I-TEQ/Nm³ em 2002, atribuídos, entre outros fatores, a retirada de chumbo tetraetila da gasolina.

Em seu estudo sobre a variação da concentração nas quatro estações do ano em zona rural de Taiwan, em 24 amostras atmosféricas de 72 h cada, SHIH (2006) encontrou valores que variaram de 16 fg I-TEQ/Nm³ a 63 fg I-TEQ/Nm³, entre o verão e o inverno, respectivamente.

3.1.8 Possíveis fontes de cloro

Como dito, a presença de cloro na combustão é necessária para a formação das dioxinas e furanos. Sendo os cloretos constituintes naturais dos combustíveis fósseis, existe a possibilidade de que pequenas quantidades destes deixem de ser removidas durante o processo de refino dos combustíveis, além disso cloretos orgânicos podem ser misturados aos aditivos de combustíveis ou à gasolina premium para melhorar a performance dos motores (WHO, 1982).

De acordo com as especificações da ANP (2001), para a gasolina comercializada no Brasil, só existe limites máximos de concentração para o enxofre, benzeno e chumbo, não existe limites máximos de concentração para compostos clorados, da mesma forma, a presença de compostos clorados também não é verificada no AEAC, que é adicionado à gasolina, na proporção que varia entre 20 e 25%, de acordo com a safra da cana de açúcar. No entanto, admite-se a concentração de até 1 mg/kg de íon cloreto para o AEHC que abastece os veículos movidos a álcool e bi-combustível no

país (ANP, 2005). Estas especificações podem ser conferidas nos anexos 8.1 e 8.2.

Outra provável fonte de cloro são os óleos lubrificantes. Sendo que existem duas rotas possíveis: i) através da película de óleo de cárter, que fica na superfície dos cilindros do motor, onde pequena quantidade deste é queimado junto com o combustível e ii) através do sistema PCV (*Positive Crankcase Ventilation*), onde os vapores do óleo lubrificante são misturados ao ar, antes de serem admitidos na câmara de combustão (SHER, 1998).

Embora PEDERSEN e INGWERSEN (1980) terem identificado que esta influência não é significativa. O envelhecimento do motor, ou melhor dizendo, o desgaste ocasionado pelo atrito, aumenta as folgas das partes móveis fazendo com que maior quantidade de óleo de cárter seja queimado. Ademais, da mesma maneira como acontece com os combustíveis, à exceção do AEHC, não há limite máximo de concentração para compostos clorados nos óleos lubrificantes (ANP, 1999).

De acordo com RYAN e GULLETT (2000), as condições que influenciam a formação da PCDD/Fs em motores, permanecem relativamente desconhecidas. As concentrações de cloro e de metais nos combustível e óleo de motores geralmente estão abaixo do limite de detecção, no entanto, mesmo assim podem ser suficientes para a formação das PCDD/Fs. A temperatura, o tempo de residência, e as características da fuligem são similares às condições associadas à formação de PCDD/Fs em superfícies

catalisadas. Níveis traço de cloro e a presença de catalisadores como o cobre, o ferro e o níquel têm sido considerados como contribuintes para a formação das PCDD/Fs.

3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os PAHs constituem uma subclasse dos compostos policíclicos aromáticos (PACs); são compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis aromáticos, que podem se arranjar em linha reta, de forma angular ou em formas de cachos. Outros compostos podem se ligar aos PAHs, tais como oxigênio ou nitrogênio, formando os Oxy-PAHs ou Nitro-PAHs, respectivamente (WHO, 1998), no entanto o termo PAH apresentado neste trabalho refere-se exclusivamente aos compostos contendo somente hidrogênio e carbono em sua estrutura molecular.

Como característica geral, esta classe de compostos possui alto ponto de fusão e de ebulição, baixa pressão de vapor, e muito pouca solubilidade em água, que tende a diminuir com o aumento da massa molecular. Os PAHs são solúveis em muitos solventes orgânicos (WHO, 1998).

Têm-se encontrados PAHs em atmosferas industriais, urbanas e rurais. Os PAHs são lançados na atmosfera pela queima incompleta de combustíveis fósseis, como derivados de petróleo, carvão, óleo mineral e matéria orgânica.

Em processos industriais são utilizados como intermediários na produção de plásticos (naftaleno), nas indústrias de pigmentos (acenafteno, pireno), como secantes (antraceno, fluoranteno) e pesticidas (fenantreno), porém é provável que apenas pequenas quantidades destes são lançados ao meio ambiente como resultado direto destas atividades (WHO, 1998).

As maiores emissões na atmosfera resultam de combustão incompleta de materiais orgânicos durante processos industriais ou de transporte, como fundições de ferro, aço, alumínio, emissões veiculares, entre outras. Na natureza, as principais fontes dos PAHs são incêndios em florestas ou em atividade vulcânica (WHO, 1998).

Quanto à formação de PAHs, existem vários fatores, que podem levar à presença destes compostos nos gases de exaustão, como combustão incompleta do combustível ou do óleo lubrificante e pirosíntese de aromáticos com baixo peso molecular. Estudos mostram que quanto maior a quantidade de aromáticos no combustível, maior é a emissão de PAHs na exaustão dos veículos (WESTERHOLM, 1994; MI et al., 2000).

Em emissões veiculares, a emissão de PAHs foi associada com a condição do óleo usado. A emissão de PAHs aumenta devido ao aumento da taxa de consumo de óleo pelo envelhecimento do motor, bem como está diretamente ligada à quilometragem dos veículos, devido ao desgaste das partes móveis do motor, que permite que maior quantidade de óleo lubrificante seja queimado na câmara de combustão (LEE, 1995).

A USEPA considera como poluentes prioritários para investigação ambiental 16 compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno. A Figura 5 mostra a estrutura molecular de cada um destes compostos (WHO, 1998).

Figura 5 Estrutura molecular dos PAHs objetos de estudo neste trabalho (WHO, 1998).

3.2.1 Toxicidade equivalente

A exemplo do que foi feito para as PCDD/Fs, alguns autores sugerem que o benzo(a)pireno (BaP), que é considerado de maior carcinogenicidade, seja utilizado como referência, e possua fator 1, sugerem também que os 15 outros compostos recebam valores relativos ao potencial cancerígeno determinado a partir de ensaios comparativos em laboratório, no entanto há divergências entre os autores, persistindo até os dias atuais discussão sobre este tema.

Na Tabela 3 estão mostrados os fatores recomendados pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 1995) e por Nisbet e Lagoy apud PETRY (1996).

Verifica-se que há concordância entre a Nisbet e Lagoy apud PETRY (1996) e ATSDR (1995) para 12 destes compostos, somente quatro TEFs apresentam valores divergentes, destacados em negrito. A ATSDR (1995) considera nulo o TEF de naftaleno, dez vezes menor o TEF de criseno e benzo(k)fluoranteno e dez vezes maior o TEF de indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Tabela 3 Fatores de equivalência toxicológica e peso molecular para 16 PAHs

PAHs	CAS	Peso molecular (g/mol)	Nisbet e Lagoy* (1992)	ATSDR (1995)
Naftaleno	91-20-3	128,18	0,001	0
Acenaftileno	208-96-8	152,20	0,001	0,001
Acenafteno	83-29-9	154,20	0,001	0,001
Fluoreno	86-73-7	166,23	0,001	0,001
Fenantreno	85-01-8	178,24	0,001	0,001
Antraceno	120-12-7	178,24	0,01	0,01
Fluoranteno	206-44-0	202,26	0,001	0,001
Pireno	129-00-00	202,26	0,001	0,001
Benzo(a)antraceno	56-55-3	228,30	0,1	0,1
Criseno	218-01-9	228,30	0,01	0,001
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	252,32	0,1	0,1
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	252,32	0,1	0,01
Benzo(a)pireno	50-32-8	252,32	1	1
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	276,32	0,01	0,1
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	276,32	1	1
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	278,35	0,01	0,01

Extraído de: ATSDR (1995); *PETRY (1996)

3.2.2 Dispersão na atmosfera

Na atmosfera os PAHs de baixo peso molecular são normalmente encontrados livres, os de peso molecular intermediário encontram-se em parte livres e em parte adsorvidos ao material particulado, enquanto que os PAHs de maior peso molecular normalmente são encontrados adsorvidos ao material particulado (WHO, 1998).

De acordo com VAN VAECK et al. (1979), durante o transporte atmosférico ocorre o fenômeno de “envelhecimento” das partículas, onde os aerossóis tendem a aumentar de tamanho pelo processo de aglutinação. Entretanto, este aumento de tamanho não corresponde ao aumento da massa de PAHs adsorvidos às partículas (KATZ e CHAN, 1980).

Segundo MASCLET et al. (1986) concluiu que a distribuição entre fase sólida e fase gasosa depende da temperatura, umidade do ar, propriedade de adsorção da superfície do material particulado, peso molecular e pressão de vapor dos PAHs.

Todavia, durante o processo de transporte na atmosfera, alguns PAHs da fase sólida volatilizam, o que resulta no aumento da proporção de PAHs presentes na fase gasosa.

Em um estudo realizado por LEE (1995), foi observado que, a 30 metros de distância de um local de alta densidade de tráfego de veículos, a concentração de PAHs encontrada adsorvida ao material particulado foi 22% menor do que a concentração obtida junto ao local de lançamento destes poluentes; e, a 100 metros de distância deste, a concentração de PAHs encontrada no material particulado foi 55,7% menor.

Estes resultados indicam que significativa parcela de PAHs foi originalmente formada na fase gasosa, em altas temperaturas na câmara de combustão, mas que ao ser resfriada, logo que atingem a atmosfera, parte destes são incorporados ao material particulado por processos de adsorção e

condensação. Durante o transporte em atmosfera, parte dos PAHs mudam da fase sólida para fase gasosa novamente; além do mais podem ocorrer reações fotoquímicas, onde as participações de gases oxidantes são relevantes, que resultam na diminuição da concentração de PAHs (LEE, 1995).

O mais importante processo de reação é a fotodegradação. Os PAHs podem ser fotodegradados no ar por dois processos: fotólise direta por luz com comprimento de onda < 290 nm e fotólise indireta por pelo menos um agente oxidante como os gases O_3 e NO_3 ou o radical *OH , presentes na atmosfera (WHO, 1998).

Em região de alta densidade de tráfego de veículos, LEE (1995) encontrou concentração média de PAHs totais de 5,3 a 8,3 vezes maiores que concentrações médias de atmosferas urbana e rural.

Isto sugere que pessoas que vivem mais próximas às regiões de alto tráfego veicular, não somente estão expostas a maiores concentrações de PAHs de modo geral, mas estão expostas às maiores concentrações de PAHs adsorvidos às partículas, que aumentam riscos de câncer, devido sua dificuldade de remoção do sistema respiratório (LEE, 1995).

A estimativa da meia-vida dos PAHs na atmosfera varia de 1 dia (naftaleno) até 1 semana (pireno, criseno, benzofluoranteno, benzo(a)pireno), entretanto PAHs adsorvidos em partículas podem ser mais estáveis (WHO, 1998).

Os PAHs são removidos da atmosfera por deposição seca ou por chuvas. Os PAHs são hidrofóbicos, apresentam pouca solubilidade em água e pouco se volatiliza quando presentes nos corpos de água. Geralmente os PAHs têm forte adsorção ao material orgânico do solo e apresentam alta bioacumulação (WHO, 1998).

3.2.3 Rotas de exposição

A principal rota de exposição da população em geral é a inalação de ar com qualidade deteriorada pela presença de gases oriundos de processos de combustão, tais como a queima de tabaco, veículos automotores, processos industriais e queimas realizadas a céu aberto. A exposição também pode ocorrer pela ingestão de água ou alimentos contaminados (WHO, 1998).

Os PAHs são lentamente biodegradados em condições aeróbicas e a taxa de biodegradação diminui drasticamente com o número de anéis aromáticos. Têm sido encontradas altas concentrações de PAHs acumulados em algas, crustáceos e moluscos (invertebrados primitivos), porém em peixes e invertebrados superiores como artrópodes, equinodermos e anelídeos as concentrações têm sido baixas ou nenhuma, devido a biotransformação (WHO, 1998).

3.2.4 Efeitos na saúde

De acordo com WHO (1998), os PAHs são compostos lipofílicos e podem ser absorvidos através dos pulmões, do trato gastrointestinal e da pele. Em estudos realizados em roedores sobre a distribuição dos PAHs, tanto os PAHs originais como seus respectivos metabólitos foram encontrados em quase todos os tecidos, principalmente naqueles ricos em lipídios.

Também observou-se que os PAHs adsorvidos às partículas levam muito mais tempo para serem eliminados dos pulmões dos roedores do que em sua forma livre. Por exemplo, enquanto 50% do benzo(a)pireno adsorvido em partículas de carbono de 15 a 30 μm foi eliminado dos pulmões de “hamsters” em 60 h, o mesmo levou 10 h em partículas de mesmo material de 0,5 a 1 μm (WHO, 1998).

Observou-se que aproximadamente 3% de benzo(a)pireno foi absorvido pela pele humana através de aplicações de solução de acetona com ^{14}C -benzo(a)pireno à concentração de 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (WHO, 1998).

De acordo com WHO (1998) os PAHs têm efeitos adversos quando em contato com a pele, entre os quais a hiper ceratose^e. O benzo(a)pireno causa hipersensibilização da pele. Benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e fluoranteno tem potencial imunotóxico. O antraceno e o naftaleno causam irritação ocular moderada. Os PAHs também podem cruzar a placenta e

induzir efeitos adversos em embriões e fetos. O benzo(a)pireno também reduz a fertilidade feminina e têm efeitos em oócitos^f e desenvolvimento pós natal.

Estudos realizados por Heidelberg & Jones; Heidelberg & Weiss; Kutin et al.; Buck & Dao; Takahashi & Yasuhira; Takahashi; Mitchell apud WHO (1998) demonstraram que:

- 1) Níveis detectáveis de PAHs ocorrem em quase todos os órgãos internos;
- 2) Órgãos ricos em tecidos adiposos podem servir de estoque, de onde os hidrocarbonetos são gradualmente liberados, e;
- 3) O trato gastrointestinal contém altos níveis de hidrocarbonetos e metabólitos, mesmo quando os PAHs são administrados por outras vias, como resultado da eliminação mucociliar, deglutição e excreção hepatobiliar.

Geralmente o local de desenvolvimento do tumor depende da rota de administração, mas não está restrito àquele local, assim os metabólitos, formados no fígado, podem alcançar vários locais do corpo pela corrente sangüínea (WHO, 1998).

^e Hiper ceratose: formação anormal de substância córnea na pele.

^f Oócitos – Célula precursora do óvulo.

De acordo com WHO (1998) os PAHs considerados genotóxicos são fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, 4 apresentam resultados não conclusivos: acenaftileno, acenafteno, fenantreno e pireno.

São considerados carcinógenos: benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, 3 são não conclusivos: naftaleno, acenafteno e fenantreno. Como está mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 Síntese dos resultados de genotoxicidade e carcinogenicidade dos PAHs objeto de estudo neste trabalho segundo a OMS.

PAHs	Genotoxicidade	Carcinogenicidade
Naftaleno	Negativo	Inconclusivo
Acenaftileno	(Inconclusivo)	Sem estudos
Acenafteno	(Inconclusivo)	(Inconclusivo)
Fluoreno	Negativo	Negativo
Fenantreno	(Inconclusivo)	(Inconclusivo)
Antraceno	Negativo	Negativo
Fluoranteno	Positivo	(Positivo)
Pireno	(Inconclusivo)	Negativo
Benzo(a)antraceno	Positivo	Positivo
Criseno	Positivo	Positivo
Benzo(b)fluoranteno	Positivo	Positivo
Benzo(k)fluoranteno	Positivo	Positivo
Benzo(a)pireno	Positivo	Positivo
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Positivo	Positivo
Dibenzo(a,h)antraceno	Positivo	Positivo
Benzo(g,h,i)perileno	Positivo	Negativo

Resultados entre parênteses indicam pouca base de dados

Extraído de: WHO (1998).

3.2.5 Medições realizadas em atmosferas urbanas brasileiras

MENDONÇA (1991) em uma avaliação sobre a concentração de PAHs adsorvidos em aerossóis na atmosfera da cidade de São Paulo, em 4 amostras de 24 horas, 6 amostras de 12 horas em período diurno e 6 amostras de 12 horas em período noturno, encontrou concentrações de PAHs, que expressos em toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, variaram de 0,03 ng TEQ/m³ a 4,79 ng TEQ/m³, com média de 2,64 ± 1,89

ng TEQ/m³. Em todas as amostras coletadas foi observado que as concentrações de dibenzo(a,h)antraceno sempre foram de duas a três vezes maiores que os demais.

Estudos sobre concentrações de PAHs adsorvidos em PM₁₀ coletado da atmosfera no município de São Paulo foram efetuadas por VASCONCELLOS (1996), que encontrou, em 5 amostragens de 12 horas, das 9:00 h. às 21:00 h., concentrações, em toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, que variaram de 1,01 ng TEQ/m³ a 2,53 ng TEQ/m³, com média de $1,56 \pm 0,62$ ng TEQ/m³. A origem destes foi identificada como sendo predominantemente subprodutos da queima de combustíveis fósseis.

OLIVEIRA (2002) em coletas atmosféricas de 8 horas cada realizadas nos anos de 1995 e 1996, encontrou em 2 amostras no município de São Paulo concentrações de PAHs, que expressos em toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, correspondem a 0,04 ng TEQ/m³ e 2,29 ng TEQ/m³. Em 2 amostras no município de Cubatão, 0,01 ng TEQ/m³ e 4,81 ng TEQ/m³. Em 5 amostras na região de Araraquara, em coletas atmosféricas simultâneas e próximas a queimadas de cana-de-açúcar, encontrou valores que variaram de 2,77 ng TEQ/m³ a 23,19 ng TEQ/m³, e em 7 amostras no centro do município de Araraquara, encontrou valores que variaram de 0,04 ng TEQ/m³ a 2,23 ng TEQ/m³.

Em avaliações de PAHs totais adsorvidos ao material particulado total em Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, AZEVEDO et al. (2002)

encontraram concentrações totais que variaram de 9,31 ng/m³ a 341,90 ng/m³ na região central, de 1,03 ng/m³ a 312,09 ng/m³ em região suburbana e de 0,12 ng/m³ a 165,02 ng/m³ em região distante do centro.

Outro estudo realizado por de MARTINIS et al. (2002), também em material particulado, onde 22 amostras de 24 horas cada da atmosfera da região central de São Paulo, encontrou concentrações totais que variaram entre 0,01 ng/m³ e 60,00 ng/m³.

Em avaliação de PM₁₀ da atmosfera da Região Metropolitana de Porto Alegre, DALLAROSA (2005) encontrou valores de PAHs totais que variaram entre 0,04 e 2,3 ng/m³, sendo que neste estudo foi identificado que a maior fonte de emissão destes compostos é de origem veicular.

As emissões veiculares estão se tornando significativas em grandes centros urbanos devido à complexidade e quantidade, cada vez maior, de poluentes lançados na atmosfera. NIELSEN (1996), em seu estudo, relatou que as emissões veiculares foram responsáveis por 90% dos PAHs associados ao material particulado no ar do centro de Copenhague, Dinamarca.

3.3 A produção de combustíveis e óleos lubrificantes

3.3.1 Produção de gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos

de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, etc. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica, normalmente com moléculas contendo de 4 a 12 átomos de carbono (PETROBRÁS, 2007).

Sua composição pode variar amplamente, dependendo das características do petróleo cru, do processo disponível na refinaria, da demanda entre gasolina e outros subprodutos da refinaria, e das especificações do produto.

A gasolina é derivada dos seguintes processos (CONCAWE, 1992):

- Destilação;
- Alcoilação^g, isomerização^h e refino de solventes;
- Craqueamento (por hidrogenização, catalítica, térmica ou por vaporização);
- Reforma catalítica;
- Hidrotratamentoⁱ;
- Adição de oxigenados.

A gasolina comercial geralmente é uma mistura de craqueados, isomerados e gasolina de destilação direta. As proporções entre os hidrocarbonetos podem ser variadas com a finalidade de atingir determinadas características desejadas, como octanagem, volatilidade, qualidade das emissões, etc.

^g Alcoilação – Fixação de radicais monovalentes, geralmente extraído de álcoois, em uma molécula.

^h Isomerização - Isomerização é uma reação química onde um composto se transforma em seu isômero.

ⁱ Hidrotratamento - Processo de refino que ocupa hidrogênio.

Aditivos e combustíveis oxigenados também podem ser adicionados, com a finalidade de melhorar seu desempenho. A Tabela 5 mostra os principais constituintes da gasolina, bem como de suas propriedades e processos de obtenção.

Tabela 5 Principais constituintes da gasolina

Constituintes	Processo de Obtenção	Faixa de ebulição (°C)	Índice de Octano Motor (Clear)
Isopentano	destilação, processos de transformação, isomerização	27	75
Alcoilada	alcoilação	40 - 150	90 - 100
Nafta leve de destilação	destilação	30 - 120	50 - 65
Nafta pesada de destilação	destilação	90 - 220	40 - 50
Hidrocraqueada	hidrocraqueamento	40 - 220	80 - 85
Craqueada cataliticamente	craqueamento catalítico	40 - 220	78 - 80
Polímera	polimerização de olefinas	60 - 220	80 - 100
Craqueada termicamente	coqueamento retardado	30 - 150	70 - 76
Reformada	reforma catalítica	40 - 220	80 - 85

PETROBRÁS (2007).

No Brasil é permitido até 45% em volume de aromáticos e até 1% em volume de benzeno para o gasool e 1,5% para a gasolina premium (ANP, 2001).

Em avaliação de quatro tipos de gasolinas coreanas foi observada concentração de PAHs totais de 1.324 mg/L a 2.976 mg/L, sendo que todos os combustíveis continham predominantemente PAHs de baixo peso

molecular, principalmente naftaleno, acenaftileno e acenafteno, que somados compunham mais de 40% dos PAHs totais em massa (LEE,1995).

