**Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública**

**Investigação de dioxinas, furanos e
hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material
particulado e gases emitidos por motores Diesel**

RAIMUNDO PAIVA DA NÓBREGA

**Tese apresentada à 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

**Investigação de dioxinas, furanos e
hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material
particulado e gases emitidos por motores Diesel**

RAIMUNDO PAIVA DA NÓBREGA

**Tese apresentada à 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 tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da tese.

Aos meus pais,
Pelos valores transmitidos e incentivos aos meus estudos

Aos meus irmãos,
Pelo compartilhamento em tantas situações

Aos amigos,
Pelo incentivo e solidariedade

À Heloisa e ao João Pedro,
Pelo companheirismo, carinho e compreensão

Agradecimentos

Ao professor João Vicente de Assunção, por me acompanhar e orientar nestas atividades e por todas as enriquecedoras discussões, as quais foram fundamentais para a conclusão desse programa de elaboração de tese.

Aos amigos do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Motores e do Laboratório de Ventilação e Poluição do Ar da FSP da USP, por todo o apoio, e agradável convívio, em especial à Célia Pesqueiro, que contribuiu no desenvolvimento das análises e sugestões para a realização deste estudo.

Ao Antonio Ferreira da Nóbrega, com saudades, cuja presença e amizade contribuíram na formação de meu espírito crítico e solidário.

Aos amigos e em nome dos demais amigos: Ângela, Assis, Beto, Edu, Clemente, Clinéia, Geraldo, Gilmar, Gilberto, Gorete, Joanes, Luisa, Luisão, Manoel, Moacir, Nete, Paulo, Regina, Rute, Sandra, Silvana, Tuca, Vilma, Valdir, Vanderlei, Ziza, pelo apoio ao longo do caminho....

À CETESB, em especial aos técnicos do Laboratório de Toxicologia, que colaboraram e contribuíram para enriquecer este trabalho.

À FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pela verba de auxílio concedida a pesquisa.

“Percebi uma melhora na minha saúde e bem estar ao me afastar do ar poluído de Roma” Sêneca – filósofo romano, 61 AC.

Resumo

Objetivos: Investigar, em motores veiculares pesados, alimentados com combustível diesel, a emissão de dioxinas e furanos clorados (PCDD/Fs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), através da análise de material particulado e gases do sistema de exaustão. Investigar a mutagenicidade do material particulado e gases coletados.

Material e Métodos: Os testes de emissão foram feitos em banco de provas dinamométrico de bancada de acordo com Ciclo 13 Pontos de testes, utilizando-se motores Diesel nacionais de aplicação veicular. Um mini-túnel de diluição foi usado para obtenção de amostras de material particulado. As análises de PCDD/Fs e PAHs foram realizadas em laboratório nacional. Para a análise de PCDD/Fs utilizou-se o método USEPA 8290 (1994) e para a análise de PAHs foi utilizado o método USEPA TO 13A (1999). A análise de mutagenicidade foi realizada de acordo com o Teste de Ames (TA98).

Resultados: As medições de PCDD/Fs indicaram em geral valores abaixo do limite de detecção do método analítico. Em uma das amostras foi verificado que o OCDD ficou acima do limite de detecção, enquanto em outra isto ocorreu para o OCDF e para o 1,2,3,7,8-PeCDF. Em relação aos PAHs analisados verificou-se a presença dos seguintes compostos: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno. A média encontrada para 5 amostras analisadas foi de 3.580,5 µg/g de material particulado. Os PAHs encontrados neste trabalho indicam alguma similaridade com a literatura disponível, para valores em % e µg/g de material particulado total coletado. O teste de Ames indicou que o material particulado coletado de motores diesel tem alta atividade mutagênica.

Conclusões: A emissão de PCDD/Fs, para o nível de tecnologia dos motores Diesel testados mostrou-se pouco significativa, considerando-se combustível conforme especificado e método e limite de detecção utilizados. Em relação aos PAHs, os resultados indicaram que motores diesel têm uma contribuição importante na formação destes compostos. A alta atividade mutagênica observada mostra que as emissões de veículos Diesel são potencialmente tóxicas. Recomenda-se a continuidade de estudos para definição da regulamentação desses poluentes.

Descritores: Dioxinas. Furanos. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Atividade mutagênica. Motores diesel. Emissões. Poluição do ar

Abstract

Objectives: To investigate emission of chlorinated dioxins and furans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in heavy duty diesel engines, through the analysis of particulate material and gases in the exhaust. To verify mutagenicity of collected particulate material and gaseous sample extracts.