3.3.2 Produção de álcool

No Brasil os álcoois combustíveis são produzidos predominante a partir da cana-de-açúcar. A exploração canavieira no Brasil assentou-se, no início, sobre a espécie *Saccharum officinarum*. O surgimento de várias doenças e de tecnologia mais avançada exigiu o desenvolvimento de novas variedades, as quais foram obtidas pelo cruzamento da *S. officinarum* com as outras quatro espécies do gênero *Saccharum* e, posteriormente, através de novos cruzamentos com as ascendentes, existindo atualmente diversas variedades.

Caso seja identificada a deficiência de cobre ou de zinco no solo, de acordo com análises de laboratório, aplicam-se estes nutrientes juntamente com a adubação de plantio.

O controle de ervas daninhas mais eficiente é o químico, através da aplicação de herbicidas, logo após o plantio e durante seu crescimento. A cana-de-açúcar é atacada por cerca de 80 pragas, porém pequeno número causa prejuízos à cultura.

De acordo com Armas (2006), cerca de 11% dos agrotóxicos vendidos no Brasil são empregados para a cultura da cana-de-açúcar. Ao passo que, na secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo

encontram-se registrados 63 ingredientes ativos formulados em 173 marcas comerciais para cultura da cana-de-açúcar, distribuídos da seguinte maneira: 132 herbicidas, 29 inseticidas, 5 fungicidas 5 reguladores de crescimento, 1 feromônio e 1 adjuvante, dos quais se destacam os seguintes ingredientes clorados ativos: 2,4-diclorofenoxiacético, acetocloro, atrazina, azafenidrina, clomazona, diurom, halossulfurom, MCPA, picloram, simazina, sulfentrazone.

3.3.3 Aditivos de combustíveis

Os aditivos usados em combustíveis são compostos por agentes, cuja função é melhorar o desempenho dos veículos e incluem os seguintes tipos: agentes anti-detonantes (para melhorar a octanagem), anti-oxidantes, inibidores de corrosão, detergentes para o sistema de admissão, agentes anti-congelantes, corantes, entre outros (CONCAWE, 1992) e que acabam por ajudar no atendimento aos limites de emissão de poluentes de escapamento, que são cada vez mais restritivos.

Estes são tratados como segredo industrial, de maneira que sua formulação não é divulgada ao público em geral, sendo divulgado seus constituintes somente de maneira genérica, como por exemplo poliisobutileno-aminas, poliéter-aminas, polimetacrilatos, compostos fenólicos, copolímeros, entre outros (SILVA, 2003).

Para a comercialização de aditivos no Brasil, o fabricante ou importador deve informar ao Governo Federal quais são os constituintes que possam causar dano à saúde humana. É proibida a adição de metais pesados e o aditivo pode ser adicionado ao combustível no máximo até 0,5% em volume (ANP, 1999).

3.3.4 Óleos lubrificantes

Segundo CONCAWE (1997) óleos lubrificantes consistem predominantemente de hidrocarbonetos, mas também contém compostos com enxofre e nitrogênio, com traços de diversos metais. Os óleos lubrificantes também são uma complexa mistura de parafinas, cicloparafinas e aromáticos, com número de átomos de carbono variando de cerca de 15 a 50 por molécula. Os componentes de óleos produzidos a partir de destilação a vácuo tem ponto de ebulição variando de 300 a 600 °C, enquanto que os produzidos a partir de resíduos submetidos a vácuo podem conter componentes com ponto de ebulição maior que 800 °C.

A proporção de diferentes hidrocarbonetos determina as características do óleo. A viscosidade aumenta pela presença de compostos com alto peso molecular. Óleos contendo predominantemente aromáticos e hidrocarbonetos naftênicos têm baixo índice de viscosidade, i. e. mudam a viscosidade de maneira mais acentuada em função da variação de temperatura. Óleos parafínicos têm índice de viscosidade maior, ou seja,

mudam pouco a viscosidade com a variação de temperatura. Óleos com baixo índice de viscosidade tendem a serem melhores solventes de alguns aditivos, mas têm relativamente pobre estabilidade química, enquanto que os de alto índice de viscosidade são geralmente mais estáveis quimicamente durante o uso. De modo geral, quanto mais refinado o óleo, menor a quantidade de compostos policíclicos aromáticos.

Os óleos lubrificantes são classificados em quatro grupos, de acordo com sua origem: mineral, vegetal, semi-sintético e sintético (ANP, 1999), mas atualmente predominam os óleos de origem mineral ou sintéticos. Os óleos minerais podem ter cloro oriundo do petróleo bruto ou então, assim como os óleos sintéticos, podem ter compostos clorados acrescentados em sua formulação.

As especificações dos óleos lubrificantes atuais praticamente tornam obrigatória a inclusão de aditivos químicos, cuja finalidade é melhorar algumas de suas características. Destas, a característica antidesgaste é a que requer atenção especial, pois alguns destes aditivos podem ter compostos clorados (LUBRIZOL, 2007).

3.3.5 Frota de veículos no Estado de São Paulo

De acordo com ANFAVEA (2007) a frota brasileira de veículos automotores é a 10ª maior frota do mundo, correspondendo a quase 2,6% do total

mundial. O Estado de São Paulo possui cerca de 36% da frota brasileira, sendo que mais da metade encontra-se na RMSP.

Tanto a frota de veículos leves do Estado de São Paulo, como da RMSP tem características semelhantes em relação ao ano de licenciamento, como mostrado na Figura 6; verifica-se que o perfil da frota de veículos leves, em janeiro de 2007, era constituído principalmente por veículos de meia vida, com mediana de 10 anos de uso para veículos a gasool, mediana de 20 anos de uso para os veículos álcool e somente 1 ano para os veículos flex.

Figura 6 Ano de licenciamento de veículos leves no Estado de São Paulo e RMSP, em janeiro de 2006.

No entanto esta distribuição de medianas tende a mudar nos próximos anos, face à tendência da indústria automobilística brasileira em ofertar maior quantidade de veículos bicompostíveis, como mostrado na Figura 7. No ano de 2006 mais de 50% dos veículos leves foram produzidos com motorização bicompostível. Estima-se que as montadoras ofertarão quase todos os

modelos de veículos com esta tecnologia nos próximos anos, sendo que isto significa redução de custos de desenvolvimento dos veículos e também porque há a demanda do mercado consumidor. Este fato cria a perspectiva do consumo de álcool hidratado voltar a crescer no país, além disso existe a tendência de outros países adotarem esta tecnologia em seus veículos, o que aumentará o consumo mundial de álcool etílico hidratado combustível.

Figura 7 Crescimento da produção brasileira de veículos bicombustíveis, ANFAVEA (2007)

Como existe uma relação estreita entre a tecnologia de controle de emissão de poluentes e as fases do Proconve, pode-se estimar o número de veículos para cada tipo de tecnologia em uso. Assim sendo, para veículos movidos a gasool 47% já estão rodando com tecnologia que engloba o controle de emissões, ou seja, dispõe de sistema de injeção eletrônica e catalisador, o mesmo não ocorre para os veículos a álcool, onde somente 3% dispõe de

controle de emissões completo, ao passo que os veículos flex contam com 100% da frota com esta tecnologia, como está mostrado na Figura 8.

Figura 8 Percentagem do tipo de tecnologia para controle de emissões por tipo de combustível de abastecimento na RMSP

4 Material e método

Para realizar este estudo foram utilizados dois veículos leves de ignição por centelha, um veículo movido a gasool e outro movido a álcool, representativos da frota de veículos automotores do Estado de São Paulo, ou seja, as amostras utilizadas foram veículos em estado de meia vida, com pelo menos 50.000 quilômetros de uso e equipados com sistema de injeção eletrônica e catalisador. O catalisador deveria estar ainda em condições de funcionamento, o que, de acordo com a legislação brasileira, deve ocorrer até pelo menos 80.000 km (CONAMA, 1986).

O veículo a gasool foi fabricado em 1998, tinha massa de 1.111 kg, estava equipado com motor de 1,6 L de capacidade volumétrica, torque de 15,1 kgm a 4.500 rpm e potência de 78 kW a 5.500 rpm. Os ensaios foram realizados em duas etapas, com a finalidade de corrigir eventuais falhas na metodologia de amostragem, caso os resultados das primeiras análises fossem insatisfatórios.

Desta forma, em junho de 2006 o veículo foi recebido pela primeira vez com quilometragem em torno de 67.546 km, onde realizou-se os quatro primeiros ensaios, como os resultados obtidos foram satisfatórios, no mês seguinte, o veículo retornou com quilometragem de 67.871 km, para realização dos ensaios programados que ainda faltavam.

O veículo a álcool era do tipo bi-combustível, ou seja, funcionava tanto com gasool, quanto com álcool, foi fabricado no ano de 2004, tinha massa de

1.111 kg, motor de 1,6 L de capacidade volumétrica, torque de 14,4 kgm a 3.000 rpm e potência de 73 kW a 5.750 rpm.

Este veículo foi recebido para ensaios com quilometragem de 56.908 km. Os ensaios foram realizados em uma única etapa, posto que a metodologia de análise foi considerada adequada.

Nestes dois veículos foram realizados ensaios padronizados em dinamômetro de chassi, em laboratório especializado em ensaio de emissões veiculares. Seguiu-se um ciclo padronizado de condução (ABNT, 2005), que simula as condições urbanas de condução do veículo, que é o mesmo procedimento adotado pelo Brasil para a homologação dos veículos novos.

Este ciclo padronizado é dividido em três etapas, normalmente chamadas de fases. A primeira é a fase fria, pois tanto o motor quanto o catalisador ainda estão frios, tem duração de 505 segundos. A segunda fase é de estabilização, na qual o veículo atinge as temperaturas normais de trabalho, tendo duração de 867 segundos. A terceira fase é idêntica à primeira, porém com as temperaturas do motor em sua condição normal de trabalho (ABNT, 2005).

Este procedimento de ensaio utiliza o método de Amostrador de Volume Constante, CVS de sua sigla em inglês, aceito por vários países como adequado para a realização de ensaios transientes.

Com a finalidade de se estabelecer as possíveis correlações, foram variados os parâmetros que poderiam influenciar a emissão destes poluentes, como o combustível, aditivo de combustível e óleo lubrificante.

4.1 *Infra-estrutura para a realização dos ensaios*

Os ensaios nos veículos foram realizados no laboratório de emissões veiculares da Cetesb em São Paulo. Este laboratório possui ambiente com temperatura controlada para o condicionamento dos veículos, que minimiza as interferências decorrentes das variações de temperatura.

Possui também equipamentos analisadores dos gases; dinamômetro de chassis que simula as condições de pista para os veículos; equipamento auxiliar de motorista que cria o ciclo de condução a ser seguido; e facilidades para armazenamento e troca de óleos lubrificantes e de combustíveis, conforme exigências da norma NBR 6601 (ABNT, 2005).

4.2 *Análise dos combustíveis, aditivos e lubrificantes*

Antes de se iniciar os ensaios e para melhor interpretação dos resultados, as amostras de todos os combustíveis, aditivos de combustíveis e óleos lubrificantes foram enviadas para análise de cloretos orgânicos totais por técnica de titulação potenciométrica, de acordo com o método UOP 588 da *Universal Oil Products no Harris Testing Laboratories, Inc.*, em Houston, Texas.

Este método é utilizado para a determinação de cloretos totais, sendo que o limite de detecção deste método é 0,1 ppm. Entretanto, amônia ou aminas quando presentes nas amostras podem interferir nos resultados.

A solução de água clorada, utilizada para adulteração do álcool combustível, como será visto no capítulo 4.4, não foi enviada para esta análise, pois sua concentração de cloretos era conhecida, por ter sido preparada em laboratório.

4.3 Calibração dos equipamentos

Antes do início dos ensaios, todos os totalizadores de volumes foram calibrados em sua condição normal de trabalho em termos de pressão e vazão, contra totalizadores rastreados a padrões internacionais, seguindo procedimento interno de calibração para totalizadores de volume da Cetesb.

Os analisadores de gases foram calibrados antes do início de cada ensaio, com padrões de referência (ABNT, 2005), fornecidos por fabricantes de gases, certificados por laboratórios pertencentes à Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaios, acreditados pelo Inmetro.

4.4 Condição dos ensaios

Foram realizados nove ensaios no veículo movido a gasolina, variando-se o abastecimento com os seguintes combustíveis e óleos lubrificantes:

- 1 ensaio com gasool comercial e óleo mineral;

- 1 ensaio com gasolina premium comercial (com 22% AEAC) e óleo mineral;
- 3 ensaios com gasool padrão para ensaio (utilizado em ensaios de homologação de veículos novos) e óleo sintético;
- 1 ensaio com gasool padrão para ensaio acrescido de aditivo para combustível, na proporção recomendada pelo fabricante de aditivos e óleo mineral;
- 1 ensaio com gasool padrão para ensaio, acrescido de 20% de solvente de borracha, de maneira análoga a uma das formas mais freqüentes de adulteração do gasool comercial e óleo mineral. Esta forma de adulteração foi adotada mediante conversas informais mantidas com profissionais da área de suprimentos e fiscalização de combustíveis, as quais revelaram que muitas vezes é difícil identificar a adulteração dos combustíveis, bem como sua quantificação, inexistindo referências à respeito;
- 2 ensaios com gasool padrão para ensaio, acrescido de 20% de solvente de borracha e aditivo para combustível, na proporção recomendada pelo fabricante de aditivos e óleo sintético.

Este veículo foi testado com dois tipos de óleos lubrificantes de cárter: mineral e sintético. O óleo mineral foi envelhecido cerca de 2.500 km e o óleo sintético foi envelhecido cerca de 5.000 km, pois esta é a quilometragem considerada meia-vida para cada tipo de óleo,

respectivamente. Estes óleos foram envelhecidos em veículo abastecido somente com gasool.

Da mesma forma foram realizados seis ensaios no veículo movido a álcool, variando o abastecimento com os seguintes combustíveis e óleos lubrificantes:

- 1 ensaio com AEHC comercial e óleo mineral;
- 1 ensaio com AEHC padrão para ensaio e óleo sintético;
- 1 ensaio com AEHC padrão para ensaio com aditivo para combustíveis, na proporção recomendada pelo fabricante de aditivos e óleo mineral;
- 1 ensaio com AEHC padrão para ensaio adulterado e óleo mineral;
- 2 ensaios com AEHC padrão para ensaio adulterado com aditivo para combustíveis, na proporção recomendada pelo fabricante de aditivos e óleo sintético.

Este veículo também foi testado com óleo mineral envelhecido cerca de 2.500 km e óleo sintético envelhecido cerca de 5.000 km. Estes óleos foram envelhecidos em veículo abastecido somente com álcool.

A adulteração do AEHC consistiu em misturar AEAC padrão para ensaio com 10% de água clorada preparada em laboratório, pois a adição de água clorada de torneira ao combustível é considerada uma das formas mais freqüentes de adulteração do álcool e de difícil fiscalização.

A preparação da água utilizada na adulteração do álcool se resumiu em adicionar 2 ppm de cloro livre (Cl₂) em água destilada e deionizada. De acordo com a legislação brasileira, esta proporção de cloro está dentro dos padrões de potabilidade de água (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004).

A seqüência de realização dos ensaios foi estabelecida de forma aleatória, determinada através da função randômica de uma calculadora científica Truly SC103. Todas estas variações compõem um planejamento fatorial fracionado 2³⁻¹, que permite determinar a influência de uma ou mais variáveis (BARROS NETO et al. 2001), como detalhado na capítulo 4.8.

Houve uma única alteração na seqüência da realização dos ensaios por limitações logísticas, onde a seqüência do ensaio G4 foi trocado com o G7. A Figura 9 e a Figura 10 mostram o diagrama do plano de experimentos dos veículos e sua respectiva numeração de ensaios:

Figura 9 Diagrama do plano de experimentos para o veículo a gasool

	Adulteração	Aditivação	Lubrificação
-	Não	Não	Mineral
+	Sim	Sim	Sintético

- 1 ensaio
- ◐ 2 ensaios
- Não realizado

Figura 10 Diagrama do plano de experimentos para o veículo a álcool

Como a composição dos combustíveis comerciais pode variar por diversas razões, tais como a composição das reservas petrolíferas, processo de refino, entre outras, optou-se por utilizar uma mistura de dez amostras de postos de bandeiras diferentes, de diversas regiões da cidade de São Paulo, com a finalidade de se obter uma melhor representatividade dos combustíveis da cidade.

4.5 Coleta das amostras

A Figura 11 mostra o diagrama de amostragem dos poluentes. Momentos antes de iniciar cada ensaio, o exaustor era ligado, o que proporcionava vazão de ar de $10 \text{ m}^3/\text{min}$ constante no venturi. A seguir, o veículo era ligado

e iniciava-se o ciclo de condução; durante todo o tempo de funcionamento do veículo foi feita amostragem dos gases de emissão do escapamento do veículo e do ar atmosférico (diluição).

O gás de exaustão do veículo se misturava ao ar de diluição na câmara de mistura, a proporção desta mistura era variável, pois dependia do regime de trabalho do veículo. Em seguida, no duto de homogeneização, que foi dimensionado para trabalhar em regime turbulento, o gás era homogeneizado de maneira semelhante ao que acontece na atmosfera.

Todas as linhas de amostragem foram feitas com aço inoxidável e quando havia a necessidade de pontos flexíveis na tubulação, utilizou-se tubos de PTFE^j, por ser inerte. Em cada linha foi colocada uma conexão para verificação da estanqueidade (QC, como indicado na Figura 11).

O ponto de amostragem do ar atmosférico para a determinação dos PAHs atmosféricos ficou localizado logo após o filtro absoluto, dentro da câmara de mistura. A linha de amostragem do ar atmosférico utilizou-se um filtro para a coleta da fase sólida e uma espuma de poliuretano (PUF) para a coleta da fase gasosa, seguido de válvula agulha e rotâmetro para controle da vazão e um totalizador de volume seco (DGM, como indicado na Figura 11).

^j PTFE – Politetrafluoroetileno

Para determinar a emissão real de PAHs dos veículos, foi descontado a concentração dos PAHs encontrados na atmosfera, de acordo com a norma brasileira NBR 6601 (ABNT, 2005).

Legenda:

Figura 11 Diagrama de amostragem das dioxinas, furanos e PAHs.

A amostragem das PCDD/Fs na emissão se fez com o gás bruto, seguindo procedimento semelhante ao adotado por RYAN e GULLETT (2000), com a finalidade de se atingir o limite de detecção do método, sendo o ponto de coleta imediatamente após o cano de escapamento do veículo.

De acordo com BILLINGS (1983) e RYAN e GULLETT (2000) para evitar condensação no sistema de amostragem de misturas gasosas quentes, o coletor deve estar montado próximo ao bocal de amostragem e ser inserido dentro do duto, ou se impraticável, sondas aquecidas podem ser usadas. Desta forma, foi montado uma sonda aquecida, a mais curta possível, bem como um porta-filtro duplo aquecido de aço inoxidável, que foram mantidos à temperatura de 120 °C.

Após ser filtrado, o gás passou por um trocador de calor de vidro a fim de reduzir a temperatura para 7 °C, utilizando para isto um refrigerador que mantinha água a 4 °C. O suporte do PUF também foi mantido refrigerado pela água gelada durante todo o ensaio. Após o suporte de PUF foi utilizado um copo de polycarbonato com a finalidade de recolher todo o condensado, que também foi enviado para análise de PCDD/Fs, juntamente com os respectivos filtros e PUF. Atrelado ao trocador de calor, havia um totalizador de volume de gás amostrado que trabalhava por diferença de pressão.

Em um ciclo transiente, é ideal que se faça a amostragem em bruto de modo proporcional às condições de funcionamento do motor do veículo. Nestas avaliações, por limitações físicas, não foi possível estabelecer este tipo de amostragem, foi feito amostragem contínua, durante todo o ciclo de condução, conferindo ao regime de funcionamento em marcha lenta dos veículos testados um peso maior, o que gerou distorção em relação ao ciclo urbano adotado para todos os compostos avaliados.

A amostragem das emissões dos PAHs se fez ao final do duto de homogeneização, com a retenção feita por dois filtros, posicionados em porta-filtros de alumínio, ligados em série, seguidos de espuma de poliuretano e de válvula agulha, rotâmetro e um totalizador de volume seco. Como o gás estava diluído não houve problemas de condensação.

Além destes, pouco antes do venturi foi feita a amostragem dos gases regulamentados pelo Proconve. A coleta destes compostos foi realizada simultaneamente à coleta das PCDD/Fs e PAHs. Como o ensaio é dividido em três etapas, havia um par de sacos de amostragem para cada etapa, sendo um para a emissão e outro para o ar de diluição.

4.5.1 Preparação do ensaio

Antes do início dos ensaios de cada veículo, lavou-se a tubulação, suportes de filtros e de PUFs com detergente e a seguir enxaguados com água, secos em estufa, resfriados e enxaguados com diclorometano grau HPLC, pureza maior que 99,8%, sendo então tampados para não ocorrer contaminação.

Antes do início de cada ensaio, já com os filtros e PUFs montados, foram realizadas verificações em todo o sistema de amostragem a fim de se garantir sua estanqueidade.

4.5.2 Coleta e análise de dioxinas e furanos

A coleta das PCDD/Fs foram realizadas com base no método 8290 (USEPA, 1994) e no trabalho desenvolvido por RYAN e GULLETT (2000), adaptadas às peculiaridades do laboratório de emissões veiculares. A retenção das PCDD/Fs da fase sólida foi feita através de filtros de fibra de quartzo de marca *Pallflex* modelo *Emfab TX40HI20-WW filter*, número do produto: 7222, de 70 mm de diâmetro, enquanto que, para a retenção da fase gasosa, foi utilizada espuma de poliuretano (PUF) de 60 mm de diâmetro da marca Tisch TE-1010 sem pré-lavagem; utilizou-se um único conjunto de dois filtros em série e um PUF para o ensaio completo.

Antes das coletas das amostras, os filtros e cartuchos de PUF foram lavados em aparelhos soxhlet por 16 horas, utilizou-se como solvente hexano grau pesticida, em seguida foram secos em capela à temperatura ambiente e acrescidos de 4µg de 1,2,3,7,8,9 HxCDD como *surrogate* de campo, pelo laboratório utilizado para as análises no Rio de Janeiro.

Os filtros foram colocados em placas de Petri de vidro, seladas com fita de PTFE, enquanto que as espumas foram colocadas em frascos de vidro com tampa roscada e selante de PTFE e enviados para o laboratório de emissões veiculares.

Para cada semana de ensaio, o que equivaleu a quatro e cinco ensaios para o veículo a gasool e a seis ensaios para o veículo a álcool, foi feita uma

coleta cumulativa do ar ambiente, para controle da qualidade do ar ambiente.

A vazão de amostragem máxima recomendada para o filtro é 68 L/min/cm^2 , de forma a garantir 99,9% de eficiência de retenção, segundo o fabricante, mas devido às perdas de carga no sistema de amostragem a vazão na linha de emissão foi da ordem de 11 L/min/cm^2 e no ramo de diluição foi da ordem de 1 L/min/cm^2 .

Após a coleta, os filtros foram colocados em placas de Petri de vidro, seladas com fita de PTFE e as espumas foram colocadas em frascos de vidro com tampa roscada e selante de PTFE, ambos envolvidos com folha de papel alumínio e mantidos em congelador a $-17 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento de envio para análise.

Ao término de cada ensaio a tubulação de amostragem de PCDD/Fs entre o suporte do filtro e o suporte do PUF foi enxaguada com diclorometano grau HPLC, pureza maior que 99,8%. O líquido resultante deste enxágüe foi colocado em frasco de polietileno juntamente com o condensado. Estes frascos também foram mantidos em congelador até o momento de envio para análise.

A embalagem de envio para análise era composta por caixa de isopor com os espaços vazios preenchidos com gelo seco. Foi utilizado sistema postal de entrega para a manhã seguinte ao dia da postagem.

A extração e análise em laboratório foram realizadas baseadas em um método adaptado e validado a partir do método 8290 da USEPA.

Como procedimento de verificação das etapas de extração e *clean up*, foi adicionado padrões isotópicos às amostras, antes do PUF e do filtro de cada amostra serem extraídos juntos em aparelho Soxhlet, a extração se deu por um período de 16 horas, usando como solvente solução de 80:20 v/v tolueno/hexano, respectivamente. Enquanto que o condensado foi extraído em funil de separação usando diclorometano.

Os extratos foram juntados e concentrados em um concentrador de célula fechado TurboVap, com a finalidade de se atingir os limites de detecção.

Então foram dissolvidos em 1 mL de hexano e tratados com uma coluna de ácido sulfúrico e sílica gel. A fração de hexano foi finalmente submetida ao tratamento com florisil. A fração orgânica foi então levada a secar, em seguida foi adicionado um padrão marcado $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD às amostras imediatamente antes da injeção no sistema CG/EM.

Dois valores de massa foram monitorados para cada congênere nativo e isotópico, possibilitando a verificação da razão isotópica obtida com o valor teórico como confirmação adicional da identidade do composto.

A concentração dos compostos marcados foi calculada em relação ao padrão marcado que foi adicionado ao final de todas as etapas de clean-up e imediatamente antes da injeção das amostras no equipamento.

Um branco de hexano foi injetado anteriormente às análises. Para a continuação da análise de amostras, este branco não poderia conter isômeros de interesse acima dos níveis de ruído.

O sistema CG/EM consistiu em um Espectrômetro de Massa VG Autospec Ultima acoplado a um cromatógrafo a gás HP 6890. As amostras foram injetadas com o auxílio de um injetor automático HP7673. O sistema de dados utilizado foi VG OPUS.

Utilizou-se uma coluna 60 m J&W DB-5-ms, com filme de 0,25 μ m de espessura, 0,25 mm de diâmetro interno, pressão na cabeça da coluna 10 PSI, com fluxo constante. Programação da temperatura: 70 °C por 4 minutos, gradiente de 15 °C/min até 220 °C, 1,5 °C/min até 240 °C, isoterma por 2 minutos, 4 °C/min até 310 °C, isoterma final por 10 minutos. Tempo de abertura da válvula de injeção por 2 minutos a 300 °C.

4.5.2.1 Linearidade e Limite de Detecção

A Tabela 6 mostra o limite de detecção das PCDD/Fs, baseado na massa, que variou para cada congênere. A faixa de linearidade para esta análise variou de 2 a 10.000 pg.

Tabela 6 Limite de detecção das PCDD/Fs

PCDD/Fs	LD (pg)
2,3,7,8-TCDD	0,22
1,2,3,7,8-PeCDD	0,10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,15
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,07
OCDD	0,19
2,3,7,8-TCDF	0,22
1,2,3,7,8-PeCDF	0,07
2,3,4,7,8-PeCDF	0,19
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,15
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,15
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,15
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,22
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,22
OCDF	0,10

4.5.3 Coleta e análise de PAHs

A coleta e análise dos PAHs seguiu basicamente as recomendações do método TO 13 (USEPA, 1999) e na experiência do autor obtida na realização de sua dissertação de mestrado (ABRANTES, 2002), considerando que não existe um método estabelecido específico para as emissões veiculares. A análise foi feita em sistema CG/EM, adquirido com

verba da FAPESP, no Laboratório de Qualidade do Ar e Ventilação do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP.

A retenção dos PAHs presentes na fase sólida foi feita por filtração. Utilizou-se filtros de quartzo de 47 mm de diâmetro, Marca Whatman, modelo QM-A, número do produto: 1851-047, enquanto que, para a retenção da fase gasosa, foi utilizada espuma de poliuretano pré-lavadas (PUF) de 22 mm de diâmetro, marca Supelco, modelo ORBO-1000. Foi utilizado um conjunto de dois filtros em série e um PUF para cada ensaio.

Além disso, antes das coletas das amostras, os cartuchos de PUF foram acrescidos com 40 µL de solução contendo 25µg/mL de D₁₂-Benzo(a)pirene e de D₁₀-Fluoranteno (Absolute Standards) como surrogate de campo e foram armazenados em refrigerador a -10 °C até o momento da coleta.

Após a coleta, os suportes de vidro das espumas de poliuretano foram tampados, enquanto que os filtros foram colocados em placas de Petri plásticas. Ambos foram selados com fita de PTFE e embalados com folha de papel alumínio e armazenados a -10 °C até o momento da extração.

Antes do início de cada extração, lavou-se a vidraria com detergente, em seguida foram enxaguados com água, secos em estufa, resfriados e enxaguados com hexano, depois enxaguados com acetona e finalmente tampados para não ocorrer contaminação. Ambos solventes eram grau HPLC e tinham pureza maior que 99,8%.

Antes da extração foram adicionados PAHs deuterados (*surrogate* de laboratório). Foram injetados 40 µL de solução padrão contendo 25 µg/mL de D₁₀-Fluoreno e D₁₀-Pireno (Absolute Standards), no cartucho de PUF.

A extração dos PAHs foi feita com filtros e espuma de poliuretano juntos, com a finalidade de atingir o limite de detecção dos PAHs presentes nas amostras.

A extração foi feita em extrator soxhlet utilizando 150 mL de mistura de hexano/éter dietílico (9:1 v/v) da marca Mallinckrodt, grau UltimAR, por pelo menos 18 horas. Ao extrato obtido adicionou-se 10 g de sulfato de sódio anidro da marca Sigma-Aldrich, CAS:7757-82-6, pureza maior ou igual 99,0%, manteve-se em agitação manual por pelo menos um minuto, após o qual retirou-se o sulfato de sódio.

Em seguida o extrato foi concentrado em evaporador Kuderna Danish até aproximadamente 5 mL e posteriormente, sob fluxo suave de gás nitrogênio com pureza 99,999%, concentrado até aproximadamente 1mL. Para análise cromatográfica o volume da amostra foi ajustado para 1 mL.

Em seguida, foi adicionado 10 µL de solução de padrão interno contendo 5 padrões de PAHs deuterados AccuStandard (D8-Naftaleno, D10-Acenafteno, D10-Fenantreno, D12-Criseno, D12-Perileno) a 50 µg/mL.

Os PAHs foram identificados e quantificados por CG/EM. A identificação foi por comparação do espectro de massas e tempo de retenção com o padrão

e quantificados pelo método do padrão interno com curva de calibração de 5 pontos.

Foi utilizado Cromatógrafo à Gás Agilent modelo 6890N acoplado a um Espectrômetro de Massas Agilent modelo 5973 inert. O sistema de dados utilizado foi a ChemStation da Agilent. As amostras foram injetadas com o auxílio de um injetor automático Agilent modelo 7683B. Foi utilizada coluna HP-5MS J&W Scientific (5% fenil metil silicone), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,50 µm de espessura de filme. Como gás de arraste foi utilizado Hélio Bip (99,9999%) da Air Products.

4.5.3.1 Condições de Operação do CG/EM

Os padrões e os extratos provenientes das extrações foram analisados por CG/EM nos modos SIM (*Selected Ion Monitoring*) e Full SCAN simultaneamente. Cada padrão foi injetado duas vezes e a curva construída com a média das duas análises. As condições de análise no CG/EM são mostradas a seguir:

4.5.3.1.1 Cromatógrafo a gás:

Gás de arraste: Hélio;

Fluxo da coluna: constante a 1mL/min;

Temperatura do Injetor: 300 °C;

Injeção automática: Splitless pulsado;

Tempo de amostragem: 0,75 min;

Volume de Injeção: 2 µL;

Temperatura inicial do forno: 70 °C;

Tempo inicial: 4 min;

Rampa: 10 °C/min;

Temperatura final: 300 °C;

Tempo final: 15 min;

Tempo de análise: 42 min.

4.5.3.1.2 Espectrômetro de massas:

Energia de ionização: 70 eV;

Temperatura da Interface: 290 °C;

Temperatura do quadrupolo: 150 °C;

Temperatura da fonte: 200 °C;

Range do modo SCAN: 35 a 500 uma.

Substância utilizada para Calibração: PFTBA (perfluorotributilamina), ajuste de massas m/z : 50, 69, 131, 219, 414, 502, 800

A Tabela 7 mostra os íons selecionados para o modo SIM: M e M+1.

Tabela 7 Íons utilizados na quantificação dos PAHs pelo modo Full Scan e íonsets utilizados para aquisição no modo SIM, listados na ordem de tempo de retenção

Grupo	Início do grupo (min)	Pico	Tipo	Composto	Íons Monitorizados
1	4,00	1	PI	Naftaleno-d8	136,137
		2	A	Naftaleno	128,129
2	13,97	3	A	Acenaftileno	152,153
		4	PI	Acenafteno-d10	164,165
		5	A	Acenafteno	154,155
3	16,98	6	SL	Fluoreno-d10	176,177
		7	A	Fluoreno	166,167
4	18,77	8	PI	Fenantreno-d10	188,189
		9	A	Fenantreno	178,179
		10	A	Antraceno	178,179
5	21,48	11	SC	Fluoranteno-d10	212,213
		12	A	Fluoranteno	202,203
		13	SL	Pireno-d10	212,213
		14	A	Pireno	202,203
6	24,93	15	A	Benzo(a)antraceno	228,229
		16	PI	Criseno-d12	240,241
		17	A	Criseno	228,229
7	27,85	18	A	Benzo(b)fluoranteno	252,253
		19	A	Benzo(k)fluoranteno	252,253
		20	SC	Benzo(a)pireno-d12	264,264
		21	A	Benzo(a)pireno	252,253
			PI	Perileno-d12	264,265
8	32,68	22	A	Indeno(1,2,3 cd)pireno	276,277
		23	A	Dibenzo(ah)antraceno	278,279
		24	A	Benzo(ghi)perileno	276,277

PI- Padrão interno, SC – surrogate campo, SL Surrogate Laboratório, A- Analito

4.5.3.2 Reagentes e Soluções

O padrão de PAHs foi adquirido da Supelco na forma de solução contendo os 16 compostos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno

antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno) em concentração de 2,0 mg/mL de cada componente em diclorometano/benzeno (50:50 v/v).

Os padrões de recuperação deuterados (*surrogates*) foram adquiridos da *Absolute Standards* na forma de solução contendo 2 compostos. O Surrogate de Laboratório (fluoreno-d10 e Pireno-d10) em concentração de 1,0 mg/mL em diclorometano e o surrogate de campo (benzo(a)pireno-d12 e fluoranteno-d10) em concentração de 2,0 mg/mL em hexano.

O padrão interno foi adquirido da AccuStandard, em concentração de 4,0 mg/mL de cada componente (D8-Naftaleno, D10-acenafteno, D10-fenantreno, D12-criseno, D12-perileno) em diclorometano.

Os solventes utilizados nas extrações e diluições foram: hexano da marca Mallickrodt Chemicals com grau ultimAR, CAS - 110-54-3, pureza 99,5% e éter etílico da marca Mallickrodt Chemicals com grau ultimAR, CAS - 60-29-7, pureza 99,5%.

Foram preparadas cinco concentrações (0,1; 0,25; 0,5; 1,25 e 2,5 µg/mL) de padrões contendo os 16 PAHs, os 2 surrogates de campo e os 2 surrogates de laboratório em balões volumétricos de 5 mL utilizando hexano como eluente. Após o preparo, os padrões foram transferidos para frascos de 2 mL com tampa rosqueada contendo septo de silicone faceado de PTFE e armazenados em refrigerador.

4.5.3.3 Solução estoque de padrão interno

Em um balão volumétrico de 10 mL foi adicionado 125 µL do padrão de 4 ng/mL e o volume completado com hexano. Esta solução foi dividida em frascos de 2 mL (fechados com septo de PTFE) os quais foram armazenados em refrigerador a -17 °C.

4.5.3.4 Linearidade e limite de detecção

Para o estudo da linearidade dos PAHs e dos PAHs deuterados (Surrogates), foram preparadas 10 concentrações diferentes dos PAHs: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1.250, 2.500, 5.000 e 10.000 ng/mL e 8 concentrações dos surrogates: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1.250, 2.500 ng/mL. Cada solução padrão foi injetada 3 vezes e calculado o Fator de Resposta Relativo (RRFs) para cada composto, em cada nível de concentração. Os cálculos foram feitos pelo software do CG/EM, utilizando a equação:

$$RRF = \frac{A_x C_{is}}{A_{is} C_x}$$

Onde:

A_x = Área dos íons dos compostos avaliados, em contagem de área

A_{is} = Área dos íons do padrão interno, em contagem de área

C_{is} = Concentração do padrão interno, em ng/µL

C_x = Concentração do composto a ser medido, em ng/ μ L

Com RRFs calculados para cada nível de concentração, foi determinado o desvio padrão relativo em porcentagem (%RSD) para cada composto alvo e surrogates utilizando as equações:

$$\%RSD = \frac{SD_{RRF}}{\bar{X}} \times 100$$

e

$$SD_{RRF} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

onde:

SD_{RRF} = desvio padrão do fator de resposta inicial por composto

$\bar{X}$ = média do fator de resposta relativo (por composto)

X_i = fator de resposta relativo

N = número de determinações

A porcentagem do desvio padrão relativo (%RSD) deve ser menor ou igual a 30% para cada analito e *surrogates* dentro do intervalo de calibração e de linearidade.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental foram calculados pela relação sinal/ruído das curvas de calibração do CG/EM. O LD foi estabelecido como três vezes a relação sinal/ruído e o LQ como dez

vezes e estão mostrados na Tabela 8, assim como os valores de %RSD calculados para cada composto.

Tabela 8 LD e LQ dos PAHs, listados por ordem de tempo de retenção, nas análises por CG/EM no modo SCAN, em ng/μL.

Composto	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)	Faixa de Linearidade (ng/mL)	%RSD	R ²
Naftaleno	2,93	9,77	10-10.000	3,23	1,0
Acenaftileno	4,51	15,0	10-10.000	14,85	1,0
Acenafteno	2,24	7,46	10-10.000	4,64	1,0
Fluoreno-d10	4,51	15,04	10-2.500	7,19	0,9994
Fluoreno	5,07	16,9	10-10.000	11,27	0,9996
Fenantreno	3,64	12,1	10-10.000	7,39	0,9999
Antraceno	5,04	16,8	10-10.000	13,80	1,0
Fluoranteno-d10	2,74	9,12	10-2.500	13,18	0,9996
Fluoranteno	2,48	8,27	10-10.000	14,11	0,9999
Pireno-d10	3,41	13,6	10-2.500	8,37	0,9997
Pireno	2,46	8,29	10-1000	9,30	0,9988
Benzo(a)antraceno	3,22	10,8	10-10.000	11,99	0,9999
Criseno	9,52	31,7	10-10.000	8,87	0,9998
Benzo(b)fluoranteno	26,2	87,3	10-10.000	17,53	0,9983
Benzo(k)fluoranteno	25,8	85,9	10-10.000	13,72	0,9996
Benzo(a)pireno-d12	41,5	138	10-2.500	18,20	0,9966
Benzo(a)pireno	46,9	156	25-10.000	18,03	0,9990
Indeno(1,2,3-cd)pireno	117	391	100-5.000	26,01	0,9924
Dibenzo(ah)antraceno	105	352	100-2.500	29,98	0,9939
Benzo(ghi)perileno	29,3	97,6	50-10.000	29,72	0,9943

4.6 Avaliação preliminar de mutagenicidade

A fim de se conhecer a atividade mutagênica das amostras coletadas, complementar a caracterização destas pela possível identificação de outros compostos mutagênicos, bem como poder comparar com a avaliação realizada por SATO et al. (1995), foram realizadas testes de mutação reversa com *Salmonella typhimurium* (Teste de Ames, ensaio *Salmonella/microsoma*).

Estas avaliações foram realizadas segundo o método KADO et al (1983) no Laboratório de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental da Cetesb. Este se baseia na utilização de culturas de bactérias pré concentradas de 5 a 10 vezes, que são misturadas com pequenos volumes de amostra (2 a 5 µL) e de sistema de metabolização (50 µL). Depois, são pré incubadas por noventa minutos e finalmente plaqueadas em meio mínimo. Este método tem sensibilidade 5 a 10 vezes maior que o teste convencional.

O teste emprega linhagens de *Salmonella typhimurium* que são construídas para detectar mutações do tipo deslocamento do quadro de leitura ou substituição de pares de bases no DNA. Essas linhagens não são capazes de crescer em meio de cultura mínimo, sem histidina, a menos que ocorram mutações que restaurem sua capacidade de síntese. Suspensões de células bacterianas são expostas à amostra-teste na presença e na ausência de um sistema de ativação metabólica exógeno, e plaqueadas em meio de cultura

mínimo. O número de revertentes é facilmente medido, pela contagem de colônias que crescem nesse meio de cultura após a exposição de uma população de bactérias à amostra a ser testada (SBMCTA, 2007).

A linhagem utilizada foi a *Salmonella typhimurium* auxotróficas para histidina, TA98. Os ensaios foram realizados tanto na presença quanto na ausência de um sistema de ativação metabólica contendo fração microssomal S9 composta por um homogeneizado de células de fígado de rato pré-tratado com Aroclor-1254. A fração S9 é acrescida de cofatores e necessita de condições de pH específicas para que as reações de metabolização possam ocorrer. A fração S9 foi adquirida liofilizada da Molttox Inc. (EUA) e foi preparada somente no dia da realização dos ensaios.

A ativação metabólica é um processo de biotransformação de substâncias químicas com a finalidade de organismos vivos superiores eliminá-las, nos mamíferos este processo é realizado pelo fígado. O principal efeito é a conversão de substâncias lipofílicas em hidrofílicas e como consequência as substâncias não mutagênicas são transformadas em substâncias mutagênicas.

A cada dia de ensaio foi realizado controle negativo com dimetilsulfóxido (DMSO – Sigma - 5 µL/placa), com a finalidade de verificar a taxa de reversão espontânea das linhagens utilizadas na presença e ausência de ativação metabólica.

Da mesma forma foram realizados controles positivos com a finalidade de confirmar as propriedades de reversão e especificidade da linhagem, bem como a eficácia do sistema de ativação metabólica. Para a TA98 sem S9 utilizou-se 0,125 µg/placa de 4-nitroquinolina-1-óxido (4NQO), para a TA98 com S9 utilizou-se 0,625 µg/placa de 2-aminoantraceno (2AA).

Por se tratar de avaliação preliminar escolheram-se três ensaios do veículo a gasool e três do veículo a álcool, aqueles com maior massa de PAHs de maiores pesos moleculares, pois estes geralmente apresentam maior mutagenicidade.

A presença de alguns dos PAHs deuterados, adicionados para verificação da recuperação das amostras e como padrão interno, poderiam interferir nos resultados, mas como se estava realizando amostragem de ar atmosférico como branco, entendeu-se que poderia ser descontado o valor obtido no branco da emissão e, desta maneira, se teria a mutagenicidade real relativa ao ensaio, uma vez que a resposta em relação à dose é linear.

De cada ensaio escolhido, pegou-se as amostras de emissão e de diluição resultantes das análises de PAHs e fez-se amostragem de 100 µL cada, que foram colocadas em ampolas contendo 100 µL de DMSO, onde, após evaporação do hexano, ressuspendeu-se os compostos em DMSO.

Desta ampola retirou-se duplicatas de amostras de 5 µL, 0,5 µL, 0,05 µL e 0,005 µL e cada amostra foi misturada com 50 µL de cultura bacteriana crescida “overnight” concentradas 5x, por centrifugação, o que correspondeu

a cerca de 5.109 células/mL. Quando utilizado o sistema de ativação metabólica, acrescentou-se 50 µL da mistura S9 ao tubo de ensaio e quando não, no início do teste foi acrescentado 50 µL de solução tampão fosfato 0,2 M diluída na proporção de 1:13.

Feita a dosagem, os tubos foram incubados a 37 °C durante 90 minutos. Após este período de incubação, 2 mL contendo ágar de superfície previamente fundido foram adicionados e o conteúdo dos tubos vertido em placas de ágar mínimo. As placas foram incubadas a 37 °C durante 66 horas e o total de colônias foi obtido através de contador automático de colônias Marca Biologics, modelo Accucount 1000.

Estas quatro diferentes doses analisadas em duplicatas foram realizadas com o objetivo de determinar o intervalo de linearidade adequado da curva dose/resposta.

Os resultados dos ensaios foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com ponderação de dados de potência de 1,5. Foi utilizado para estas análises estatísticas o programa Salanal/Salmonel (SBMCTA, 2007).

As amostras foram consideradas positivas quando apresentaram: ANOVA significativa ($p < 0,05$); índice ou razão de mutagenicidade (IM/RM) igual a 2,0; e efeito dose-resposta significativamente positiva ($p < 0,05$).