Material and Methods: The engine emissions tests were done in dynamometer test bench according to 13-Mode Cycle, using Brazilian engines, vehicle application. A mini dilution tunnel was used to obtain particulate matter and gaseous sample. PCDD/Fs and PAHs analyses were carried out in a certified national laboratory. Dioxins and furans were analyzed according with Method 8290 (USEPA, 1994) and PAHs by Method TO13A (USEPA, 1999). The mutagenicity analyses were done in accordance with Ames test (TA98)

Results: The measurements of dioxins and furans in diesel engines operating in controlled conditions in dynamometer bench test, had indicated emissions values in general below the detection limit of the analytical method. In one of the samples it was verified that the OCDD was above the detection limit, while in another one this occurred for OCDF and 1,2,3,7,8-PeCDF. In relation to 16 PAHs it was verified the presence of the following compounds: Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene and Benzo[k]fluoranthene. The average value of the sum of PAHs found in five samples was $3,580.5 \mu\text{g.g}^{-1}$. The PAHs found in this study indicates some similarity with available literature for values in % and $\mu\text{g/g}$ of particulate matter. The Ames test showed that the collected particulate material from diesel engines presents high mutagenic activity.

Conclusion: The emission of PCDD/Fs, for the level of technology of the tested Diesel engines revealed little significant, considering the specified fuel, method of analysis and limit of detection used. In relation to the 16 PAHs, the test results had indicated that diesel engines has an important contribution in the formation of these compounds. The high mutagenic activity observed shows that the emissions of Diesel vehicles are potentially toxic. The continuity of studies for definition of the regulation of these pollutants is recommended.

Descriptors: Dioxins. Furans. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. Mutagenic activity. Diesel engines. Emissions. Air pollution.

INDICE

	LISTA DE FIGURAS	
	LISTA DE TABELAS	
	LISTA DE SIGLAS	
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Considerações Iniciais	15
1.2	Transporte nos Centros Urbanos	17
1.3	Os motores Veiculares e a Poluição do Ar	18
1.4	Justificativa	19
2	OBJETIVO	20
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	21
3.1	Dioxinas e Furanos	21
3.1.1	Origem das dioxinas e furanos	22
3.1.2	Toxicidade	24
3.2	Toxicidade Equivalente	25
3.3	Liberação de Dioxinas e Furanos para a Atmosfera de Fontes Relacionadas ao Setor Veicular	26
3.3.1	Regeneração de catalisadores no refino de petróleo	26
3.3.2	Queima de pneus	27
3.3.3	Combustão em motores veiculares	27
3.4	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)	31
3.4.1	Fontes dos PAHs	32
3.4.2	Toxicidade dos PAHs relacionadas com os motores diesel	35
3.5	A Evolução dos Motores Diesel	38
3.5.1	Pós-tratamento da emissão	38
3.5.2	Material Particulado de motores Diesel	39
3.6	Regulamentação Nacional e sua Influência na Produção de Motores	40
4	MATERIAIS E MÉTODO	44
4.1	Infra-Estrutura Utilizada	44
4.2	Motores e Condições de Ensaio Utilizados	45
4.2.1	Determinação das rotações de ensaio A,B e C dos motores	45
4.2.2	Dispositivo para coleta das amostras de material particulado e gases	47
4.3	Procedimentos Utilizados para Coleta de Amostras para Análise de Dioxinas, Furanos e HPAs	48
4.4	Procedimentos de Análise em Laboratório	48
4.4.1	Procedimento de análise de dioxinas e furanos	48
4.4.2	Análise de PAHs	51
4.4.2.1	<i>Procedimentos de extração nas amostras de PAHs</i>	51
4.4.2.2	<i>Condições de operação do GC/MS para análise de PAHs</i>	52
4.4.3	Análise da amostra de referência	57
4.5	Análise de Atividade Mutagênica	58
4.6	Análise de Combustível Diesel e Óleo Lubrificante	61
4.6.1	Análise de características do combustível diesel	61
4.6.2	Análise do teor de cloro no combustível diesel e óleo lubrificante	61