Naquelas amostras cujo intervalo de linearidade não foi possível determinar na primeira vez, repetiu-se as análises em duplicatas, com doses mais próximas ao intervalo de linearidade e, desta vez, com mais pontos na curva.

4.7 Metodologia de cálculo

A metodologia de cálculos seguiu basicamente as recomendações da norma brasileira NBR 6601 (ABNT, 2005), porém com algumas adaptações necessárias para atingir o limite de detecção do método, principalmente para PCDD/Fs, cujos níveis de emissão eram baixos. A Figura 12 mostra o diagrama de amostragem do sistema CVS.

Figura 12 Diagrama de amostragem do sistema CVS.

Os equipamentos do laboratório registraram o volume total do sistema CVS (Vmix), também foi registrado o volume de amostragem de emissão dos PAHs (Vmixa), o volume de amostragem de emissão dos PCDD/Fs (Vea) e o volume de amostragem de diluição dos PAHs (Vap); todos foram corrigidos para 1 atm e 20 °C. Através da leitura dos gases regulamentados pelo Proconve determinou-se a razão de diluição do ensaio. De posse dessas

informações, calculou-se o volume do ar de diluição (V_{dil}) e os volume de emissão (V_e) e emissão total (V_{et}).

Obtidas as massas de PCDD/Fs assumiu-se que a massa de emissão (m_e) era proporcional à massa de emissão amostrada (m_{ea}), posto que, devido ao ponto de amostragem estar imediatamente após a saída do escapamento, as partículas ainda estariam em tamanho coloidal. Desta forma calculou-se as concentrações e as respectivas massas de acordo com a fórmula:

$$PCDD/F = (m_{ea}/V_{ea}) * (V_{ea} + V_e)$$

Obtidas as massas de PAHs seguiram-se os cálculos como proposto pela NBR 6601 (ABNT, 2005), tomando o cuidado de corrigir a massa de PAHs amostrada no amostrador de PCDD/Fs:

$$PAH = (V_{mix} + V_{mixa}) * (m_{mixa}/V_{mixa} - m_{ap}/V_{ap} * (1 - 1/RD)) * ((V_e + V_{ea})/V_e)$$

Os dados brutos dos ensaios estão mostrados no anexo 8.3.

4.8 Tratamento estatístico

Para análise dos resultados de PCDD/Fs e PAHs optou-se pelo uso de planejamento fatorial porque este método estatístico é adequado para o entendimento dos fenômenos que ocorrem nestes tipos de experimentos, principalmente quando se considerou o elevado custo das análises

realizadas, pois este método proporciona a extração do máximo possível de informações realizando-se um número mínimo de experimentos.

Esta forma de planejamento, muitas vezes, permite entender o fenômeno a partir de um número menor de ensaios do que aquele que seria necessário para se testar todas as combinações possíveis dos fatores estudados, (BARROS NETO et al., 2001).

No planejamento fatorial fracionado, para se estudar os efeitos dos fatores sobre as respostas, se varia os níveis destes e observa-se os resultados obtidos. Em sua forma mais simples assumem-se somente dois níveis diferentes para cada fator.

Basicamente o tratamento estatístico consistiu em realizar avaliação preliminar para determinação de valores discrepantes nos pontos repetidos, pelo método de Grubbs para $\alpha = 5\%$, determinar os coeficientes de uma reta pela regressão dos mínimos quadrados, cálculo de erros padrão dos coeficientes e verificação de sua significância estatística dentro de um intervalo de confiança de 95% e obtenção dos coeficientes de determinação. Para realização destes cálculos utilizou-se o programa de computador *Statistica*.

Além destes, também se determinou os coeficientes de correlação de acordo com a equação dada abaixo, gerando análise combinatória, entre todos os fatores (variáveis independentes) e as respostas (variáveis dependentes). Para realização destes cálculos utilizou-se o programa de computador Excel.

$$\rho_{x,y} = \frac{Cov(X,Y)}{\sigma_X * \sigma_Y}$$

Onde:

$Cov(X,Y)$ = Covariância ou a média dos produtos dos desvios para cada par de pontos de dados x e y.

σ_X e σ_Y = Desvio padrão de X e Y.

Optou-se pelo planejamento fatorial fracionado porque durante o curso dos preparativos para os testes, verificou-se que experimentos somente com combustíveis comerciais poderiam causar incorreta interpretação dos resultados, o que nos levou a optar por realizar experimentos com combustíveis padrão para ensaios, porém não era possível alterar o número de experimentos previstos, uma vez que a instituição financiadora deste projeto já havia aprovado o projeto inicial.

A maneira como este planejamento foi constituído impediu a determinação dos efeitos de interação, porém tornou possível realizar comparações entre os combustíveis padrão para ensaio e os combustíveis comerciais e permitiu ter noção dos compostos que estão sendo lançados na atmosfera por esta categoria de veículos.

5 Resultados e discussão

5.1 Presença de cloro nos insumos

O resultados das análises de cloretos orgânicos totais pelo método UOP 588 realizado no laboratório norte americano estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 Resultados das análises de cloretos nos insumos de ensaios

Insumos de ensaios	Cloretos orgânicos totais (ppm)
AEHC padrão para ensaios	< 0,1
AEHC comercial (mistura de 10 postos diferentes da RMSP)	< 0,1
Gasolina premium comercial (mistura de 10 postos da RMSP)	0,4
Gasolina comum comercial (mistura de 10 postos da RMSP)	0,4
Gasolina padrão para ensaio	0,6
Aditivo de combustível para veículos gasolina e álcool	< 0,1
Solvente de borracha	3,5
Óleo mineral de cárter envelhecido 2.500 km em veículo a álcool	4,0
Óleo sintético de cárter envelhecido 5.000 km em veículo a álcool	3,8
Óleo mineral de cárter envelhecido 2.500 km em veículo a gasool	14
Óleo sintético de cárter envelhecido 5.000 km em veículo a gasool	40

Observa-se que para as amostras de álcool etílico, apesar de toda a cadeia produtiva apresentar várias fontes de cloro, a concentração de cloro ficou abaixo do limite de detecção do método. Estes resultados são muito

semelhantes aos obtidos por PEREIRA et al. (2006), que em uma avaliação em quatro amostras de AEHC comercial, encontraram cloretos somente em uma única amostra e ainda assim, em concentração muito próxima ao LD, todas as demais estiveram abaixo do LD, que era de 0,16 mg/kg.

O aditivo de combustíveis também ficou abaixo do limite de detecção do método, entretanto, é possível que as aminas que compõem sua formulação possam ter interferido nos resultados da análise de cloro, conforme mencionado no método UOP 588.

A mistura de gasolinas comerciais apresentou o mesmo resultado que a mistura de gasolinas premium (0,4 ppm), enquanto que a gasolina padrão para ensaio apresentou concentração um pouco maior (0,6 ppm).

Estes resultados apresentam valores análogos aos obtidos por HUANG (1995), no diesel combustível, que obteve concentração em cloro menor que 1 ppm em massa.

Já o solvente de borracha utilizado para a adulteração da gasolina apresentou concentração muito maior que os combustíveis utilizados (3,5 ppm).

Quanto aos lubrificantes, observa-se que os envelhecidos em veículos a álcool apresentaram resultados bastante inferiores aos envelhecidos em veículos a gasolina, 4 ppm e 3,8 ppm contra 14 ppm e 40 ppm, respectivamente.

5.2 Emissões de PCDD/Fs

5.2.1 Emissões de PCDD/Fs do veículo a gasool

A Tabela 10 mostra as condições de ensaio do veículo a gasool. Os resultados das emissões de PCDD/Fs do veículo a gasool estão mostrados na Tabela 11. Verifica-se que não foi possível realizar um único ensaio cujo total de cloro consumido fosse igual a zero, pois todos os combustíveis utilizados tinham a presença de compostos clorados em sua formulação e apesar disso, nos ensaios G8 e G9 não foram detectadas nenhuma emissão das 17 PCDD/Fs. O ensaio G3 foi o único que também apresentou emissão de OCDF.

Tabela 10 Condições de ensaio do veículo a gasool

Ensaio	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM
Adulteração	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO
Combustível	PREMIUM M	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	COMERC	CPE
Lubrificante	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	MINERAL	MINERAL	MINERAL
Consumo de cloro [ug/teste]									
Pela aditivação	0,00	ND	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00	ND
Pela adulteração	0,00	1,20	0,00	0,00	0,00	1,43	1,44	0,00	0,00
Pelo combustível	0,68	0,82	1,04	1,02	0,99	0,73	0,74	0,66	0,98
Total	0.68	2.01	1.04	1.02	0.99	2.16	2.18	0.66	0.98

CPE – Combustível padrão para ensaio, ND – Não detectado

Tabela 11 PCDD/Fs encontrados na emissão do veículo movido a gasool, em pg/km, pg I-TEQ/km, pg/L e em pg I-TEQ/L.

Ensaio	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	LD*
Emissão em função da distância percorrida [pg/km]										
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND	ND	4,14	ND	6,22	6,03	5,58	ND	ND	0,76
OCDD	15,89	11,10	36,35	11,22	22,37	17,42	34,29	ND	ND	2,06
OCDF	ND	ND	3,27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,08
PCDD/Fs totais	15,89	11,10	43,76	11,22	28,59	23,45	39,86	ND	ND	
I-TEQ total [pg I-TEQ/km]	0,01	0,01	0,08	0,01	0,08	0,08	0,09	0,00	0,00	
Emissão em função do consumo de combustível [pg/L]										
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND	ND	43,41	ND	65,19	63,18	58,46	ND	ND	7,93
OCDD	166,47	116,25	380,83	117,54	234,40	182,51	359,22	ND	ND	21,53
OCDF	ND	ND	34,27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11,33
PCDD/Fs totais	166,47	116,25	458,51	117,54	299,59	245,69	417,68	ND	ND	
I-TEQ total [pg I-TEQ/L]	0.14	0.15	0.84	0.15	0.88	0.84	0.92	0.00	0.00	

* Valores aproximados, ND – Não detectado

Neste trabalho, para a apresentação dos resultados em toxicidade equivalente, adotou-se os coeficientes de toxicidade equivalentes propostos pela EPA dos Estados Unidos, que são os mesmos adotados pela Comunidade Européia, por considerar que estes coeficientes são mais aceitos pela comunidade científica.

As recuperações destas amostras variaram de 57% a 108%, com valor médio de 85,97% e desvio padrão de 16,77%. As recuperações dos padrões internos foram utilizadas para correção dos congêneres naturais.

Observando o intervalo dos valores obtidos e os desvios padrão, verifica-se grande dispersão nos resultados, a emissão média de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD foi de 2,44 pg/km com desvio padrão de 2,95 pg/km e no caso da OCDD a emissão média foi de 16,51 pg/km, com desvio padrão de 12,98 pg/km.

Esta alta variabilidade também foi observada entre os ensaios repetidos nas mesmas condições: G3, G4 e G5, que apresentaram emissão de PCDD/Fs totais de 43, 11 e 28 pg/km, respectivamente e entre os ensaios G2 e G6 que mostraram emissão de 11 e 23 pg/km, respectivamente.

Aplicando-se o teste de Grubbs com $\alpha = 5\%$ entre os ensaios G3, G4 e G5, verificou-se que os resultados apresentaram valores distantes, porém não discrepantes, de modo que mante-ve seus resultados no tratamento estatístico. Não foi possível estabelecer nenhum critério estatístico para avaliação de valores discrepantes entre os ensaios G2 e G6 por haver somente dois valores para comparação.

A Tabela 12 mostra os valores médios e desvio padrão de PCDD/Fs emitidos pelo veículo a gasool segundo a distância percorrida.

Tabela 12 Fatores médios de emissão de PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a gasool, em pg/km e em toxicidade equivalente em pg I-TEQ/km

	Média	Desvio padrão
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,44	2,95
OCDD	16,51	12,98
PCDD/Fs totais	19,32	15,87
I-TEQ (pg I-TEQ/km)	0,04	0,04

A avaliação estatística buscou identificar os coeficientes de uma expressão matemática linear em função das variáveis de entrada, para explicar a formação dos poluentes emitidos (BARROS NETO et al., 2001).

A Tabela 13 mostra os coeficientes de uma expressão matemática dos PCDD/Fs emitidos pelo veículo a gasool utilizando somente CPE e o respectivo coeficiente de determinação (R²), ou como outros autores preferem: a máxima variação explicada. A OCDF não é mostrada nesta tabela porque apareceu somente no ensaio G3.

Expressão matemática referente a Tabela 13:
$$y = b_0 + b_1 \cdot (\text{aditivação}) + b_2 \cdot (\text{adulteração}) + b_3 \cdot (\text{lubrificante})$$

Tabela 13 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs do veículo a gasool com uso de CPE, em pg/km

	PCDD/Fs totais	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD
b0 (Média)	21,25	3,01	17,96
b1 (Aditivação)	-12,61	-1,51	-10,84
b2 (Adulteração)	7,32	1,28	6,31
b3 (Lubrificante)	1,32	0,22	0,82
R ²	0,61	0,30	0,67

O coeficiente b_0 é o intercepto da reta. O coeficiente b_1 está associado à aditivação do combustível, como se o efeito fosse uma variável independente das demais variáveis de entrada. O coeficiente b_2 está associado à adulteração do combustível, como se o efeito fosse independente das demais variáveis de entrada e o coeficiente b_3 está associado ao tipo de lubrificante de cárter do veículo, como se o efeito fosse independente das demais variáveis de entrada.

Neste trabalho, os coeficientes são considerados estatisticamente significativos quando estiverem dentro de um intervalo de confiança de 95% e estão destacados nas tabelas com fonte maior e em negrito, como é o caso do coeficiente b_0 para as emissões de PCDD/Fs totais na Tabela 13.

Devido a grande dispersão dos resultados das PCDD/Fs, não houve correlação estatisticamente significativa entre os combustíveis, óleos lubrificantes e aditivos de combustíveis e a emissão de PCDD/Fs totais, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e OCDD, pois as variações obtidas estavam dentro da variabilidade do método.

Problema semelhante ao enfrentado por GULLETT (2002), que em medições de PCDD/Fs realizadas com caminhões diesel rodando em pista, também teve dificuldade de estabelecer relações estatisticamente confiáveis devido a alta variabilidade dos resultados.

Verifica-se que, para as PCDD/Fs apresentadas, o coeficiente de lubrificação foi o de menor magnitude, de onde se conclui que a lubrificação foi o fator menos significativo na formação destes compostos.

É possível aprofundar a análise estatística, desconsiderando a variável menos significativa e recalculando os coeficientes. Quando se descarta a variável

PCDD/Fs totaux	1.2.3.4.6.7.8-	OCDD
----------------	----------------	------

Verificando os coeficientes de determinação mostrados na Tabela 14, percebe-se que estes pioraram um pouco, porém verifica-se que o coeficiente de aditivção para OCDD passou a ser estatisticamente significativos e é negativo, ou seja, a aditivção de combustíveis diminuiu a emissão OCDD embora a variação de PCDD/Fs totais tenha ficado dentro da variabilidade do método. Os aditivos podem ser ricos em aminas, o que segundo STANMORE (2004) parece inibir a formação dos PCDD/Fs.

Os coeficientes relativos à adulteração continuaram mostrando-se não significativos, porém positivos, sugerindo que, as cerca de 1,3 µg de cloro por teste que foram adicionados em cada adulteração de gasolina, causou leve tendência a um efeito colaborador para a formação de PCDD/Fs, porém dentro da variabilidade do método. O que torna importante avaliações mais profundas a este respeito, verificando as respostas para outras concentrações de cloro consumido.

Quanto às emissões com o veículo abastecido com os combustíveis comerciais, cujo diagrama de análise fatorial para a realização do cálculo está mostrado na Figura 14, não foram determinados coeficientes significativos nas análises estatísticas iniciais.

Figura 14 Diagrama de análise fatorial do veículo a gasool com combustíveis comerciais

Desta forma seguiu-se o mesmo procedimento anterior de eliminar as variáveis menos significativas, a variável lubrificação também neste caso, e comparar as emissões de PCDD/Fs totais com o combustível padrão para ensaio, cujo diagrama está mostrado na Figura 15. A Tabela 15 mostra os coeficientes de uma expressão do seguinte tipo:

Expressão matemática da Tabela 15:

$$y = b_0 + b_1(\text{combustível}) + b_2(\text{aditivação}) + b_3(\text{adulteração}).$$

Tabela 15 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs totais do veículo a gasool considerando os combustíveis comerciais, sem a variável lubrificação, em pg/km.

	PCDD/Fs totais (Comercial comum)	PCDD/Fs totais (Comercial Premium)
b0 (Média)	8,17	16,12
b1 (Combustível)	13,62	5,68
b2 (Aditivação)	-12,69	-12,69
b3 (Adulteração)	7,24	7,24
R ²	0,69	0,61

Figura 15 Diagrama de análise fatorial do veículo a gasool com combustíveis comerciais e sem a variável lubrificação.

Os coeficientes significativos para a variável aditivação já haviam sido determinados. Os coeficientes para gasool comercial comum e para gasolina premium não foram estatisticamente significativos para a emissão de PCDD/Fs totais, de onde se conclui que, em relação a emissão destes compostos estes combustíveis comerciais tiveram comportamento bastante semelhante ao CPE.

5.2.2 Emissões de PCDD/Fs do veículo a álcool

A Tabela 16 mostra as condições de ensaio do veículo a álcool. Os resultados das emissões das PCDD/Fs em função da distância percorrida, consumo de combustível e toxicidades equivalentes estão mostrados na Tabela 17.

Nesta tabela observa-se que em três ensaios não foram detectadas concentrações de cloro, que indicassem seu consumo direto na câmara de combustão, entretanto, ainda assim ocorreu a emissão de PCDD/Fs. Em todos os ensaios ocorreram a emissão de OCDD e no ensaio A2 também verificou-se a emissão de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD.

A emissão de OCDD do ensaio A2 está muito acima dos demais ensaios, contudo este valor não foi descartado, uma vez que não foi observada nenhuma alteração, exceto a alteração da própria qualidade do combustível e do tipo de lubrificante, que pudesse ter alterado estes resultados.

As recuperações destas amostras variaram de 55% a 95%, com valor médio de 68,23% e desvio padrão de 9,25%. As recuperações dos padrões internos foram utilizadas para correção dos congêneres naturais.

Tabela 16 Condições de ensaio do veículo a álcool

Ensaio	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO
Adulteração	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
Combustível	COMERCIAL	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE
Lubrificante	MINERAL	MINERAL	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO
Injeção de gasolina no início do ensaio	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
Consumo de cloro [ug/teste]						
Pela aditivação	0,00	ND	0,00	ND	ND	0,00
Pela adulteração	0,00	0,00	0,51	0,52	0,53	0,00
Pelo combustível	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	0,00	0,00	0,51	0,52	0,53	0,00

CPE – Combustível padrão para ensaio, ND – Não detectado

Tabela 17 PCDD/Fs encontrados na emissão do veículo movido a álcool, em pg/km, pg I-TEQ/km, pg/L e em pg I-TEQ/L.

Ensaio	A1	A2	A3	A4	A5	A6	LD*
Emissão em função da distância percorrida [pg/km]							
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND	14,74	ND	ND	ND	ND	0,67
OCDD	21,16	31,66	18,47	12,77	19,71	23,32	1,80
PCDD/Fs totais	21,16	46,40	18,47	12,77	19,71	23,32	
I-TEQ total [pg I-TEQ/km]	0,02	0,18	0,02	0,01	0,02	0,03	
Emissão em função do consumo de combustível [pg/L]							
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND	154,41	ND	ND	ND	ND	4,50
OCDD	221,70	331,70	193,47	133,84	206,46	244,37	12,20
PCDD/Fs totais	221,70	486,12	193,47	133,84	206,46	244,37	
I-TEQ total [pg I-TEQ/L]	0,23	1,89	0,22	0,12	0,23	0,27	*

Valores aproximados, ND – Não detectado

A Tabela 18 mostra a emissão média das PCDD/Fs em função da distância percorrida e a toxicidade equivalente. A emissão média de OCDD foi 21,18 pg/km com desvio padrão de 6,24 pg/km. A emissão média de PCDD/Fs totais foi de 23,64 pg/km, com desvio padrão de 11,70 pg/km e as emissões médias em termos de toxicidade equivalente são 0,05 pg I-TEQ/km com desvio padrão de 0,07 pg I-TEQ/km.

Tabela 18 Fatores médios de emissão de PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em pg/km e em toxicidade equivalente em pg I-TEQ/km

	Média	Desvio padrão
OCDD	21,18	6,24
PCDD/Fs totais	23,64	11,70
I-TEQ (pg I-TEQ/km)	0,05	0,07

A Figura 16 mostra as proporções das PCDD/Fs em função da distância percorrida nos ensaios realizados nos dois veículos.

Figura 16 Proporção das PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida nos ensaios realizados nos dois veículos.

A Tabela 19 mostra os valores médios e desvio padrão de PCDD/Fs emitidos pelo veículo a álcool segundo o consumo de combustível. A emissão média de PCDD/Fs totais foi de 247,66 pg/L, com desvio padrão de 122,58 pg/L, e 0,49 pg I-TEQ/L.

Tabela 19 Fatores médios de emissão de PCDD/Fs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em pg/L e em toxicidade equivalente em pg I-TEQ/L

	Média	Desvio padrão
OCDD	221,93	65,36
PCDD/Fs totais	247,66	122,58
I-TEQ (pg I-TEQ/L)	0,49	0,69

A Tabela 20 mostra os coeficientes de determinação e os coeficientes de uma expressão matemática em função das variáveis de entrada, conforme mostrada a seguir, para explicar a formação de PCDD/Fs emitidos pelo veículo a álcool:

Expressão matemática da Tabela 20:

$$y = b_0 + b_1(\text{aditivação}) + b_2(\text{adulteração}) + b_3(\text{lubrificante}).$$

Tabela 20 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PCDD/Fs do veículo a álcool com uso de CPE, em pg/km

	PCDD/Fs	OCDD
b0 (Média)	26,11	22,42
b1 (Aditivação)	5,21	1,53
b2 (Adulteração)	-8,75	-5,07
b3 (Lubrificante)	-6,32	-2,64
R ²	0,96	0,88

A exemplo do ocorrido com o veículo a gasool, as variações obtidas estavam dentro da variabilidade do método, de modo que os coeficientes obtidos não eram estatisticamente significativos. Apesar de ter ocorrido emissão de PCDD/Fs em todos os ensaios do veículo a álcool e dos coeficientes de determinação terem indicado um bom ajuste, não foi possível estabelecer nenhuma correlação significativa com as variáveis de entrada.

Não foi possível estabelecer coeficientes estatisticamente significativos mesmo eliminando-se a variável da aditivação, que foi a variável de menor grandeza. Do mesmo modo, comparando-se o CPE com o álcool comercial não foi observado diferenças significativas para as emissões das PCDD/Fs.

Em três ensaios não foi detectada a presença de cloretos orgânicos consumidos (A1, A2 e A6), embora tenha ocorrido a emissão de dioxinas, o que sugere que vapores do óleo lubrificante possam contribuir para a formação das mesmas, ou que a sensibilidade do método de análise dos cloretos nos combustíveis e aditivos de combustíveis não foi suficiente para detectar traços

de cloretos que pudessem estar contribuindo para a formação das mesmas, sendo esta hipótese mais provável, principalmente se considerarmos o comportamento do lubrificante no veículo a gasool, que não se mostrou estatisticamente significativo na formação das PCDD/Fs.

Outra possibilidade, que havia sido considerada desprezível no início deste trabalho, é a concentração de compostos clorados na atmosfera. A concentração destes compostos pode variar muito de uma localidade para outra, sobretudo ao se comparar localidades sujeitas a brisa marítima de localidades não sujeitas a este tipo de fonte de cloretos, GRAEDEL (1995) estimou que uma concentração típica de *background* é de aproximadamente 1,5 ppbv. Nesta concentração atmosférica, supondo que cada composto clorado tenha um átomo de cloro, em um ciclo de testes idêntico ao realizado neste trabalho, seriam consumidos da atmosfera cerca de 35 µg de cloro, valor bastante superior ao consumo de cloro obtido pela adulteração ou pelos combustíveis.

5.3 Emissões de PAHs

5.3.1 Emissões de PAHs do veículo a gasool

A Tabela 21 mostra a emissão de PAHs encontrados em função da distância percorrida emitido pelo veículo movido a gasool. Verifica-se que, em todos os ensaios realizados com este veículo, ocorreram emissões de PAHs de menor peso molecular: naftaleno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, também ocorreu a emissão de acenafteno, mas a concentração atmosférica foi maior do que a concentração de emissão do veículo em dois ensaios (G1 e G2), de maneira

que considerou-se zero sua emissão. Porém a emissão de acenaftileno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno foram esporádicas em apenas alguns ensaios, ao passo que benzo(a)pireno ocorreu somente no ensaio G9. Não foram detectados os seguintes PAHs em nenhum dos ensaios: criseno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno e benzo(g,h,i)perileno.

A Tabela 22 mostra a emissão de PAHs em função do consumo de combustível emitido pelo veículo movido a gasool.

A recuperação das amostras variou de 7% a 113%, com valor médio $50\% \pm 23\%$. A recuperação de cada amostra não foi utilizada para a correção dos valores obtidos.

Tabela 21 PAHs encontrados na emissão do veículo a gasool em função da distância percorrida, em µg/km e µg TEQ/km

Ensaio	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	LD*
Condições de teste										
Combustível	PREMIUN	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	COMERC	CPE	
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM	
Adulteração	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO	
Óleo Lubrificante	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	MINERAL	MINERAL	MINERAL	
Emissão [ug/km]										
Naftaleno	32,03	107,97	178,63	98,86	208,28	107,74	29,88	177,68	437,02	0,17
Acenaftileno	ND	18,62	10,74	9,57	56,65	32,11	11,61	46,20	102,93	0,26
Acenafteno	< conc. atm.	< conc. atm.	7,21	0,66	5,92	3,18	5,16	6,10	3,82	0,13
Fluoreno	0,74	2,99	3,09	5,42	8,81	2,24	3,22	8,66	12,75	0,30
Fenantreno	5,29	13,82	16,90	12,07	23,49	15,75	6,56	23,23	29,64	0,21
Antraceno	ND	ND	ND	ND	7,24	6,04	5,16	6,42	7,33	0,29
Fluoranteno	3,17	4,10	4,47	3,83	9,44	6,99	5,80	8,02	7,65	0,14
Pireno	0,63	0,63	1,28	1,28	1,26	ND	ND	0,64	0,64	0,14
Benzo[a]antraceno	ND	2,52	1,92	0,64	0,63	0,64	ND	0,64	0,96	0,19
Benzo[b]fluoranteno	ND	ND	3,20	3,19	3,78	4,45	ND	ND	4,46	1,53
Benzo[k]fluoranteno	ND	ND	2,24	2,55	ND	ND	ND	ND	ND	1,50
Benzo[a]pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,82	2,74
PAHs totais	41,87	150,66	229,67	138,07	325,49	179,77	67,38	277,59	611,97	
TEQ** (ug TEQ/km)	0,01	0,29	0,58	0,44	0,62	0,64	0,08	0,22	4,61	

* Valores aproximados, ** Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno,

CPE - Combustível padrão para ensaio, LD – Limite de detecção, ND – Não detectado.

Tabela 22 PAHs encontrados na emissão do veículo a gasool em função do consumo de combustível, em µg/L e µg TEQ/L

Ensaio	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	LD*
Condições de teste										
Combustível	PREMIUN	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	COMERC	CPE	
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM	
Adulteração	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO	
Óleo Lubrificante	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	MINERAL	MINERAL	MINERAL	
Emissão [µg/L]										
Naftaleno	335,56	1122,85	1837,67	1038,63	2271,73	1185,89	324,00	1926,07	4713,44	1,78
Acenaftileno	ND	193,63	110,49	100,58	617,90	353,42	125,87	500,79	1110,16	2,74
Acenafteno	< conc. atm.	< conc. atm.	74,16	6,91	64,56	34,99	55,94	66,08	41,24	1,36
Fluoreno	7,80	31,14	31,80	56,99	96,12	24,66	34,97	93,90	137,48	3,08
Fenantreno	55,41	143,73	173,82	126,78	256,19	173,32	71,09	251,85	319,64	2,21
Antraceno	ND	ND	ND	ND	78,95	66,48	55,94	69,55	79,05	3,06
Fluoranteno	33,23	42,66	46,03	40,23	102,98	76,98	62,94	86,94	82,49	1,50
Pireno	6,65	6,56	13,15	13,41	13,73	ND	ND	6,96	6,87	1,49
Benzo[a]antraceno	ND	26,25	19,73	6,71	6,87	7,00	ND	6,96	10,31	1,95
Benzo[b]fluoranteno	ND	ND	32,88	33,53	41,19	48,99	ND	ND	48,12	15,89
Benzo[k]fluoranteno	ND	ND	23,01	26,82	ND	ND	ND	ND	ND	15,65
Benzo[a]pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	41,24	28,45
PAHs totais	438,65	1566,84	2362,74	1450,59	3550,21	1978,75	730,75	3009,09	6600,37	
TEQ** (µg TEQ/L)	0,10	3,04	5,94	4,64	6,75	7,00	0,91	2,40	49,68	

* Valores aproximados, ** Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno,
CPE - Combustível padrão para ensaio, LD – Limite de detecção, ND – Não detectado.

A emissão de naftaleno do ensaio G9 está muito acima dos demais ensaios, todavia este valor não foi descartado, uma vez que não foi observada nenhuma alteração, exceto combustível e lubrificante, que pudesse ter alterado estes resultados.

Verifica-se que a soma das emissões dos PAHs detectados do veículo a gasool variou entre 41,87 $\mu\text{g}/\text{km}$ e 611,97 $\mu\text{g}/\text{km}$ e a respectiva emissão em termos de toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno variou entre 0,01 $\mu\text{g TEQ}/\text{km}$ e 4,61 $\mu\text{g TEQ}/\text{km}$, bem como a soma das emissões dos PAHs, em função do consumo de combustível, variou entre 438,65 $\mu\text{g}/\text{L}$ e 6.600,37 $\mu\text{g}/\text{L}$, com respectiva toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno variando entre 0,10 $\mu\text{g TEQ}/\text{L}$ e 49,68 $\mu\text{g TEQ}/\text{L}$. Neste trabalho adotou-se os coeficientes de toxicidade equivalentes propostos por ATSDR (1995).

Os fatores médios de emissão dos PAHs em função da distância percorrida pelo veículo movido a gasool, seu desvio padrão e a toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno média estão mostrados na Tabela 23. A média de emissão da soma dos PAHs foi de 224,72 $\mu\text{g}/\text{km}$, com desvio padrão de 171,81 $\mu\text{g}/\text{km}$, e a toxicidade média equivalente ao benzo(a)pireno foi 0,83 $\mu\text{g TEQ}/\text{km}$ com desvio padrão de 1,43 $\mu\text{g TEQ}/\text{km}$.

Tabela 23 Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a gasool, em µg/km e em toxicidade equivalente em µg TEQ/km

	Média	Desvio padrão
Naftaleno	153,12	123,38
Acenaftileno	32,05	32,43
Acenafteno	3,56	2,78
Fluoreno	5,33	3,93
Fenantreno	16,30	8,05
Antraceno	3,58	3,45
Fluoranteno	5,94	2,19
Pireno	0,71	0,50
Benzo(a)antraceno	0,88	0,83
Benzo(b)fluoranteno	2,12	2,06
Benzo(k)fluoranteno	0,71	1,02
Benzo(a)pireno	0,42	1,27
PAHs totais	224,72	171,81
TEQ* (µg TEQ/km)	0,83	1,43

* Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno

A Tabela 24 mostra os fatores médios de emissão dos PAHs em função do consumo de combustível, seu desvio padrão e sua respectiva toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno. A média da soma dos PAHs foi de 2.409,78 µg/L, com desvio padrão de 1.862,25 µg/L, e a toxicidade equivalente média foi de 8,94 µg TEQ/L com desvio padrão de 15,48 µg TEQ/L.

Tabela 24 Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função do consumo de combustível e os desvios padrão para o veículo a gasool, em µg/L e em toxicidade equivalente em µg TEQ/L

	Média	Desvio padrão
Naftaleno	1639,54	1333,92
Acenaftileno	345,87	351,60
Acenafteno	38,21	29,57
Fluoreno	57,21	42,75
Fenantreno	174,65	87,91
Antraceno	38,89	37,52
Fluoranteno	63,83	24,61
Pireno	7,48	5,25
Benzo(a)antraceno	9,31	8,61
Benzo(b)fluoranteno	22,74	22,25
Benzo(k)fluoranteno	7,46	10,63
Benzo(a)pireno	4,58	13,75
PAHs totais	2409,78	1862,25
TEQ* (µg TEQ/L)	8,94	15,48

* Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno

A Tabela 25 mostra os coeficientes de uma expressão matemática, apresentada a seguir, para explicar a formação dos PAHs emitidos pelo veículo a gasool utilizando somente o CPE e os coeficientes de determinação. Como as dispersões destes compostos foram menores que a dispersão das PCDD/Fs, obteve-se prontamente alguns coeficientes estatisticamente significativos.

Expressão matemática referente a Tabela 25:

$$y = b_0 + b_1*(aditivação) + b_2*(adulteração) + b_3*(lubrificante)$$

Tabela 25 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs do veículo a gasool com uso de CPE, em $\mu\text{g}/\text{km}$

	PAHs totais	Naftaleno	Fluoreno	Fenantreno	Fluoranteno
b0 (Média)	268,91	184,17	6,09	17,11	6,23
b1 (Aditivação)	119,68	88,27	1,59	5,10	0,37
b2 (Adulteração)	-152,61	-115,30	-3,17	-6,45	-0,55
b3 (Lubrificante)	-70,77	-49,28	-1,89	-0,98	-0,50
R ²	0,91	0,94	0,82	0,81	0,12

Os PAHs que não estão mostrados nesta tabela não estiveram presentes em todos os ensaios, de modo que não geraram coeficientes com evidência estatística de correlação.

Verifica-se que os coeficientes obtidos para PAHs totais, naftaleno, fluoreno e fenantreno são aceitáveis, pois explicam que pelo menos 80% da formação destes compostos se devem as variáveis de entrada (LOPES, 1999). No entanto, os coeficientes de fluoranteno praticamente não explicam sua formação.

Como o coeficiente b1 é um número positivo para o naftaleno, se interpreta que a aditivação do combustível aumentou a emissão deste composto, e que por sua vez, também reflete no aumento dos PAHs totais.

Os coeficientes negativos de b2 significam que a adulteração dos combustíveis contribuiu significativamente para a diminuição das emissões de naftaleno e fenantreno, que repercutem na diminuição da emissão dos PAHs totais. Como se utilizou solvente de borracha para realizar a adulteração do gasool e, segundo a Petrobrás (2006), por este ter altas concentrações de compostos alifáticos, contribuiu para diluir a gasolina, diminuindo a concentração de

aromáticos no combustível com conseqüente diminuição destes compostos na exaustão.

Inclusive, tomando-se por hipótese de que o solvente de borracha fosse composto somente por compostos alifáticos, quando adicionado ao gasool, causaria uma redução máxima de 20% na concentração de aromáticos e verificou-se que a emissão média de PAHs totais foi 50% menor, sugerindo que esta relação não tem comportamento linear e que em termos percentuais os ganhos são bastante significativos, devendo-se encorajar a redução de aromáticos nos combustíveis, desde que não seja pela adição de compostos que possam causar danos à saúde pública e ao meio ambiente.

Pelo fato da variável lubrificação ser a menos significativa para a maior parte dos PAHs, eliminou-se esta variável para aumentar o poder do teste e recalculou-se os coeficientes para os PAHs que não haviam apresentado todos os coeficientes significativos, os resultados estão mostrados na Tabela 26. Verifica-se que o coeficiente de aditivação para o fenantreno passou a ser estatisticamente significativo e foi positivo, o que indica que a aditivação aumentou a concentração deste composto, a exemplo do ocorrido com o naftaleno.

Expressão matemática referente a Tabela 26:

$$y = b_0 + b_1(\text{aditivação}) + b_2(\text{adulteração})$$

Tabela 26 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de alguns PAHs do veículo a gasool com uso de CPE, sem a variável lubrificação, em µg/km

	Fluoreno	Fenantreno	Fluoranteno
b0 (Média)	5,31	16,71	6,02
b1 (Aditivação)	1,70	5,15	0,40
b2 (Adulteração)	-3,06	-6,39	-0,52
R ²	0,59	0,79	0,07

Ao comparar as emissões de PAHs entre a gasolina comercial comum e o combustível padrão para ensaio não foi determinado nenhum coeficiente significativo, de forma que também eliminou-se a variável lubrificante por ser a menos significativa para a maioria dos PAHs, como mostrado na Tabela 27, que mostra uma expressão do tipo:

Expressão matemática referente a Tabela 27:

$$y = b_0 + b_1(\text{Combustível}) + b_2(\text{Aditivação}) + b_3(\text{Adulteração})$$

Tabela 27 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs, com uso de gasool comercial comum, sem a variável lubrificação, em µg/km

	PAHs totais	Naftaleno	Fluoreno	Fenantreno	Fluoranteno
b0 (Média)	246,38	160,16	6,31	19,35	6,96
b1 (Combustível)	-6,61	3,72	-1,00	-2,64	-0,94
b2 (Aditivação)	123,84	91,17	1,70	5,15	0,40
b3 (Adulteração)	-148,45	-112,40	-3,06	-6,39	-0,52
R ²	0,76	0,81	0,63	0,81	0,17

Verifica-se que para a variável combustível não houve coeficiente estatisticamente significativo para a emissão de PAHs, de onde se conclui que, em relação ao CPE, as emissões são semelhantes aquelas com uso de combustível comercial.

Quanto as emissões de PAHs com gasolina premium, também não foi determinado nenhum coeficiente significativo, de maneira que se eliminou a variável lubrificação e comparou-as às emissões com o combustível padrão para ensaio, cujos coeficientes e coeficientes de determinação estão mostrados na Tabela 28.

Expressão matemática referente a Tabela 28:

$$y = b_0 + b_1(\text{Combustível}) + b_2(\text{Aditivção}) + b_3(\text{Adulteração})$$

Tabela 28 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs, com uso de gasool premium, sem a variável lubrificação, em µg/km

	PAHs totais	Naftaleno	Fluoreno	Fenantreno	Fluoranteno
b0 (Média)	128,52	87,33	2,35	10,38	4,54
b1 (Combustível)	111,26	76,54	2,96	6,33	1,49
b2 (Aditivção)	123,84	91,17	1,70	5,15	0,40
b3 (Adulteração)	-148,45	-112,40	-3,06	-6,39	-0,52
R ²	0,80	0,83	0,67	0,84	0,27

Verifica-se que para a variável combustível também não houve coeficiente estatisticamente significativo para a emissão de PAHs, de onde se conclui que, em relação ao CPE, as emissões são semelhantes a aquelas com uso de combustível premium.

5.3.2 Emissões de PAHs do veículo a álcool

A Tabela 29 mostra a emissão de PAHs do veículo a álcool. Acenaftileno, fenantreno e fluoranteno estiveram presentes em todos os ensaios, assim como naftaleno, no entanto nos ensaios A5 e A6 a concentração atmosférica deste composto foi maior do que a concentração da emissão do veículo, de

modo que se considerou zero sua emissão. No ensaio A4 ocorreu o mesmo para acenafteno e fluoreno, bem como ocorreu o mesmo para naftaleno e fluoreno no ensaio A3.

Em todos os ensaios deste veículo foram necessárias mais de três tentativas de partidas para o funcionamento do motor, sendo que nos instantes iniciais dos ensaios A3, A4 e A5 foi necessário injetar 1 mL de gasolina no sistema de admissão, a fim de fazer o veículo partir, pois o sistema automático de partida a frio do veículo estava inoperante.

Observando as concentrações atmosféricas de PAHs, verificou-se que houve coincidência com os ensaios em que foi necessário injetar gasolina no instante inicial da partida, de maneira que provavelmente ocasionou contaminação do ambiente interno do laboratório.

A única exceção foi emissão de naftaleno do ensaio A6, cuja emissão ficou abaixo da média, porém este valor também não foi descartado, uma vez que não foi observada nenhuma alteração, exceto combustível e lubrificante, que pudesse ter alterado estes resultados.

Os demais PAHs, ou seja antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, criseno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno e benzo(g,h,i)perileno não foram detectados nestes ensaios.

Tabela 29 PAHs encontrados na emissão do veículo a álcool em função da distância percorrida, em µg/km e µg TEQ/km

Ensaio	A1	A2	A3	A4	A5	A6	LD*
Condições de teste							
Combustível	COMERCIAL	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO	
Adulteração	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO	
Óleo Lubrificante	MINERAL	MINERAL	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	
Injeção de gasolina no início do ensaio	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO	
Emissão [ug/km]							
Naftaleno	8,50	4,09	< conc. atm.	5,42	< conc. atm.	< conc. atm.	0,17
Acenaftileno	4,81	3,99	0,43	3,17	2,22	2,11	0,26
Acenafteno	ND	0,67	1,95	< conc. atm.	1,32	1,20	0,13
Fluoreno	1,37	0,67	< conc. atm.	< conc. atm.	0,66	0,90	0,30
Fenantreno	8,54	12,51	5,40	7,58	6,10	5,24	0,21
Fluoranteno	4,12	3,99	3,90	4,15	3,96	3,61	0,15
PAHs totais	27,36	25,92	11,68	20,31	14,27	14,59	
TEQ** (ug TEQ/km)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	

* Valores aproximados, ** Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, CPE - Combustível padrão para ensaio, ND – Não detectado.

Tabela 30 PAHs encontrados na emissão do veículo a álcool em função do consumo de combustível, em µg/L e µg TEQ/L

Ensaio	A1	A2	A3	A4	A5	A6	LD*
Condições de teste							
Combustível	COMERCIAL	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO	
Adulteração	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO	
Óleo Lubrificante	MINERAL	MINERAL	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	
Injeção de gasolina no início do ensaio	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO	
Emissão [ug/L]							
Naftaleno	61,65	29,91	< conc. atm.	35,68	< conc. atm.	< conc. atm.	1,16
Acenaftileno	34,88	29,23	2,88	20,87	14,71	17,57	1,78
Acenafteno	ND	4,87	13,20	< conc. atm.	8,74	10,04	0,89
Fluoreno	9,97	4,87	< conc. atm.	< conc. atm.	4,37	7,53	2,01
Fenantreno	61,94	91,61	36,56	49,89	40,35	43,69	1,44
Fluoranteno	29,90	29,23	26,40	27,31	26,21	30,11	0,98
PAHs totais	198,34	189,72	79,04	133,74	94,38	108,93	
TEQ** (ug TEQ/L)	0,14	0,16	0,08	0,10	0,09	0,11	

* Valores aproximados, ** Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, CPE - Combustível padrão para ensaio, ND – Não detectado.

A recuperação das amostras variou de 39% a 105%, com valor médio de 67% $\pm$ 16%. A recuperação de cada amostra não foi utilizada para a correção dos valores obtidos.

Os fatores médios de emissão de PAHs em função da distância percorrida, desvio padrão e toxicidade equivalente estão mostrados na Tabela 31. A Tabela 32 mostra os fatores médios de emissão de PAHs em função do consumo de combustível, desvio padrão e toxicidade equivalente.

Tabela 31 Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em $\mu\text{g}/\text{km}$ e em toxicidade equivalente em $\mu\text{g TEQ}/\text{km}$

	Média	Desvio padrão
Naftaleno	3,00	3,59
Acenaftileno	2,83	1,53
Acenafteno	0,88	0,79
Fluoreno	0,62	0,55
Fenantreno	7,66	2,65
Fluoranteno	4,03	0,09
PAHs totais	19,02	6,55
TEQ* ($\mu\text{g TEQ}/\text{km}$)	0,016	0,004

* Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno

Tabela 32 Fatores médios de emissão de PAHs em massa em função da distância percorrida e os desvios padrão para o veículo a álcool, em µg/L e em toxicidade equivalente em µg TEQ/L

	Média	Desvio padrão
Naftaleno	21,21	25,57
Acenaftileno	20,02	11,26
Acenafteno	6,14	5,45
Fluoreno	4,46	3,99
Fenantreno	54,01	20,45
Fluoranteno	28,19	1,77
PAHs totais	134,02	49,93
TEQ* (µg TEQ/L)	0,11	0,03

* Toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno

Pode-se verificar que os resultados de emissões de PAHs foram significativamente menores que as emissões do veículo a gasool, porém, mesmo nos ensaios em que não houve injeção de gasolina nos instantes iniciais do ensaio, sua emissão não foi nula, apesar de que o combustível ter sido somente etanol e água, contudo deve-se considerar a possibilidade de queima de óleo lubrificante e que também ocorre a formação de PAHs, além de outros compostos, na câmara de combustão (MI, 2000).