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1	Análise do Combustível Diesel, Lubrificantes e Verificação da Qualidade das Análises de PCDD/Fs e PAHs	62
5.1.1	Representatividade do combustível utilizado nos ensaios	62
5.1.2	Características do combustível e teor de cloro no combustível e lubrificante utilizados nos ensaios	63
5.1.3	Verificação da qualidade das análises de PCDD/Fs	65
5.1.4	Verificação da qualidade das análises de PAHs	67
5.2	Resultado da Análise Gravimétrica das Amostras de Material Particulado	68
5.3	Emissões de Gases (HC, CO e NOx) e Material Particulado e Comparação com os Limites do PROCONVE	70
5.4	Resultados e Discussão em Relação a Dioxinas e Furanos	73
5.5	Resultados e Discussão em Relação a Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	83
5.5.1	Avaliação de perdas na coleta e extração	83
5.5.2	Normalidade da análise do método utilizado	83
5.5.3	Teor de PAHs nas amostras, sem separação das fases gasosa e sólida	84
5.5.4	Contribuição individual utilizando diagrama de Pareto	87
5.5.5	Teor de PAHs na amostra 6HPA, com separação das fases gasosa e sólida	90
5.5.6	Comparação dos resultados de PAHs com outros estudos	92
5.6	Avaliação da atividade mutagênica	96
6	CONCLUSÕES	100
7	REFERÊNCIAS	102

ANEXOS	110
---------------	------------

Anexo 1 Municípios, população, frota de veículos e relação habitante por veículo na Região Metropolitana de São Paulo

Anexo 2 Análise do combustível diesel , RMSP

Anexo 3 Análise do combustível diesel utilizado nos testes

Anexo 4 Medições de emissões gasosas e MP (ciclo 13 pontos)

Anexo 5 Exemplo de análise estatística do teste de mutagenicidade

Anexo 6 Cromatograma obtido na análise por GC/MS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas esquemáticas das PCDDs e dos PCDFs	21
Figura 2	Estrutura dos 16 HPAs considerados prioritários pelo NIOSH	32
Figura 3	Motor diesel com novas tecnologias para reduzir emissão de poluentes	38
Figura 4	Desenho esquemático de compostos poluentes de exaustão de motores diesel nas fases vapor e partículas	39
Figura 5	Proporção de alguns compostos encontrados na análise do material particulado da combustão de um motor Diesel com variação do teor de enxofre no combustível e do nível tecnológico	40
Figura 6	Regulamentação de emissões Conama para Nox e MP	41
Figura 7	Representação das rotações de ensaio A,B, e C dos motores	46
Figura 8	Área de Controle de NOx	46
Figura 9	Dispositivo para coleta de amostras de material particulado e da fase gasosa	47
Figura 10	Esquema da realização de teste de Ames, em microsuspendão	60
Figura 11	Faixas de variação entre as concentrações obtidas e a concentração de referência, em relação ao número de compostos, nas análises de PCDD/Fs, realizadas na amostra de referência (SRM), por laboratório nacional e laboratório no exterior, em dezembro de 2005.	66
Figura 12	Emissão de HC (ciclo 13 pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada	71
Figura 13	Emissão de CO (ciclo 13 pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada	72
Figura 14	Emissão de NO _x (ciclo 13 pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada	72
Figura 15	Emissão de MP (Ciclo 13 Pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada.	73
Figura 16	Análise estatística de confiabilidade do método de medição para o composto Fluoreno	86
Figura 17	Distribuição dos compostos em µg e % na amostra A1HPA	88
Figura 18	Distribuição dos compostos em µg e % na amostra A2HPA	88
Figura 19	Distribuição dos compostos em µg e % na amostra A3HPA	89
Figura 20	Distribuição dos compostos em µg e % na amostra A4HPA	89
Figura 21	Distribuição dos compostos em µg e % na amostra A5HPA	90
Figura 22	Perfis da % de cada HPA em relação ao total obtido neste trabalho em relação a outros trabalhos publicados	96
Figura 23	Comparativo de mutagenicidade entre as amostras 03 TA 98-S9; 03 TA98 + S9 e os brancos 3-4 TA98 – S9,3-4 TA 98+ S9	97
Figura 24	Comparativo de mutagenicidade entre as amostras 04 TA 98 – S9; 04 TA98 + S9 e os brancos 3-4 TA98 – S9,3-4 TA 98 +S9	97
Figura 25	Comparativo de mutagenicidade entre as amostras 05 TA 98 – S9; 05 TA98 +S9 e os brancos 5 TA98-S9,5 TA 98 +S9	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Padrões de qualidade do ar nacionais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	17
Tabela 2	Repartição modal (%) do transporte público na RMSP, em 1999	18
Tabela 3	Número de congêneres e isômeros das dioxinas e furanos, em função do número de cloros na molécula	22
Tabela 4	Fatores de equivalência de toxicidade (TEF) adotados pela USEPA, NATO/CCMS e Comunidade Européia para os 17 PCDD/Fs de interesse	26
Tabela 5	Fórmula molecular, peso molecular, ponto de fusão e ponto de ebulição dos 16 PAHs considerados prioritários pelo NIOSH	34
Tabela 6	Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Identificados em extratos de material particulado da emissão de motores Diesel leves	37
Tabela 7	Limites de Emissões para motores Diesel aplicação automotiva (conforme Resolução Conama 315 de 2002, em g/kWh)	41
Tabela 8	Produção de Motores Diesel no Brasil e suas aplicações de 1965 a 2005	43
Tabela 9	Limite de detecção das PCDD/Fs	51
Tabela 10	Íons utilizados na quantificação dos PAHs pelo modo Full Scan e íon sets utilizados para aquisição no modo SIM, listados na ordem de tempo de retenção	55
Tabela 11	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental, em $\text{ng}/\mu\text{L}$, dos PAHs, listados por ordem de tempo de retenção, nas análises por GC/MS no modo SCAN	56
Tabela 12	Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) instrumental ($\text{ng}/\mu\text{L}$) dos PAHs e PAHs deuterados, listados por ordem de tempo de retenção, nas análises por GC/MS no modo SCAN	57
Tabela 13	Informações sobre os postos de combustível que deram origem às amostras de combustível diesel para comparação e avaliação da sua qualidade	62
Tabela 14	Resultado da análise físico-química das amostras de combustível diesel coletadas em postos de distribuição na RMSP, e especificação ANP N° 12 de 22/3/2005	63
Tabela 15	Resultados da análise físico-química do combustível diesel utilizado nos testes de emissão comparada com a especificação ANP	64
Tabela 16	Resultados da análise do teor de cloro (Método UOP 779) em óleo diesel metropolitano e em óleo lubrificante, novo e usado, realizada em laboratório norte-americano	64
Tabela 17	Concentrações dos PCDD/Fs no SRM 1649 em ng/kg fornecido pelo certificado e encontrados pelos Laboratórios Anasol e RPC	66