A legislação brasileira permite até 3% em volume de hidrocarbonetos em sua composição (ANP, 2005), o que talvez possa explicar a maior concentração obtida no ensaio realizado com o combustível comercial, mas não explica a formação de PAHs nos ensaios restantes, que foram realizados com CPE, combustível que foi comercializado em tambores lacrados e não esperava-se haver hidrocarbonetos em sua composição.

A Tabela 33 mostra os coeficientes de uma expressão matemática e o coeficiente de determinação para a emissão de PAHs do veículo a álcool.

Observa-se que os coeficientes da expressão, inclusive o b0, são muitos menores do que aqueles obtidos com o veículo a gasool, mostrando que estas variáveis são menos relevantes para a formação dos PAHs no veículo a álcool e, diferentemente do que ocorreu com aquele veículo, não foi possível encontrar coeficientes estatisticamente significativos que explicassem a formação destes compostos.

Expressão matemática referente a Tabela 33:

$$y = b0 + b1*(Aditivação) + b2*(Adulteração) + b3*(Lubrificante)$$

Tabela 33 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de PAHs do veículo a álcool com uso de CPE, em µg/km

	PAHs totais	Acenaftileno	Fenantreno	Fluoranteno
b0 (Média)	17,37	2,37	7,65	4,00
b1 (Aditivação)	4,23	0,98	2,02	0,03
b2 (Adulteração)	-2,88	-0,81	-1,53	-0,02
b3 (Lubrificante)	-1,43	0,16	-1,31	0,05
R ²	0,86	0,94	0,97	0,50

Eliminando-se os coeficientes menos significativos e refazendo a análise estatística também não foi possível estabelecer coeficientes estatisticamente significativos para os compostos da tabela acima. Esta mesma afirmação é válida para o combustível comercial.

5.4 Emissões de poluentes regulamentados

5.4.1 Emissões dos poluentes regulamentados do veículo a gasool

A Tabela 34 mostra a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia pelo Proconve do veículo movido a gasool, que foram coletados simultaneamente à coleta de PCDD/Fs e PAHs.

Tabela 34 Poluentes regulamentados e autonomia encontrados na emissão do veículo movido a gasool, em g/km

Ensaio	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	Média	DP
Condições de teste											
Combustível	PREMIUN	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE	COMERC	CPE		
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM		
Adulteração	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO		
Óleo Lubrificante	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO	MINERAL	MINERAL	MINERAL		
Emissão [g/km]											
CO	2,206	2,657	3,161	3,046	3,211	2,913	3,576	3,354	3,163	3,032	0,404
CO ₂	203,46	204,07	205,55	201,35	193,44	192,15	194,07	194,52	195,61	198,25	5,27
THC	0,196	0,268	0,269	0,267	0,275	0,262	0,260	0,253	0,327	0,264	0,033
NMHC	0,154	0,219	0,220	0,221	0,235	0,227	0,223	0,213	0,284	0,222	0,033
NO _x	0,538	0,531	0,546	0,533	0,463	0,415	0,406	0,530	0,385	0,483	0,066
Autonomia	10,48	10,40	10,29	10,51	10,91	11,01	10,84	10,84	10,79	10,67	0,26

CPE – Combustível padrão para ensaio, DP – Desvio padrão

A Tabela 35 mostra os coeficientes de uma expressão matemática em função das variáveis de entrada, conforme mostrada a seguir, para explicar a formação dos poluentes emitidos utilizando somente o CPE e o respectivo coeficiente de determinação (R^2).

Expressão matemática referente a Tabela 35:

$$y = b_0 + b_1 \cdot (\text{Aditivção}) + b_2 \cdot (\text{adulteração}) + b_3 \cdot (\text{lubrificante})$$

Tabela 35 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a gasool com uso de CPE, em g/km

	CO	CO ₂	THC	NOX	NMHC	Autonomia
b0 (Média)	3,17	196,97	0,28	0,44	0,24	10,72
b1 (Aditivção)	-0,19	-0,12	0,02	-0,02	0,02	0,02
b2 (Adulteração)	0,02	-0,89	-0,02	-0,01	-0,02	0,05
b3 (Lubrificante)	-0,20	2,14	-0,01	0,05	-0,02	-0,09
R ²	0,90	0,19	0,98	0,61	0,95	0,17

Observa-se pelo coeficiente de determinação que os coeficientes de CO, THC e NMHC reproduzem de maneira satisfatória o fenômeno. E verifica-se que a aditivção contribui significativamente para a diminuição da emissão de monóxido de carbono, em contrapartida, e a exemplo do que ocorreu com o naftaleno e fenantreno, também contribui para o aumento dos THC e dos NMHC.

Estes aumentos podem estar associados aos solventes utilizados no aditivo, ou pela ação dos detergentes de sua composição química, que removem depósitos que podem conter hidrocarbonetos, que são lançados na câmara de combustão sendo parcialmente consumidos.

A adulteração não teve efeitos significativos na emissão do monóxido de carbono, contudo, de maneira análoga a alguns PAHs, diminuiu a emissão dos THC e dos NMHC.

A utilização de óleo sintético mostrou pequena diminuição da emissão de monóxido de carbono, THC e dos NMHC, o que sugere proporcionar melhor lubricidade que o óleo mineral, ao passo que para os demais compostos e autonomia os coeficientes estão dentro da variabilidade dos ensaios.

Ao se eliminar os coeficientes menos significativos para CO₂, NOx e autonomia não se encontrou nenhum coeficiente estatisticamente significativo para esses parâmetros, como mostrado na Tabela 36.

Expressão matemática referente a Tabela 36:

$$y = b_0 + b_1 \cdot (\text{Aditivção}) + b_2 \cdot (\text{adulteração}) + b_3 \cdot (\text{lubrificante})$$

Tabela 36 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão de alguns poluentes regulamentados do veículo a gasool com uso de CPE, sem a variável menos significativa, em g/km

	CO ₂	Autonomia	NOX
b0 (Média)	196,98	10,72	0,44
b1 (Aditivção)			-0,02
b2 (Adulteração)	-0,93	0,06	
b3 (Lubrificante)	2,14	-0,09	0,05
R ²	0,19	0,16	0,61

Ao compararmos as emissões do CPE com as emissões do gasool comercial comum não se encontrou coeficientes estatisticamente significativos para nenhum dos compostos regulamentados, mesmo eliminando-se as variáveis menos significativas, como mostrado na Tabela 37.

Expressão matemática referente a Tabela 37:

$$y = b_0 + b_1(\text{Combustível}) + b_2(\text{Aditivação}) + b_3(\text{Adulteração}) + b_4(\text{Lubrificante}).$$

Tabela 37 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia, com uso de gasool comercial, sem a variável menos significativa, em g/km

	CO	CO ₂	THC	NOX	NMHC	Autonomia
b0 (Média)	3,14	196,36	0,26	0,48	0,22	10,76
b1 (Combustível)	0,06	-0,62	-0,01	0,02	-0,01	0,04
b2 (Aditivação)	-0,18		0,02	-0,02	0,02	
b3 (Adulteração)	0,03	-0,93	-0,02		-0,02	0,06
b4 (Lubrificante)		2,14		-0,01		-0,09
R ²	0,47	0,24	0,72	0,22	0,62	0,20

Ao se comparar as emissões do CPE com as emissões do gasool premium também não se encontrou coeficientes estatisticamente significativos para nenhum dos compostos regulamentados, porém eliminando-se a variável lubrificação, que foi a variável menos significativa para a maioria destes poluentes, encontrou-se coeficientes estatisticamente significativos para os gases CO, THC e NMHC, como mostrado na Tabela 38, que mostra uma expressão do seguinte tipo:

Expressão matemática referente a Tabela 38:

$$y = b_0 + b_1(\text{Combustível}) + b_2(\text{Aditivação}) + b_3(\text{Adulteração}).$$

Tabela 38 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia, com uso de gasolina premium, sem a variável lubrificação, em g/km.

	CO	CO ₂	THC	NOX	NMHC	Autonomia
b0 (Média)	2,57	200,03	0,23	0,49	0,19	10,62
b1 (Combustível)	-0,51	2,17	-0,04	0,02	-0,04	-0,07
b2 (Aditivção)	-0,18	-0,24	0,02	-0,02	0,02	0,02
b3 (Adulteração)	0,03	-1,01	-0,02	-0,01	-0,01	0,05
R ²	0,76	0,17	0,88	0,24	0,84	0,13

Verifica-se que a gasolina premium emitiu menos CO, THC e NMHC que o CPE, o que sugere melhor queima destes poluentes. Para os demais poluentes regulamentados não se determinou coeficientes estatisticamente significativos.

5.4.2 Emissões dos poluentes regulamentados do veículo a álcool

Na Tabela 39 está mostrada a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia pelo Proconve emitidos pelo veículo a álcool. As médias das emissões de CO, NOx e CO₂ foram maiores no veículo a gasool, as emissões de THC e NMHC foram semelhantes, ao passo que a autonomia, como era de se esperar, foi menor.

Tabela 39 Poluentes regulamentados e autonomia encontrados na emissão do veículo movido a álcool, em g/km

Ensaio	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Média	DP
Condições de teste								
Combustível	COMERCIAL	CPE	CPE	CPE	CPE	CPE		
Aditivação	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO		
Adulteração	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO		
Óleo Lubrificante	MINERAL	MINERAL	MINERAL	SINTÉTICO	SINTÉTICO	SINTÉTICO		
Injeção de gasolina no início do ensaio	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO		
Emissão [g/km]								
CO	0,682	0,701	0,595	0,586	0,643	0,504	0,618	0,072
CO ₂	180,37	178,62	179,34	184,09	183,03	175,51	180,16	3,11
THC	0,186	0,167	0,349	0,426	0,479	0,159	0,294	0,142
NMHC	0,143	0,127	0,292	0,360	0,417	0,118	0,243	0,131
NO _x	0,268	0,203	0,307	0,350	0,322	0,369	0,303	0,060
Autonomia	7,25	7,32	6,77	6,59	6,61	7,46	7,00	0,39

CPE – Combustível padrão para ensaio, DP – Desvio padrão

Como dito, nos ensaios A3, A4 e A5 foi necessário injetar 1 mL de gasolina no sistema de admissão, justamente os ensaios com combustível adulterado. Comparando-se os resultados de PAHs totais entre estes ensaios e os ensaios em que não foram injetado gasolina, mostrados na Tabela 29, percebe-se que este procedimento causou influência pouco significativa nos resultados finais. No entanto, aumentou a emissão da massa total de THC e NMHC na fase fria dos ensaios A3, A4 e A5, como mostra a Tabela 40, que por sua vez colaboraram para aumentar a média ponderada final como está mostrado na Tabela 39.

Tabela 40 Emissão de THC por fase de ensaio no veículo a álcool, em g/fase

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Fase 1	4,57	4,05	8,69	10,80	12,43	3,74
Fase 2	0,16	0,14	0,33	0,32	0,31	0,20
Fase 3	0,19	0,21	0,23	0,26	0,21	0,17

Cálculos conforme NBR 6601 (ABNT, 2005)

A Tabela 41 mostra os coeficientes de uma expressão matemática, apresentada a seguir, e o coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a álcool. O único coeficiente significativo é o de autonomia decorrente da adulteração do combustível, e como este é negativo, conclui-se que a adulteração piora a autonomia do veículo, como esperado, porque a adulteração baseou-se num acréscimo de 3 pontos percentuais de água clorada ao combustível em relação ao CPE.

Expressão matemática referente a Tabela 41:

$$y = b_0 + b_1(\text{Aditivção}) + b_2(\text{adulteração}) + b_3(\text{lubrificante})$$

Tabela 41 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a álcool com uso de CPE, em g/km

	CO	CO ₂	THC	NOX	NMHC	Autonomia
b0 (Média)	0,60	179,3	0,28	0,30	0,23	7,04
b1 (Aditivção)	0,05	1,83	0,03	-0,03	0,03	-0,08
b2 (Adulteração)	0,01	2,19	0,12	0,02	0,11	-0,36
b3 (Lubrificante)	-0,04	0,28	0,02	0,05	0,02	-0,01
R ²	0,92	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99

Observando os coeficientes para CO e NOx, verifica-se que a adulteração de combustível foi a variável de menor significância para a emissão destes gases. Ao passo que a lubrificação, foi a variável menos importante para a emissão de CO₂, THC e NMHC. Desta forma, desconsiderando-se a variável lubrificante, por ser a menos significativa para este grupo de poluentes, têm-se novos coeficientes, como mostrado na Tabela 42.

Tabela 42 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia do veículo a álcool com uso de CPE, sem a variável lubrificação, em g/km

	CO	CO ₂	THC	NOX	NMHC	Autonomia
b0 (Média)	0,60	179,29	0,28	0,31	0,24	7,04
b1 (Aditivção)	0,05	1,87	0,03	-0,03	0,03	-0,08
b2 (Adulteração)	-0,01	2,23	0,12	0,02	0,11	-0,36
R ²	0,50	0,98	0,95	0,33	0,95	0,99

Verifica-se que a adulteração do combustível, além de piorar a autonomia, contribuiu também para aumentar da emissão de CO₂, THC e NMHC, o que sugere a ocorrência de má combustão, decorrente da presença de água dentro da câmara de combustão, no entanto o aumento de THC e NMHC também está associado a injeção de gasolina no início do ensaio, como já esclarecido

nos comentários referentes a Tabela 40. Não houve significância das variáveis remanescentes para CO e NOx.

A aditivação também contribuiu para aumentar a emissão de CO₂ e, levemente, diminuir na autonomia, o que também sugere a ocorrência de má combustão, fato inesperado, pois se esperava no máximo não ocorrer contribuições positivas, mas no caso destes experimentos, a aditivação também esteve associada a uma porcentagem maior de água no combustível (3% a mais) em dois dos ensaios (A4 e A5), fato que provavelmente gerou este viés.

Em relação ao álcool comercial não se determinou coeficiente significativo. Porém, eliminando a variável menos significativa, no caso lubrificação, foi possível determinar coeficientes significativos para CO₂ e a autonomia, conforme mostrada na Tabela 43.

Expressão matemática referente a Tabela 43:

$$y = b_0 + b_1(\text{Combustível}) + b_2(\text{Aditivação}) + b_3(\text{Adulteração})$$

Tabela 43 Coeficientes da expressão matemática e coeficiente de determinação para a emissão dos poluentes regulamentados e autonomia, com uso de álcool comercial, sem a variável lubrificação, em g/km

	CO	CO ₂	THC	NOX	NMHC	Autonomia
b0 (Média)	0,66	181,89	0,31	0,29	0,26	6,93
b1 (Combustível)	0,06	2,59	0,03	-0,02	0,02	-0,11
b2 (Aditivação)	0,05	1,87	0,03	-0,03	0,03	-0,08
b3 (Adulteração)	-0,01	2,23	0,12	0,02	0,11	-0,36
R ²	0,60	0,98	0,96	0,38	0,95	0,99

Verifica-se que a utilização de álcool comercial aumentou a emissão de CO₂ e diminuiu a autonomia, como no caso anterior, sugerindo a existência de

concentração maior de água no combustível, indicando a provável adulteração de uma ou mais amostras de combustível comercial, pois o combustível utilizado nos ensaios foi uma mistura de dez postos diferentes.

5.5 Correlações entre PCDD/Fs, PAHs e poluentes regulamentados

5.5.1 Veículo a Gasool

Também se verificou que é direta a relação entre a emissão de THC e PAHs, com coeficiente de correlação de 0,82, i.e. quanto maior for a concentração de THC, maior será a concentração de PAHs, enquanto é inversa a relação entre a emissão de NOx e THC, pois seu coeficiente de correlação é $-0,54$.

A relação entre a emissão de NOx e a emissão de PAHs totais mostrou-se fraca, porém negativas, sendo o coeficientes de correlação entre estas variáveis foi $-0,44$.

5.5.2 Veículo a Álcool

A adição de água ao combustível prejudica a autonomia, sendo o coeficiente de correlação entre estas duas variáveis de $-0,97$, e a causa aumento do consumo de combustível, o que corrobora a análise feita sobre os coeficientes da Tabela 42.

De maneira análoga ao ocorrido com o veículo a gasool, a emissão de NOx mostrou correlação inversa quando comparado com a emissão de PAHs totais, sendo o coeficiente de correlação entre estas variáveis $-0,68$, além do mais

também mostrou correlação inversa quando comparado com a emissão de PCDD/Fs: -0,80.

O coeficiente de correlação entre a emissão de CO e emissão de PAHs totais foi +0,68, mostrando que há relação direta entre ambos, como esperado de acordo com a literatura.

5.6 Resultados das análises de mutagenicidade

Foram realizadas avaliações de mutagenicidade das amostras de emissão e de diluição em três ensaios do veículo a gasool: G3, G4 e G9, e em três ensaios do veículo a álcool: A2, A3 e A4, a partir dos extratos que foram utilizados para análises dos PAHs. Todas as análises tiveram que ser repetidas para se encontrar o intervalo de linearidade da curva.

A Tabela 44 mostra a avaliação de mutagenicidade do ensaio G3. Observando os resultados da amostra de diluição, sem e com ativação metabólica (-S9 e +S9), verifica-se que foi possível determinar a média do número de revertentes por placa somente para as menores doses, mostrando certa atividade mutagênica. Todavia, as doses de concentrações maiores apresentaram respostas significativamente menores, que indica que houve toxicidade, não sendo possível concluir se houve atividade mutagênica, valendo as mesmas afirmações para a amostra de emissão.

Tabela 44 Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio G3

Doses µg amostra/ placa	Amostra de diluição				Amostra de emissão			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Controle negativo	28,80	3,27	25,20	2,39	25,80	3,27	25,20	2,39
0,039063	60,50	6,36	43,00	4,24	61,50	12,02	39,00	2,83
0,15625	68,50	9,19	66,50	4,95	68,50	9,19	70,00	2,83
0,3125	13,00	5,66	112,00	9,90	16,00	5,66	104,50	10,61
0,625			107,00	31,11			95,50	9,19
2,50			13,50	0,71			12,00	2,83
5,00								
Controle Positivo	490,00	14,14	1185	91,92	490,00	14,14	1185	91,92

DP – Desvio padrão, –S9 - sem ativação metabólica, +S9 - com ativação metabólica

A Tabela 45 mostra a avaliação de mutagenicidade do ensaio G4. O número de revertentes por placa das doses de concentrações maiores foram significativamente menores às respostas das doses inferiores, de maneira análoga ao que aconteceu com as amostras do ensaio G3, ou seja também ocorreu toxicidade, não sendo possível concluir se houve atividade mutagênica.

Tabela 45 Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio G4

Doses ug amostra/ placa	Amostra de diluição				Amostra de emissão			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Controle negativo	21,20	2,68	22,20	1,48	21,20	2,68	20,80	4,32
0,039063					35,00	0,00	35,50	2,12
0,15625	64,50	12,02			52,50	2,12	53,00	19,80
0,3125	30,00	1,41			22,50	4,95	84,00	16,97
0,625	6,00	1,41			7,5	4,95	82,00	16,97
2,50			49,50	9,19			38,50	4,95
5,00			69,00	2,83				
15,00			59,50	6,36				
Controle Positivo	395,00	21,21	1350,00	325,27	785,00	530,33	1045,00	162,63

DP – Desvio padrão, –S9 - sem ativação metabólica, +S9 - com ativação metabólica

A Tabela 46 mostra a avaliação de mutagenicidade do ensaio G9. Observando o número de revertentes das doses da amostra de diluição, sem e com

ativação metabólica (–S9 e +S9), verifica-se que não houve atividade mutagênica, valendo a mesma afirmação para a amostra de emissão sem a ativação metabólica (–S9), porém esta amostra com ativação metabólica (+S9) mostrou atividade mutagênica estatisticamente significativa.

Tabela 46 Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio G9

Doses ug amostra/ placa	Amostra de diluição				Amostra de emissão			
	–S9		+S9		–S9		+S9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Controle negativo	17,60	3,13	22,20	1,48	21,20	2,68	20,80	4,32
0,039063					19,00	7,07	25,00	1,41
0,15625					36,00	0,00	34,00	5,66
0,3125					38,00	9,90	28,00	9,90
0,625	18,50	3,54			38,50	6,36	28,00	1,41
1,25	21,50	0,71			73,50	26,16	47,50	12,02
2,50	29,50	7,78	20,50	2,12			85,00	1,41
5,00	25,50	6,36	24,50	2,12			134,00	33,94
10,00	61,50	14,85	28,00	5,66				
Controle Positivo	590,00	56,57	1350,00	325,27	785,00	530,33	1045,00	162,63

DP – Desvio padrão, –S9 - sem ativação metabólica, +S9 - com ativação metabólica

A Tabela 47 mostra a avaliação de mutagenicidade do ensaio A2. Observando as médias do número de revertentes por placa de ambas as amostras, sem e com ativação metabólica (–S9 e +S9), vê-se que não houve variação significativa, indicando que não houve atividade mutagênica. Além do mais os respostas são praticamente as mesmas entre amostra de diluição e a amostra de emissão, indicando que não há diferença entre as amostras, não sendo possível atribuir atividade mutagênica por influência das emissões do veículo.