Tabela 18	Concentrações dos PAHs no SRM 1649 em mg/kg fornecido pelo certificado e encontrados nas análises	68
Tabela 19	Valores calculados de Δ (diferença entre os valores encontrados e os de referência), de U (incerteza) e verificação da diferença	68
Tabela 20	Massa de material particulado (MP) nas amostras, por motor ensaiado, utilizadas para análise de PCDD/Fs	69
Tabela 21	Massa de material particulado (MP) nas amostras, por motor testado e por ensaio, utilizadas para análise de PAHs	70
Tabela 22	Quantidade de PCDD/Fs nas amostras analisadas, em relação ao LD e recuperação da extração em %	74
Tabela 23	Massa total de PCDD/Fs obtida e emissão total de PCDD/Fs calculada na amostra A1DF, segundo o composto	75
Tabela 24	Massa total de PCDD/Fs obtida e emissão total de PCDD/Fs calculada na amostra A4DF, segundo o composto	76
Tabela 25	Emissão de PCDD/Fs em relação ao volume de combustível consumido nos ensaios em distância percorrida (km) estimada, para amostras A1DF e A4DF	76
Tabela 26	Temperaturas dos gases de exaustão durante ensaios segundo Ciclo 13 Pontos, em °C	77
Tabela 27	Comparativo dos níveis de cloro no óleo diesel e no óleo lubrificante comparados aos de Marklund et al (1990).	78
Tabela 28	Resultado analítico do óleo diesel e óleo lubrificante usado no teste de Marklund et al (1990)	81
Tabela 29	Emissões de dioxinas e furanos, em função do consumo de combustível, comparadas com a de Marklund et al (1990)	82
Tabela 30	Emissão de dioxinas e furanos, em pg-TEQ/km, comparada à da literatura	83
Tabela 31	Recuperação dos padrões deuterados nos brancos e nas amostras	83
Tabela 32	Verificação estatística do método de análise utilizado dentro de um intervalo de confiança de 95% conforme o Programa “MINITAB Quality Tool Statistic”	84
Tabela 33	Massa de PAHs por amostra nos gases de exaustão dos motores, no ciclo 13 pontos, em μg	85
Tabela 34	Teores de PAHs nas amostras de emissões de motores diesel, com análise conjunta das fases gasosa e sólida particuladas, em relação à massa de MP ($\mu\text{g/g}$), combustível consumido ($\mu\text{g/L}$), e quilômetro percorrido ($\mu\text{g/Km}$)	86
Tabela 35	Teor de PAHs nas fases gasosa (PUF) e sólida (filtro) da amostra 6HPA	91
Tabela 36	Comparação da emissão de compostos de PAHs de motores a diesel com outros autores em $\mu\text{g/km}$	93
Tabela 37	Comparação da emissão de compostos de PAHs de motores a diesel com a de outros autores, em $\mu\text{g/g}$ de material amostrado	94
Tabela 38	Comparação da emissão de compostos de PAHs de motores a	

	diesel com a de outros autores, em % da massa total de PAHs	95
Tabela 39	Comparativos de análise de mutagenicidade em motores Diesel (teste de Ames, TA98)	99

LISTA DE SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

CFR: “Cooperative Fuel Research”. É a designação usual do motor que é utilizado para medição da qualidade de ignição de combustível.

CLD: analisador de óxidos de nitrogênio pelo princípio de luminescência química.

CO: Monóxido de carbono.

CO₂: Dióxido de carbono (gás carbônico).

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente.

EGR: Recirculação dos gases de exaustão

CG/EM: cromatografia gasosa / espectrometria de massa

USEPA: “United States Environmental Protection Agency”

HC: Hidrocarbonetos

HFID: analisador de hidrocarbonetos pelo princípio de ionização por chama .

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LD: Limite de detecção

LQ: Limite de quantificação

NDIR: analisador de monóxido e dióxido de carbono pelo princípio do infravermelho não dispersivo

NO_x: Óxidos de nitrogênio.

PAHs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

PCDDs: Dibenzo-p-dioxinas policloradas

PCDFs: Dibenzo-furanos policlorados

PM: Material particulado

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

PUF: Espuma de poliuretano

RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O transporte veicular sobre pneus, de cargas e de passageiros, é largamente utilizado e a possibilidade de se locomover de forma individual é considerada atualmente como um fator de qualidade de vida das pessoas, notoriamente nos grandes centros urbanos como é a cidade de São Paulo. O uso dos veículos tem aumentado continuamente, mas além do aspecto benéfico, propiciado pela autonomia e versatilidade na locomoção das pessoas e cargas, existe também o ônus do comprometimento do uso do solo urbano, destinado aos automóveis nas ruas e estacionamentos, da emissão de poluentes tais como ruídos e materiais gasosos e particulados. Estes poluentes liberados para a atmosfera afetam diretamente a saúde das pessoas, contribuem para a poluição ambiental deteriorando prédios, obras de arte, provocando chuva ácida que é nociva a plantas e animais e também aumentando a temperatura global e o buraco de ozônio na atmosfera terrestre.

Vários eventos de graves consequências demonstram que a poluição do ar constitui-se numa ameaça grave à saúde pública. Tais eventos denominados de Episódios Agudos de Poluição do Ar caracterizam-se pela pequena duração, de minutos a alguns dias, e por provocarem consequências graves. Muitos destes episódios ocorreram devido à permanência de condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes por vários dias, como inversão térmica, ausência de chuvas, ventos calmos, aliados a emissão contínua de poluente e topografia desfavorável (um vale, por exemplo). Alguns desses episódios ocasionaram a morte de centenas e até milhares de pessoas. (Assunção, 2000)

No Brasil, o problema surgiu na década de 1960, na região do ABC paulista, pela sua rápida industrialização, principalmente em função da implantação da indústria automobilística naquela área. Na década de 1970, a poluição do ar aparece em várias regiões do Brasil, principalmente nas regiões metropolitanas de São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Porto Alegre, sendo então criados vários organismos para cuidar do assunto. Em 14.08.1975 foi promulgada a primeira Lei Federal com vistas

ao controle da poluição industrial (Decreto – Lei 1413). Em 31.05.1976 o Governo do Estado de São Paulo aprovou a sua primeira Lei Estadual de Controle da Poluição (Lei 997). Em 1981 a Lei 6938 estabeleceu a estrutura e as regras gerais para controle da poluição ambiental brasileira, criando o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, órgão normativo e deliberativo em relação aos grandes problemas nacionais. Em 6 de maio de 1986 foi instituído em caráter nacional, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), com o objetivo principal de reduzir os níveis de emissões por veículos automotores. (Assunção, 2000).