Tabela 47 Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio A2

Doses ug amostra/ placa	Amostra de diluição				Amostra de emissão			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Controle negativo	20,20	4,97	21,20	1,64	20,20	4,97	21,20	1,64
0,625	20,50	12,02	25,50	3,54	27,50	6,36	21,00	1,41
1,25	21,00	1,41	27,50	2,12	24,00	2,83	19,00	1,41
2,50	22,00	1,41	20,50	0,71	29,00	4,24	28,00	5,66
5,00	30,50	3,54	27,00	1,41	39,00	2,83	31,50	3,54
10,00	52,00	12,73	42,50	4,95	64,00	9,90	36,00	2,83
Controle Positivo	489,00	12,73	1121,00	70,71	489,00	12,73	1121,00	70,71

DP – Desvio padrão, –S9 - sem ativação metabólica, +S9 - com ativação metabólica

A Tabela 48 mostra a avaliação de mutagenicidade do ensaio A3. De maneira bastante semelhante ao que ocorreu com o ensaio A2, vê-se que a média do número de revertentes por placa, sem e com ativação metabólica (–S9 e +S9) no ensaio A3, praticamente são as mesmas entre amostra de diluição e a amostra de emissão, indicando que não há atividade mutagênica e que não há diferenças entre as amostras, também não sendo possível atribuir atividade mutagênica por influência do veículo.

Tabela 48 Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio A3

Doses ug amostra/ placa	Amostra de diluição				Amostra de emissão			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Controle negativo	20,20	4,97	21,20	1,64	20,20	4,97	21,20	1,64
0,625	21,50	4,95	21,50	2,12	23,00	2,83	18,00	1,41
1,25	18,50	0,71	28,00	12,73	22,50	2,12	26,00	5,66
2,50	22,50	7,78	29,00	4,24	31,00	8,49	30,00	5,66
5,00	27,50	3,54	21,00	1,41	31,00	4,24	25,00	2,83
10,00	61,00	0,00	37,50	4,95	54,00	2,83	34,00	1,41
Controle Positivo	489,00	12,73	1121,00	70,71	489,00	12,73	1121,00	70,71

DP – Desvio padrão, –S9 - sem ativação metabólica, +S9 - com ativação metabólica

A Tabela 49 mostra a avaliação de mutagenicidade do ensaio A4. De modo análogo ao que ocorreu com os ensaios A2 e A3, vê-se que a média do

número de revertentes por placa no ensaio A4, praticamente são as mesmas entre amostra de diluição e a amostra de emissão, indicando que não há atividade mutagênica e não há diferenças entre as amostras, não sendo possível atribuir atividade mutagênica por influência do veículo.

Tabela 49 Média do número de revertentes/placa em função da dose e desvio padrão do ensaio A4

Doses ug amostra/ placa	Amostra de diluição				Amostra de emissão			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Controle negativo	20,20	4,97	21,20	1,64	20,20	4,97	21,20	1,64
0,625	17,00	4,24	17,50	0,71	20,00	2,83	23,50	2,12
1,25	15,00	1,41	22,00	1,41	18,00	2,83	15,00	0,00
2,50	14,50	0,71	20,00	1,41	21,00	1,41	19,50	0,71
5,00	20,50	0,71	18,50	0,71	43,50	7,78	20,00	1,41
10,00							31,50	2,12
Controle Positivo	489,00	12,73	1121,00	70,71	489,00	12,73	1121,00	70,71

DP – Desvio padrão, -S9 - sem ativação metabólica, +S9 - com ativação metabólica

As amostras de emissão e de diluição dos ensaios G3, G4, apresentaram toxicidade, entretanto, não sendo possível analisar a atividade mutagênica. A causa da toxicidade é desconhecida, porém existe a possibilidade de que os PAHs deuterados adicionados antes da amostragem, tenham sofrido reações químicas tornando-se compostos de alta toxicidade para a cepa TA98.

A amostra de emissão do ensaio G9 com ativação metabólica (+S9) foi o único que apresentou atividade mutagênica maior que a atmosfera, não por coincidência, também foi o único em que foi detectado concentração de benzo(a)pireno maior que o limite de detecção.

Os resultados da amostra de emissão do ensaio G9 diverge dos resultado encontrados por SATO et al. (1995), que em sua avaliação sobre atividade mutagênica em materiais particulados das atmosferas de São Paulo, de junho

de 1990 a maio de 1991, em experimentos realizados com várias linhagens de *Salmonella typhimurium*, com e sem ativação metabólica, observaram que todas as amostras apresentaram mutagenicidade e em geral a adição de S9 não modificou a resposta de mutagenicidade, sugerindo a prevalência de ação direta na geração dos revertentes induzidos.

Para os demais ensaios A2, A3 e A4, inclusive o ensaio G9, sem a ativação metabólica, as amostras de diluição apresentaram as mesmas atividades mutagênicas que as amostras de emissão, i.e. a potência das amostras da atmosfera foram muito semelhantes às da emissão dos veículos.

Estes resultados ocorreram porque a massa de PAHs coletados nos ensaios foi muito pequena, o que naturalmente gera dificuldade de avaliar a atividade mutagênica. Além disso, a massa de PAHs coletados em relação à massa de PAHs deuterados mutagênicos adicionados à amostras como padrão de recuperação ou padrão interno também era proporcionalmente muito pequena, o que certa forma retira sensibilidade do método; tomando o benzo(a)pireno como exemplo: em cada amostra foi adicionado 1µg de benzo(a)pireno deuterado, supondo que não houvesse perdas durante a extração, encontraria-se concentração de 1000 ng/mL nas amostras, ao passo que encontrou-se em todos os ensaios, exceto o G9 com ativação metabólica, concentração de benzo(a)pireno abaixo de limite de detecção, que era 46,9 ng/mL.

O mesmo tipo de observação pode-se fazer quando verifica-se a toxicidade equivalente dos PAHs ao benzo(a)pireno: i) no caso do veículo a gasool, a massa dos PAHs amostrados foi, em média, o dobro da massa dos PAHs deuterados adicionados à amostra, porém sua toxicidade equivalente foi 20 vezes maior que a toxicidade equivalente dos PAHs amostrados. ii) no caso do

veículo a álcool, a massa dos PAHs deuterados foi, em média, 5 vezes maior que a massa dos PAHs amostrados e sua toxicidade equivalente 1000 vezes maior do que a toxicidade equivalente dos PAHs amostrados, o que também contribuiu retirar sensibilidade do método.

Para evitar a ocorrência deste problema teria sido necessário não adicionar os PAHs deuterados às amostras, mas agindo desta maneira, não seria possível determinar a recuperação das amostras. Outra provável solução teria sido a amostragem de volumes maiores e provavelmente com razão de diluição menor, a fim de se amostrar maior quantidade em massa de PAHs.

5.7 Comparação com outros estudos sobre emissão de PCDD/Fs

Hutzinger apud RYAN e GULLETT (2000) reportou que as emissões de PCDD/Fs de um motor Diesel de caminhão variaram entre 70 e 81 pg I-TEQ/L de combustível. Hagenmaier apud RYAN e GULLETT (2000), ensaiando um ônibus movido a óleo diesel, encontrou valor de 10 pg I-TEQ/L de combustível consumido. Bühler apud RYAN e GULLETT (2000), em um veículo a diesel, encontrou fator de emissão de 77 pg I-TEQ/L de combustível.

Em estudo realizado com um caminhão de alta quilometragem, RYAN e GULLETT (2000) realizando amostragens de emissões reais, rodando em perímetro urbano e em estrada, encontrou valor médio de $29,0 \pm 38,3$ I-TEQ pg/km, estes resultados estão detalhados na Tabela 50, onde verifica-se que o ciclo “Cidade” apresentou emissão significativamente maior que o ciclo “Estrada”.

Tabela 50 Fatores de emissão de PCDD/Fs encontrados por RYAN e GULLETT (2000), em pg pg I-TEQ/L e pg I-TEQ/L

Circuito	Velocidade média (km/h)	PCDD/Fs (pg I-TEQ/L)	PCDD/Fs (pg I-TEQ/km)
Estrada 1	93,4	29,3	11,7
Estrada 2	94,3	47,7	18,7
Estrada 3	89,8	34,7	15,0
Cidade 7	31,6	173,6	96,8

Em um estudo complementar ao de RYAN e GULLETT (2000), GULLETT (2002) testando dois caminhões à Diesel, também realizando amostragens de emissões reais, rodando em perímetro urbano e em estrada, encontrou fatores médios que variaram entre 8 a 164 pg I-TEQ/km.

Na avaliação de PCDD/Fs em emissão de motores diesel, realizado por NÓBREGA et al. (2003) em dinamômetro de motores e combustível diesel padrão para ensaios, encontrou concentrações abaixo do limite de detecção do método de análise, isto é menores que 3,87 pg TEQ/m³, resultados estes semelhantes aos encontrados por GEUEKE (1999), que em sua avaliação com 2 motores Diesel em dinamômetro de bancada, encontrou concentrações de PCDD/Fs próximas ao limite de detecção, o que dificultou o estabelecimento de fatores de emissão.

Aparentemente entre as emissões de PCDD/Fs de motores Diesel existem discrepâncias bastante significativas entre os autores, alguns não conseguiram alcançar o limite de detecção, ao passo que outros autores encontraram valores bastante expressivos.

Nas emissões de PCDD/Fs de veículos leves equipados com motores de ignição por centelha também existem diferenças entre os autores, porém não

tão proeminentes. Marklund et al. apud GEUEKE (1999) estimou que a taxa de emissão de PCDD/Fs em veículos catalisados abastecidos com gasolina sem chumbo era da ordem de 0,36 I-TEQ pg/km. Hagenmaier apud GEUEKE (1999) encontrou emissões de PCDD/Fs da ordem de 0,7 pg I-TEQ/km para veículos nestas mesmas condições, enquanto que neste trabalho o fator de emissão médio foi $0,04 \pm 0,04$ pg I-TEQ/km para o veículo a gasool e $0,05 \pm 0,07$ pg I-TEQ/km para o veículo a álcool.

Hagenmaier apud RYAN e GULLETT (2000) encontrou fator de emissão 2,4 pg I-TEQ/L de combustível consumido em um veículo leve a diesel, enquanto que neste trabalho o fator de emissão médio foi maior: $0,43 \pm 0,42$ pg I-TEQ/L para o veículo a gasool e $0,49 \pm 0,69$ pg I-TEQ/L para o veículo a álcool.

O fator de emissão para veículos sem catalisadores informados pela UNEP (2005) é $0,1 \mu\text{g I-TEQ/T}$, este refere-se a veículos abastecidos com gasolina sem chumbo tetraetila e sem a adição de etanol, verifica-se que os fatores de emissão obtidos neste trabalho foram aproximadamente 150 vezes menores, como mostrado na Tabela 51. Se fosse feito avaliações com veículos sem catalisadores abastecidos com gasool, provavelmente obter-se-ia fatores de emissão menores que $0,1 \mu\text{g I-TEQ/T}$, pela adição de 22% etanol à gasolina, mas não cerca de 150 vezes menores, o que sugere que a atuação dos catalisadores foi relevante para a redução da emissão das PCDD/Fs na atmosfera.

Tabela 51 Fatores de emissão para motores quatro tempos, em $\mu\text{g I-TEQ/T}$ combustível queimado

	UNEP (2005)	Este trabalho	
		Gasool	Álcool
Gasolina com chumbo e veículo sem catalisador	2,2	NA	NA
Gasolina sem chumbo e veículo sem catalisador	0,1	NA	NA
Gasolina sem chumbo e veículo com catalisador	Desprezível	0,00058	0,00061

NA – Não se aplica

5.8 Comparação com outros estudos sobre emissão de PAHs

WESTERHOLM (1994) em seu estudo realizado com um caminhão e um ônibus, ambos abastecidos com oito tipos diferentes de óleo diesel, testados em dinamômetro de chassis, com um ciclo de condução para ônibus, encontrou valores que variaram entre 35 $\mu\text{g/km}$ e 430 $\mu\text{g/km}$ de PAHs totais, valores na mesma ordem de grandeza aos obtidos por este estudo, que variaram entre 11,68 $\mu\text{g/km}$ a 611,97 $\mu\text{g/km}$.

Estes valores são significativamente menores que os obtidos em 4 veículos comerciais leves à diesel realizado por ABRANTES et al. (2004), que em dinamômetro de chassis, utilizando o mesmo procedimento de ensaio, encontrou valores que variaram entre 1.133 $\mu\text{g/km}$ e 5.801 $\mu\text{g/km}$.

ROGGE (1993) em seu estudo com material particulado emitido por vários veículos, dentre os quais 7 veículos equipados com catalisadores e abastecidos com gasolina contendo chumbo tetraetila e sendo testados sob um ciclo de condução idêntico ao que foi utilizado neste trabalho, encontrou taxa de emissão da ordem de 52,47 $\mu\text{g/km}$ de PAHs totais, que expressos em

toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, corresponderam a 2,82 µg TEQ/km. Neste trabalho a taxa média de emissão foi de 142,44 µg/km de PAHs totais, que expressos em toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, corresponderam a 0,51 µg TEQ/km, indicando que, embora a massa total obtida tenha sido maior do que a obtida por ROGGE (1993), a toxicidade equivalente obtida foi menor. A Tabela 52 mostra a comparação entre os valores médios obtidos por ROGGE (1993) e por este trabalho.

Tabela 52 Comparação entre as taxas médias de emissão de PAHs obtidos por ROGGE (1993) com as deste trabalho, em µg/km

	ROGGE (1993)¹	Este trabalho²
	7 Veículos catalisados	2 Veículos catalisados
Naftaleno	NI	93,07
Acenaftileno	NI	20,36
Acenafteno	NI	2,49
Fluoreno	NI	3,44
Fenantreno	0,88	12,85
Antraceno	0,11	2,15
Fluoranteno	2,0	5,18
Pireno	2,5	0,42
Benzo(a)antraceno	1,9	0,53
Criseno/trifenileno	3,8	ND
Benzo(b)fluoranteno	2,9	1,27
Benzo(k)fluoranteno	2,0	0,43
Benzo(a)pireno	1,9	0,25
Indeno(1,2,3-cd) pireno	0,47	ND
Dibenzo(ah)antraceno	0,33	ND
Benzo(ghi)perileno	4,7	ND

¹ – Somente fase sólida, ² – Fase sólida e fase gasosa, NI – Não informado, ND – Não Detectado

Verifica-se que, como ROGGE (1993) pesquisou somente os PAHs adsorvidos ao material particulado, razão pela qual não encontrou os PAHs de menor peso

molecular, como naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno, sendo que neste trabalho a participação percentual média em massa destes compostos corresponderam a 83% da emissão total.

Os PAHs de peso molecular intermediário apresentaram fatores de emissão da mesma ordem de grandeza, sendo que ROGGE (1993) encontrou fatores de emissão menores para fenantreno, antraceno e fluoranteno e levemente maiores para pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno. Ademais, quantificou PAHs de alto peso molecular, que neste trabalho não foram detectados, embora também tenha sido analisado o material particulado.

MIGUEL (1998) em sua avaliação em túneis na Califórnia, onde estimou que a emissão de veículos a gasolina fosse predominante em relação a emissão de veículos a diesel, determinou fatores de emissão em relação ao consumo de combustível da frota de veículos leves. Estes fatores de emissão e os deste trabalho estão mostrados na Tabela 53.

Tabela 53 Comparação entre as taxas de emissão de PAHs obtidos por MIGUEL (1998) e por este trabalho, em µg/kg de combustível.

	Miguel (1998)¹	Este trabalho²
Naftaleno	NI	1334,5 ± 1750,6
Acenaftileno	NI	289,2 ± 421,9
Acenafteno	NI	33,9 ± 37,6
Fluoreno	NI	48,4 ± 56,7
Fenantreno	NI	167,8 ± 124,5
Antraceno	NI	31,4 ± 46,5
Fluoranteno	8,0 ± 0,3	65,5 ± 36,0
Pireno	9,0 ± 1,5	6,0 ± 7,4
Benzo(a)antraceno	4,8 ± 0,4	7,5 ± 10,8
Criseno	7,0 ± 0,1	ND
Benzo(b)fluoranteno	7,6 ± 0,3	18,4 ± 27,4
Benzo(k)fluoranteno	2,5 ± 0,4	6,0 ± 12,0
Benzo(a)pireno	6,4 ± 1,1	3,7 ± 14,3
Indeno(1,2,3-cd) pireno	9,0 ± 1,1	ND
Dibenzo(ah)antraceno	16,2 ± 2,1	ND
Benzo(ghi)perileno	18,0 ± 0,3	ND

¹ – Somente fase sólida, ² – Fase sólida e fase gasosa, NI – Não informado, ND – Não Detectado

MIGUEL (1998) analisou somente material particulado em túnel, de maneira que também não conseguiu identificar os PAHs de menor peso molecular, pois normalmente não estão adsorvidos ao material particulado, o que impediu a comparação entre estes.

Observando os PAHs de peso molecular intermediário, verifica-se que pireno e benzo(a)antraceno apresentaram fatores de emissão de mesma ordem de grandeza. MIGUEL (1998) encontrou fatores de emissão menores para fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e fatores de emissão maiores para benzo(a)pireno. E, da mesma forma com o ocorrido com ROGGE

(1993), também identificou fatores de emissão para os PAHs de alto peso molecular, o que, baseado nas observações de LEE (1995), sugere certa diferença entre a composição da gasolina americana e da gasolina brasileira.

De acordo com LEE (1995) em avaliação de quatro tipos de gasolinas coreanas, já apresentadas no capítulo 3.3.1, foi observado que a concentração de naftaleno, acenaftileno e acenafteno juntos compunham mais de 40% dos PAHs totais em massa, sendo que foi observado perfil semelhante de PAHs nas emissões de escapamento dos veículos testados.

6 Conclusões

Os dois veículos automotores leves utilizados nos experimentos foram fontes de emissão tanto de PCDD/Fs quanto de PAHs. Para o veículo a gasool, foram observados fatores de emissão de PCDD/Fs que variaram de não detectado a 0,08 pg I-TEQ/km, enquanto que no veículo a álcool foram observados fatores que variaram entre 0,01 pg I-TEQ/km e 0,18 pg I-TEQ/km.

Quanto aos PAHs, foram observados fatores de emissão, em toxicidade equivalente ao benzo(a)pireno, que variaram entre 0,01 µg TEQ/km a 4,61 µg TEQ/km para o veículo a gasool, enquanto que para o veículo a álcool estes fatores foram muitos menores, variaram entre 0,01 µg TEQ/km e 0,02 µg TEQ/km.

Apesar de apresentarem grande dispersão nos resultados de PCDD/Fs, foi possível identificar que os parâmetros adotados participaram na formação destes poluentes e também foi possível determinar os fatores estatisticamente significativos que influenciam a formação destes. Teria sido muito importante para a interpretação dos resultados finais a determinação de cloretos na atmosfera.

Considerando-se o veículo a gasool, verificou-se que a aditivação de combustíveis diminui de maneira estatisticamente significativa a emissão de OCDD.

Em três ensaios do veículo a álcool não foi identificada a presença de cloretos precursores, embora tenha sido verificada a presença de PCDD/Fs na emissão em todos os ensaios deste veículo, entretanto não foi possível estabelecer coeficientes estatisticamente significativos.

Quanto à emissão dos PAHs, verificou-se que a aditivação da gasolina contribuiu para aumentar a emissão de naftaleno e fenantreno. A adulteração da gasolina contribuiu para a diminuição da emissão de naftaleno e fenantreno, provavelmente devido a redução de 20% na concentração de hidrocarbonetos aromáticos no gasool, causado pelo acréscimo de solvente com alta concentração de alifáticos ao combustível e que resultou na diminuição de 50% na emissão média de PAHs totais.

Embora os resultados decorrentes da adulteração apresentem aspectos positivos quanto à emissão de alguns dos poluentes estudados, é importante lembrar que a combustão de produtos não controlados causa emissões de outros poluentes, que podem trazer sérias conseqüências à saúde pública e ao meio ambiente, sendo totalmente desaconselhável tal prática.

Ademais, a adulteração de combustível sugeriu que a redução de aromáticos no combustível realmente contribui para diminuir a emissão de PAHs. De maneira que se deve estimular a redução de aromáticos na composição dos combustíveis com a finalidade de reduzir as emissões destes compostos.

A emissão de PAHs do veículo a álcool foi muito menor que a emissão do veículo a gasool, em média noventa e dois por cento menor, e os resultados obtidos não permitiram estabelecer coeficientes significativos.

Verificou-se pouca ou nenhuma influência dos lubrificantes sobre a emissão das dioxinas, furanos ou PAHs, contudo percebeu-se que, para o veículo a gasool, o lubrificante sintético reduziu de maneira estatisticamente significativa a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, sugerindo melhor lubrificação do motor, no entanto para o veículo a álcool esta variável não foi significativa.

Somente um ensaio do veículo a gasool com ativação metabólica apresentou atividade mutagênica e também foi o único em que foi detectado benzo(a)pireno, outros dois apresentaram toxicidade por razões desconhecidas, enquanto que nos ensaios do veículo a álcool, a potência de emissão foi igual à da atmosfera, de modo que não foi possível atribuir atividade mutagênica para a emissão deste veículo.

A aditivação da gasolina contribuiu para diminuir a emissão de monóxido de carbono. Atualmente, no Brasil, estuda-se tornar obrigatória a inclusão de alguns destes aditivos na formulação de toda gasolina comercializado no país, sob a justificativa de facilitar o atendimento aos futuros limites do Proconve e diminuir a emissão dos poluentes regulamentados pela frota em uso (SILVA, 2003).

Também se observou que, de maneira geral, os combustíveis padrão para ensaios utilizados neste trabalho tiveram um comportamento bastante parecido ao dos combustíveis comerciais, exceto que o uso da gasolina premium contribuiu para a redução na emissão de CO e dos hidrocarbonetos, sugerindo melhor combustão que as demais gasolinas.

Finalmente cabe ressaltar que os fatores de emissão de PCDD/Fs obtidos foram cerca de 150 vezes menores aos fatores propostos pela UNEP para veículos sem catalisadores, o que sugere que conversores catalíticos exercem função importante para o controle das emissões destes poluentes atmosféricos, pois os veículos testados estavam equipados com catalisadores. Estes resultados também nos indicam o quanto é importante implantar programas de inspeções periódicas para a verificação dos veículos em uso, com o objetivo de

manter os componentes para o controle das emissões de poluentes em condições de funcionamento.

7 Referências

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6601:** Veículos rodoviários automotores leves – Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro, 2005. 44 p.

ABRANTES, R. **Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo diesel.** 2002. 185 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light duty diesel vehicles exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1631-1640, 2004.

ADDINK, R.; OLIE, K. Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash. **Environmental Science Technology**, v. 29, p. 1586-1590, 1995.

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. **Anuário estatístico da indústria automobilística brasileira 2006.** Disponível em <URL:<http://www.anfavea.com.br/Index.html>> Acesso em 26 jan. 2007.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Portaria n.º 41, de 12 de março de 1999. Estabelece a regulamentação para a comercialização de aditivos para combustíveis automotivos e de combustíveis automotivos aditivados. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF, 15 mar. 1999.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Portaria n.º 126, de 30 de julho de 1999. Regulamenta a atividade de produção ou importação de óleo lubrificante acabado. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 02 ago. 1999 – p. 26.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Portaria n.º 129, de 30 de julho de 1999. Aprova Regulamento Técnico para óleos lubrificantes básicos a serem comercializados no País. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 02 ago. 1999 – p. 28.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Portaria n.º 309, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 28 dez. 2001.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Portaria n.º 36, de 06 de dezembro de 2005. Estabelece a Especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado (AEHC). **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 07 dez. 2005.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. **Anuário estatístico 2006**. Disponível em <URL:http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp> Acesso em 03 mar. 2007.

ARMAS E. D. **Biogeodinamica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) na sub-bacia do rio Corumbataí**. 2006. Dissertação (Doutorado em Ecologia em Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, Piracicaba. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/91/91131/tde-03102006-170029/>>.

Acesso em: 13 nov. 2006.

ASSUNÇÃO, J. V. et al. Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil. **Chemosphere**. 2005, v. 58, p. 1391-139.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. Disponível em <<http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxProfiles/phs9020.html>> Acesso em 13 out. 2001.

AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. **Atmospheric environment**, New York, v. 33, p. 4987-5001. 1999.

BALDASSARRI, L. T. et al. Occurrence of PCDD/Fs in urban air before and after the ban of leaded gasoline. **Chemosphere**, v. 59, p. 1517–1524, 2005.

BALLSCHMITER, K. et al. Distribution of polychlorodibenzodioxins and furan emissions between particulates, flue gas condensate and impinger absorption in stack gas sampling. **Chemosphere**, Great Britain, v. 14, p. 851-4. 1985.

BARROS NETO, B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2001. 400 p.

BILLINGS, C. E. Gás stream sampling. In: LIOY, P. L.; LIOY, M. J. Y. **Air Sampling instruments**: for evaluation of atmospheric contaminants. 6. Ed. Cincinnati: American Conference of governmental Industrial hygienists, 1983. p. B2-B37.

COLLINA, E. et al. Degradation of Octachlorodibenzofuran and Octachlorodibenzo-p-dioxin Spiked on Fly Ash: Kinetics and Mechanism. **Environmental Science Technology**, v. 29, p. 577-585, 1995.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 18, de 6 de maio de 1986: Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores – Proconve. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 jun. 1986.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 315, de 29 de outubro de 2002: Dispõe sobre as novas etapas do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores - Proconve. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 mar. 2002.

CONCAWE. **Gasolines**. Brussels: Concawe, 1992. Product dossier n. 92/103. 74 p.

CONCAWE. **Lubricating oils basestocks**. Brussels: Concawe, 1997. Product dossier n. 97/108. 52 p.

DALLAROSA, J. B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1609-1625. 2005.

FÄNGMARK, I. et al. Influence of small fly ash particles on the post-combustion formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs and CPs in a pilot incinerator. **Chemosphere**, v. 29, p. 1903-1909, 1994.

GRAEDEL, T. E.; KEENE, W. C. Tropospheric budget of reactive chlorine. *Global biogeochemical cycles*, v. 9, n. 1, p. 47–78, 1995.

GEUEKE, K. J. et al.. PCDD/Fs emissions from heavy duty vehicle diesel engines. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p. 2791-2806. 1999.

GROSSI, M.G. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico, através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

GULLETT, B.; RYAN, J. On-road Emissions of PCDDS and PCDFs from Heavy Duty Diesel Vehicles. **Environmental Science Technology**. v. 36, n. 13, p. 3036-3040. 2002.

HIRAOKA, M. et al. Catalytic destruction of PCDDs/PCFFs in municipal solid waste flue gas. **Chemosphere**, v. 23, p. 1445-1452, 1991.

IINO, F. et al. De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated Dibenzofurans from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 1038-1043, 1999.

HILDEMANN, L. M.; MARKOWSKI, G. R.; CASS, G. R. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. **Environmental Science Technology**, v. 25, p. 744-759, Apr. 1991.

HUANG, H., BUEKENS, A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. **Chemosphere**, v. 31, p. 4099-4117, Nov. 1995.

IARC - International Agency for Research on Cancer. **Evaluations of Carcinogenicity to Humans**. Lyon: IARC Press Disponível em: < <http://www.iarc.fr/>>. Acesso em: 03 mar. 2003.

KLAUS, J.;STIEGLITZ, L. On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper(II) chloride. **Chemosphere**, v. 22, p. 987-996, 1991.

LASAGNI, M. et al. Kinetic aspects from the laboratory simulation of the formation and destruction of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators. **Chemosphere**, v. 23, p. 1245-1253, 1991.

LEE, WEN-JHY et al. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. **The Science of the Total Environment**, v. 159, p. 185-200. 1995.

LOHMANN, R.; JONES, K. C. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. **The Science of the total environment**, v. 12, p. 53-81, 1998.

LUBRIZOL. **Lubricant properties and the role of additives**. Disponível em <URL: <http://www.lubrizol.com/LubeTheory/prop.asp>>. Acesso em 15 jan. 2007.

KADO, N. Y.; LANGLEY, D.; EISENSTADT E. A simple modification of the Salmonella liquid-incubation assay, increased sensitivity for detecting mutagens in human urine. **Mutation Research**. v. 121, p. 25-32, jul. 1983.

KATZ, M.; CHAN, C. Comparative Distribution of Eight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates Collected by Conventional High-Volume Sampling and by Size Fractionation. **Environmental Science & Technology**, v. 14, n. 7, p. 838-43, Jul. 1980.

KAUPP, H.; McLACHLAN, M. S. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 85-95. 1999.

KOGEVINAS, M. Human health effects of dioxins: cancer, reproductive and endocrine system effects. **Human Reproduction Update**. v. 7, n. 3, p. 331-9. 2001.

KUZUHARA, S. et al. Influence of Metallic Chlorides on the Formation of PCDD/Fs during Low-Temperature Oxidation of Carbon. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 2431-2435, 2003.

MÄTZING, H. et al. Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash. **Chemosphere**, v. 42, p. 803-809, Feb. 2001.

LOPES, P. A. **Probabilidades e Estatística**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Reichmann & Affonso, 2001.p. 138-139.

MARTINIS, B. S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 307-314, 2002.

MASCLET, P.; MOWER, G.; NIKOLAOU, K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Environment**, Great Britain, v. 20, n.º 3, p. 439-446. 1986.

MENDONÇA, M. C. G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em aerossóis atmosféricos**: quantificação de baixas concentrações por cromatografia a líquido de alto desempenho. 1991. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química analítica) – Instituto de química: Universidade de São Paulo, São Paulo, 26 nov. 1991.

MI HH. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. **Chemosfere** 2000; v. 41: p. 1783-1790.

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. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 4, p. 450-455. 1998.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n.º 518, de 28 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 26 mar. 2004.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Morbidade e Informações Epidemiológicas**. Disponível em <<http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/deftohtm.exe?sih/cnv/mibr.def>>. Acesso em 06 jun. 2007.

MIYABARA, Y et al. PCDDs and PCDFs in Vehicle Exhaust Particles in Japan. **Chemosphere**. v. 39, n. 1, p. 143-150. 1999.

NIELSEN, T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. **Atmospheric Environment**; vol. 30, p. 3481-3490. 1996.

NÓBREGA, R. P. **Estudo da presença de dioxinas e furanos no material particulado emitido por motores diesel**. 2002. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OLIVEIRA, M. C. N. **Avaliação de compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana-de-açúcar em Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão**. Relatório final. São Paulo: CETESB; 2002.

PEDERSEN, P. S.; INGWERSEN, J. Effects of Fuel, Lubricant, and Engine Operating Parameters on the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **American Chemical Society**, v. 14, p. 71-9. 1980.

PEREIRA, E. A. et al. Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar. **Química nova**, v. 29, n. 1, p. 66-71. 2006.

PETROBRÁS. **Solventes:** Solventes alifáticos. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/Produtos/Solventes/Solventes.asp>. Acesso em: 27 dez. 2006.

PETROBRÁS. **Composição da Gasolina.** Disponível em: <<http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/0/084C9AD5D15967E503256ACE0061438D?OpenDocument>>. Acesso em: 19 jun. 2007.

PETRY, T.; SCHMID, P.; SCHLATTER, C. **The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).** 1996; Vol. 32, n.º 4: p. 639-648.

RAGHUNATHAN, K.; GULLET, B. K. Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation. **Environmental Science Technology**, v. 30, p. 1827-1834, 1996.

RGHEI, H. O.; EICEMAN, G. A. Adsorption and thermal reactions of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on fly ash from a municipal incinerator. **Chemosphere**, v. 11, p. 569-576, 1982.

ROGGE, W. F.; et al. Sources of fine organic aerosol: Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p, 636-651. 1993.

RYAN e GULLETT, J. R.; GULLET, B. K. On-road emission sampling of heavy-duty diesel vehicle for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. **Environmental Science & Technology**. 2000; v. 34: p. 4483-4489.

SALDIVA, P. H. et al. Air pollution and child mortality: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. **Environmental Health Perspectives**. 109, p. 347-350, june 2001. Disponível em: <URL:<http://ncbi.nlm.nih.gov/PubMed> >. Acesso em: 13 out. 2001.

SATO, M. I. et al. Mutagenicity of airborne particulate organic material from urban and industrial areas of São Paulo, Brazil. **Mutation Research**. v. 335, p. 317-330. 1995.

SBMCTA – Sociedade Brasileira de Mutagênese, Carcinogênese e Teratogênese Ambiental. **Orientações básicas de execução de testes de mutagenicidade para proteção da saúde humana e do meio ambiente**. 2007. Série documentos SBMCTA n. 1. Disponível em: <<http://www.sbmcta.org.br/index.php?arq=doc01> >. Acesso em: 25 fev. 2007.

SHER, E. (Ed). **Handbook of air pollution from internal combustion engines**. London: Academic Press Limited, 1998. 663 p.

SHIH, M. et al. Dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air. **Chemosphere**, v. 62, p. 411-6. 2006.

SILVA, I. B. Aditivos para combustíveis: Impacto na redução de emissões veiculares. In: **Seminário Novo Proconve e Promot: Tendências, sustentação e Impacto**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, 2003. 1 CD-ROM.

STANMORE, B. R.; Ross C. An empirical model for De novo formation of PCDD/F in medical waste incinerators. **Environmental Science & Technology**. 2000; v. 34: p. 4538-4544.

STANMORE, B. R. The formation of dioxins in combustion systems. **Combustion and Flame**. 2004; v. 136: p. 398-427.

STIEGLITZ, L. et al. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. **Chemosphere**, v. 18, p. 1219-1226, 1989.

STIEGLITZ, L. et al. The oxidative degradation of carbon and its role in the de-novo-synthesis of organohalogen compounds in fly ash. **Chemosphere**, v. 27, p. 343-350, 1993.

TYSKLIND, M.; RAPPE, C. Photolytic transformation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in fly ash. **Chemosphere**, Great Britain, v. 23, n.º 8-10, p. 1365-1375. 1991.

UNEP - United Nations Environment Programme. **Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases**. Disponível em: <http://www.pops.int/documents/guidance/toolkit/en/Toolkit_2005_En.pdf> Acesso em : 05 fev. 2007.

USEPA - United States. Environmental Protection Agency. Method 8290 - **Analytical procedures and quality assurance for multimedia analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-p-furans by high-**

resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. Las Vegas: USEPA, setembro de 1994. Disponível em URL:<
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/8290.pdf>. Acesso em 27 dez. 2001.

USEPA - Estados Unidos. Environmental Protection Agency. **Compendium method TO-13A - Determination of polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (CG/MS).** Cincinnati: Center for environmental research information, 1999, p.78.

VAN DEN BERG et al. The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. **Toxicological Science Journal.** 2006. p. 1-56. Disponível em <<http://toxsci.oxfordjournals.org/cgi/reprint/kfl055v1?ijkey=pio0gXG6dghrndD&keytype=ref>> Acesso em 30 mai. 2007.

VAN VAECK, L.; BRODDIN, G.; VAN CAUWENBERGHE, K. Differences in Particle Size Distributions of Major Organic Pollutants in Ambient Aerosols in Urban, Rural, and Seashore Areas. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 12, p. 1494 – 1502, Dec. 1979.

VASCONCELLOS, P. C. **Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais.** 1996. 103 f. Tese (Doutorado em Química analítica) – Instituto de química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

VOGG, H.; METZGER, M.; STIEGLITZ, L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration. **Waste Management & Research**, v. 5, p. 285-294, 1987.

WEBER, R.; SAKURAI, T.; HAGENMAIER, H. Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators. **Chemosphere**, v. 38, p. 2633-42. 1999.

WEBER, R. et al. Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. **Chemosphere**, v. 44, p. 1429-1438, Sep. 2001.

WESTERHOLM, R.; LI H. A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel engines. **Environmental Science & Technology**, v. 28, p. 965-972. 1994.

WHO – World Health Organization. **Chlorine and hydrogen chloride**. Finland: 1982. 95 p. (International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria, 21).

WHO - World Health Organization. **Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and Dibenzofurans**. Finland: 1989. 409 p. (International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria, 88).

WHO - World Health Organization. **Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons..** Stuttgart: 1998. 883 p. (International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria, 202).

WHO - World Health Organization. **Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans**.
Disponível em

<URL:http://www.euro.who.int/document/aig/5_11pcddpcdf.pdf> Acesso em 30 mai. 2007.

8 Anexos

8.1 Especificação das gasolinas

Tabela 54 Especificação da gasolina comum e gasolina premium

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO			
		Gasolina Comum		Gasolina Premium	
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Cor	—	(1)	(2)	(1)	(2)
Aspecto	—	(4)	(4)	(4)	(4)
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)
Massa específica a 20°C	kg/m3	anotar	anotar	anotar	anotar
Destilação					
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0
Nº de Octano Motor - MON, mín.	—	(8) (9)	82,0 (9)	—	—
Índice Antidetonante - IAD, mín.(10)	—	(8)	87,0	(8)	91,0
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 ml	5	5	5	5
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005
Aditivos (15)	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol				
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45
Olefínicos, máx. (17)		38	30	38	30

Extraído de: ANP (2001), Legenda: verificar na próxima página.

Legenda da Tabela 54:

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação
- (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
- (15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.
- (16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.
- (17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

8.2 Especificação dos álcoois combustíveis

Tabela 55 Especificação do AEAC e AEHC

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES	
		AEAC	AEHC
Aspecto	-	(2)	(2)
Cor	-	(3)	(4)
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	30
Condutividade elétrica, máx	µS/m	500	500
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	807,6 a 811,0 (5)
Teor alcoólico	°INPM	99,3 mín.	92,6 a 93,8 (5)
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100ml	-	5
Teor de hidrocarbonetos, máx.(6)	%vol.	3,0	3,0
Íon Cloreto, máx. (6)	mg/kg	-	1
Teor de etanol, mín. (8)	%vol.	99,6	95,1
Íon Sulfato, máx.(9)	mg/kg	-	4
Ferro, máx. (9)	mg/kg	-	5
Sódio, máx. (9)	mg/kg	-	2
Cobre, máx. (9) (10)	mg/kg	0,07	-

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.

(4) Incolor.

(5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.

(6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores.

(7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.

(8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.

(9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.

(10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

Extraído de: ANP (2005)

8.3 Dados brutos dos ensaios

Tabela 56 Dados brutos de emissão de PCDD/Fs do veículo a gasool

Dados	Unidade	G1	G2	G3	G4	Diluição 1 PCDD/Fs	G5	G6	G7	G8	G9
Distância percorrida	km	17,90	17,80	17,85	17,89		18,03	17,97	17,86	17,92	17,88
Temperatura ambiente	°C	24,00	23,67	22,67	22,67		25,00	23,67	22,67	22,00	21,67
Pressão atmosférica	(kPa):	94,35	94,17	94,18	94,43		93,95	94,03	94,30	94,15	94,14
Vmix	Nm3	272,98	272,47	275,73	275,90		272,39	275,56	276,32	276,78	276,52
Razão de diluição		16,95	17,15	16,96	17,15		17,52	17,78	17,84	17,74	17,69
Vea	Nm3	1,42	1,39	1,35	1,39		1,35	1,41	1,40	1,34	1,36
Emissão PCDD/Fs											
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	pg	ND	ND	6	ND	ND	9	9	8	ND	ND
OCDD	pg	23	16	50	16	13	32	26	51	ND	ND
OCDF	pg	ND	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND – Não detectado

Tabela 57 Dados brutos de emissão de PAHs do veículo a gasool

		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
Dados		Unidade								
Vmixa	Nm3	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Vap	Nm3	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
Emissão de PAHs										
Naftaleno	ug	0,75	2,15	3,04	1,75	3,74	2,07	0,65	2,96	6,95
Acenaftileno	ug	ND	0,30	0,26	0,15	0,90	0,51	0,18	0,72	1,62
Acenafteno	ug	0,21	0,47	0,45	0,34	0,11	0,05	0,08	0,10	0,06
Fluoreno	ug	0,08	0,13	0,13	0,09	0,14	0,09	0,05	0,14	0,20
Fenantreno	ug	0,12	0,25	0,30	0,22	0,45	0,37	0,20	0,46	0,47
Antraceno	ug	ND	ND	ND	ND	0,12	0,10	0,08	0,10	0,12
Fluoranteno	ug	0,05	0,07	0,07	0,06	0,15	0,11	0,09	0,13	0,12
Pireno	ug	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	ND	ND	0,01	0,01
Benzo[a]antraceno	ug	ND	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	ND	0,01	0,02
Criseno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[b]fluoranteno	ug	ND	ND	0,05	0,05	0,06	0,07	ND	ND	0,07
Benzo[k]fluoranteno	ug	ND	ND	0,04	0,04	ND	0,01	ND	ND	0,02
Benzo[a]pireno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06
Diluição de PAHs										
Naftaleno	ug	0,16	0,28	0,16	0,13	0,27	0,24	0,12	0,12	0,06
Acenaftileno	ug	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acenafteno	ug	0,18	0,31	0,22	0,21	0,01	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	ug	0,04	0,05	0,05	ND	ND	0,04	ND	ND	ND
Fenantreno	ug	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,08	0,06	0,06	ND
Antraceno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranteno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pireno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[a]antraceno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Criseno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[b]fluoranteno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[k]fluoranteno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[a]pireno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND – Não detectado

Tabela 58 Dados brutos de emissão de PCDD/Fs e PAHs do veículo a álcool

		A1	A2	A3	A4	A5	A6
Dados	Unidade						
Distância percorrida	km	17,79	17,84	17,82	17,79	17,89	17,77
Temperatura ambiente	°C	20,67	22,67	22,33	23,00	23,33	27,00
Pressão atmosférica	(kPa):	93,85	93,50	93,71	93,67	93,61	93,14
Vmix	Nm3	280,25	278,81	277,21	279,77	280,01	273,03
Razão de diluição		19,90	19,97	19,89	19,49	19,21	20,03
Vea	Nm3	1,57	1,59	1,65	1,61	1,66	1,69
Vmixa	Nm3	0,25	0,26	0,27	0,25	0,26	0,26
Vap	Nm3	0,16	0,16	0,18	0,16	0,16	0,16
Emissão PCDD/Fs							
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	pg	ND	27	ND	ND	ND	ND
OCDD	pg	38	58	35	23	36	46
Emissão de PAHs							
Naftaleno	ug	0,29	0,23	0,24	0,26	0,27	0,08
Acenaftileno	ug	0,07	0,06	0,05	0,09	0,08	0,04
Acenafteno	ug	ND	0,01	0,03	ND	0,02	0,02
Fluoreno	ug	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Fenantreno	ug	0,22	0,28	0,17	0,22	0,19	0,18
Antraceno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranteno	ug	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Diluição de PAHs							
Naftaleno	ug	0,11	0,11	0,30	0,12	0,23	0,11
Acenaftileno	ug	ND	ND	0,03	0,03	0,03	ND
Acenafteno	ug	ND	ND	ND	0,01	ND	ND
Fluoreno	ug	ND	ND	0,01	0,01	ND	ND
Fenantreno	ug	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,06
Antraceno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranteno	ug	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND – Não detectado

Glossário:

Background: Concentração típica encontrada na atmosfera, sem a influência das atividades antropogênicas.

Carcinógeno: agente que provoca o desenvolvimento de um carcinoma no organismo.

CAS: O número CAS ou registro CAS de um composto químico, polímero, e sequência biológica, é um número de registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, uma divisão da *Chemical American Society*. O *Chemical Abstracts Service* atribui esses números a cada produto químico que é descrito na literatura.

Gasool: Gasolina acrescida de 20% a 25% de AEAC.

Genotóxico: São substâncias que podem se unir diretamente ao DNA ou atuar indiretamente mediante alteração das enzimas envolvidas na replicação do DNA, causando mutações que podem desenvolver câncer.

Hiper ceratose: formação anormal de substância córnea na pele.

Linfa: Líquido transparente, que contém glóbulos brancos e glóbulos de gordura, que circula no organismo através do sistema linfático.

Lipofílicos: Que tem afinidade com gorduras, ou que é facilmente solúvel nelas, ou em substâncias apolares.

Mutagênicos: são agentes que mudam a informação genética (geralmente DNA) de um organismo e assim aumentam o número de mutações acima do *background* natural.

Oócitos: Célula precursora do óvulo.

Purinas: Substância de onde se derivam as bases purínicas adenina e guanina, encontrada nos ácidos nucleicos ($C_5H_4N_4$).

Veículos flex ou bicomcombustíveis: são veículos cujos motores têm tecnologia que permite andar com gasool, com etanol hidratado e misturas em quaisquer proporção entre esses.