A regulamentação atual prevê limites para a emissão de alguns poluentes veiculares como hidrocarbonetos (HC), óxido de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP) e fumaça contudo, não há regulamentação quanto às emissões de poluentes tóxicos, em especial os de origem orgânica como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). O limite atual de emissões veiculares é o Proconve 5, com início de implementação em 1 de janeiro de 2006. (CONAMA, 2002)

A qualidade do ar inicialmente começou a ser controlada para quatro poluentes mais significativos que eram: Partículas totais em suspensão (PTS), monóxido de carbono, dióxido de enxofre e oxidantes fotoquímicos. A determinação desses poluentes seguiu o padrão estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte. Este padrão foi revisado pela resolução Conama N° 3 de 28 de junho de 1990, sendo que os poluentes a serem controlados passaram a ser: CO, Partículas inaláveis (PM10), Partículas Totais em Suspensão (PTS), fumaça, SO₂, NO₂ e ozônio, (Ribeiro e Assunção, 2000). O limite de nível de exposição a esses poluentes é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Padrões de qualidade do ar nacionais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Poluente	Padrão Primário	Padrão Secundário
Monóxido de carbono	40.000 (média de 1 hora) 10.000 (média de 8 horas)	Mesmo do primário
Dióxido de Nitrogênio	320 (média de 1 hora) 100 (média anual)	190 (média de 1 hora) 100 (média anual)
Dióxido de Enxofre	365 (média de 24 horas) 80 (média anual)	100 (média de 24 horas) 40 (média anual)
Ozônio	160 (média de 1 hora)	Mesmo do primário
Partículas Inaláveis	150 (média de 24 horas) 50 (média anual)	Mesmo do primário
Partículas Totais em Suspensão	240 (média de 24 horas) 80 (média anual)	150 (média de 24 horas) 60 (média anual)
Fumaça	150 (média de 24 horas) 60 (média anual)	100 (média de 24 horas) 40 (média anual)

Fonte: Conama, 1990

1.2 Transporte nos Centros Urbanos

Grandes centros urbanos são objeto de interesse em relação à poluição veicular, em especial as regiões metropolitanas. Neste trabalho tomaremos como exemplo a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e o Município de São Paulo (MSP).

A RMSP têm 39 municípios e uma população de aproximadamente 18 milhões de pessoas sendo a terceira do mundo em número de habitantes, em 2005 (City Mayors, 2007). O MSP se destaca na RMSP, com população em torno de 11 milhões de pessoas e possuindo uma frota aproximada de 4,2 milhões de veículos, o que dá uma relação de 2,6 habitantes por veículo, muito similar à dos países chamados de primeiro mundo. A frota de ônibus é de aproximadamente 32.000 unidades (IBGE, 2005). No anexo 1 estão disponíveis informações referentes a municípios, população, veículos e relação habitante por veículos na região metropolitana de São Paulo, com base em dados do IBGE (2005).

Na Região Metropolitana de São Paulo predomina o sistema sobre pneus como meio de transporte conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2 Repartição modal (%) do transporte público na RMSP, em 1999

Modo de Transporte	Participação
--------------------	--------------

Sistema sobre trilhos (Metrô e CPTM):	32,6
- Metrô	24,2
- Trens metropolitanos	8,3
Sistema sobre pneus (SPTRANS e EMTU)	67,4
- Município de São Paulo	51,8
- Grande São Paulo	15,7

Fonte: Prefeitura do Município de São Paulo (2006)

1.3 Os Motores Veiculares e a Poluição do Ar

Os motores veiculares de combustão interna transformam a energia química do combustível de origem vegetal ou fóssil em energia térmica e parte desta se transforma em movimento. No processo de combustão interna dos motores, além de energia liberada para o trabalho, é inevitável a geração de ruído, calor, particulados e gases (Heywood, 1988). Por isso, os motores veiculares são considerados uma fonte importante de emissão de poluentes e com repercussão em relação ao meio ambiente e à saúde humana (John, 1988).

Conforme Stern (1984) o ar puro pode ser definido como a mistura de nitrogênio e oxigênio, com traços de argônio, neônio etc. O ar atmosférico, por sua vez, também contém vapor de água, dióxido de carbono, outros gases e pequenas partículas em suspensão. “A poluição do ar ocorre quando a alteração da composição da atmosfera resulta em danos reais ou potenciais. Dentro deste conceito, pressupõe-se a existência de níveis de referência para diferenciar a atmosfera poluída da atmosfera não poluída. O nível de referência sob o aspecto legal é denominado Padrão de Qualidade do Ar” (Assunção 2000, p.141).

A emissão de poluentes automotivos no meio ambiente além de contribuir para agravos à saúde, contribui também para gerar diversos problemas, como a chuva ácida que é nociva à vegetação, materiais e animais e o efeito estufa que é causado pelo aumento da concentração de dióxido de carbono, clorofluorcarbonos, metano e óxido nitroso na atmosfera.

As partículas emitidas por motores diesel são muito pequenas, sendo que a maior parte da massa emitida (mais de 90%) são partículas ultrafinas (menor que 1 μm).

Em muitos casos pode ocorrer a formação de nanopartículas cujas dimensões são menores de 50 nm. As partículas da combustão do diesel possuem uma grande área superficial, a qual adsorve vários compostos que podem ser tóxicos, mutagenicos e carcinogênicos (Aako et al, 2006)

1.4 Justificativa

Os veículos pesados com uma frota em torno de 2 milhões de veículos desempenham um papel importante no sistema de transporte e, por conseguinte na economia brasileira. A participação significativa dos veículos a diesel que trafegam diariamente na Região Metropolitana de São Paulo, bem como nas demais regiões metropolitanas, contribuindo para a emissão de poluentes encontrados na atmosfera, indicam a necessidade de pesquisa para estabelecimento de políticas públicas de controle desses poluentes. A hipótese é que poluentes tóxicos e não regulamentados como dioxinas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos possam estar presentes em quantidade significativa no material particulado e gases emitidos por motor diesel. Esta hipótese é reforçada pelo teor de enxofre encontrado no combustível diesel, o qual tem influência direta no aumento do material particulado, sendo que a composição desses poluentes está relacionada com as condições de dirigibilidade, combustível utilizado, lubrificante e estado do motor.

Esta pesquisa é uma continuidade da verificação realizada na dissertação de mestrado, concluída em 2002, quando os valores de dioxinas e furanos ficaram abaixo do limite de detecção, tendo os testes sido realizados com combustível padrão e motores atendendo limites de emissões do Proconve 4 (Nóbrega, 2002).

Neste estudo foi utilizado diesel comercial metropolitano e motores que deveriam atender aos limites do Proconve fase 5.

2 OBJETIVO

Considerando que estudos disponíveis dos efeitos de dioxinas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos realizados em animais revelam a sua toxicidade e portanto, estes poluentes podem estar afetando a saúde da população nos grandes centros urbanos, e considerando também um aumento contínuo da frota

automotiva, que é uma potencial fonte de emissão desses poluentes, este trabalho tem os seguintes objetivos:

Objetivos Gerais

- a) Investigar em motores veiculares pesados, alimentados com combustível diesel, a emissão de dioxinas, furanos e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, através da análise de material particulado e gases do sistema de exaustão.
- b) Investigar a mutagenicidade do material particulado e gases coletados.

Objetivos Específicos

- a) Verificar a qualidade do combustível diesel comercializado na Região Metropolitana de São Paulo, comparando-o com o combustível utilizado nos testes, tendo como referência a especificação da Agência Nacional do Petróleo.
- b) Verificar o teor de cloro em combustível diesel metropolitano e em óleo lubrificante novo e usado.
- c) Verificar a confiabilidade da análise de dioxinas e furanos, através da comparação de resultados entre laboratórios, utilizando-se padrão de referência.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dioxinas e Furanos

As dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDDs) e os dibenzo-furanos policlorados (PCDFs), chamados de forma simplificada de dioxinas e furanos, são duas classes de compostos aromáticos tricíclicos, de função éter, com estrutura quase planar e que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes.

Existe possibilidade de formação de 210 congêneres de dioxinas e furanos clorados, conforme mostrado na Tabela 6, sendo que destes somente 17 tem significado em termos de toxicidade. A estrutura esquemática das moléculas de dioxinas e furanos policloradas é mostrada Figura 1:

Figura 1 - Estruturas esquemáticas das PCDDs e dos PCDFs.

As seguintes definições são importantes para entender os diversos compostos químicos dentro da família das dioxinas e furanos (BELLIN e BARNES, 1986):

Congêneres: denominação de um dado composto pertencente a uma classe de substância química. Neste caso, qualquer composto com 1 a 8 átomos de cloro pertencente à classe das dioxinas ou dos furanos corresponde a um congêneres.

Homólogos: denominação dos compostos com o mesmo número de átomos de cloro e pertencentes à mesma classe de substâncias. Há oito grupos de homólogos das dioxinas policloradas e 8 para os furanos policlorados.

Isômeros: são compostos diferentes com mesma fórmula molecular (moléculas dentro do mesmo grupo homólogo, com diferentes localizações dos átomos de cloro).

A Tabela 3 mostra o número de isômeros e congêneres das dioxinas e furanos.

Tabela 3. Número de congêneres e isômeros das dioxinas e furanos, em função do número de cloros na molécula.

Átomos de cloro	Isômeros das Dioxinas	Isômeros dos Furanos
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28

6	10	16
7	2	4
8	1	1
Total de congêneres	75	135

Fonte: Bellin e Barnes (1986)

3.1.1 Origem das Dioxinas e Furanos

Estudos indicam que as dioxinas e furanos são sempre subprodutos indesejáveis de atividades humanas, não sendo, portanto produzidos para utilização com exceção daqueles fabricados com o objetivo de análises laboratoriais. Sua formação acontece em processos envolvendo o cloro e uma temperatura de reação entre 200 e 400 C⁰, sendo que os teores mais elevados são encontrados em processos químicos caracterizados pelos teores elevados dos produtos base. Dioxinas e furanos podem ser encontrados em processos metalúrgicos e siderúrgicos, processos da indústria de celulose e papel, processos da indústria química relacionada com produtos clorados e queima de combustíveis.

A preocupação da sociedade com as dioxinas teve início em 1983 com o incidente de “Times Beach”, onde ocorreu contaminação do solo causada pela disposição de sobras de produção de herbicidas que continham quantidades traço de um isômero da dioxina, a 2,3,7,8-TCDD (tetraclorodibenzo-para-dioxina). Nesta mesma época, traços de dioxinas eram medidos em um lote de material em um incinerador em Hempstead, Nova York. A presença de dioxinas e furanos nas emissões de incineradores precipitou a preocupação da sociedade quanto à exposição às dioxinas (Jones, 1993).

A emissão no meio ambiente de PCDDs e PCDFs originários de processos de combustão pode ser explicada por três principais teorias, que não podem ser consideradas mutuamente exclusivas:

a. Contaminação do estoque de alimentação do incinerador

O material utilizado para a combustão contém PCDDs e PCDFs e uma parte sobrevive ao *stress* térmico imposto pelo calor de incineração ou processo de combustão e em seguida é emitido através da chaminé.

b. Formados pelo colapso térmico e rearranjo molecular dos compostos precursores

Compostos precursores são hidrocarbonetos aromáticos clorados que tem sua estrutura reformulada para molécula de PCDDs e PCDFs. Dentre os precursores identificados estão as bifenilas policloradas, os fenóis clorados e os benzenos clorados. Acredita-se que a formação dos PCDDs e PCDFs ocorra após o precursor ter se condensado e tiver sido adsorvido por partículas de cinzas. Os pontos ativos da superfície das partículas em movimento promovem a reação química formando os PCDDs e PCDFs. Estas reações tem sido observadas na presença de cloro adsorvido pelas partículas. 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 o processo. Desta forma, a teoria dos precursores, foca na região onde a temperatura é baixa, ou seja, afastada da zona de alta temperatura do forno ou chama de combustão. Esta é a localização onde os gases e fumaças provenientes da combustão passam por um resfriamento, durante o deslocamento do fluxo pelos dutos, na tubulação da caldeira (trocador de calor), nos equipamentos de controle de poluição do ar ou na chaminé.

c. Sintetizados de-novo na zona de resfriamento

Nesta teoria, PCDDs e PCDFs são formados de substâncias que tendo similaridade contribuem para sua formação. Em outros termos, estes não precursores incluem diversas substâncias como produtos de petróleo, plásticos clorados (PVC), plásticos não clorados (poliestireno, por exemplo), celulose, coque, carvão, partículas de carvão e gás hidrogênio. A formação de PCDDs e PCDFs requer a presença de um cloro doador - a molécula que irá contribuir com um átomo de cloro para a pré-molécula de dioxina - e a formação e clorinização de uma substância química intermediária que se torna um precursor. A distinção primária entre as teorias (b) e (c) é que a teoria (b) requer a presença de um composto precursor no material alimentador e a teoria (c) começa com a combustão de diversas substâncias não definidas como precursoras, que eventualmente reagem para formar precursores e eventualmente moléculas de dioxinas (USEPA, 1994).

3.1.2 Toxicidade

Atualmente a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte (USEPA) classifica o composto 2,3,7,8-TCDD como um carcinógeno “B2”, com uma potência de $1,6 \times 10^5 \text{ (mg / kg-d)}^{-1}$, que é o mais potente carcinogênico até hoje avaliado por essa Agência como relata Dempsey e Oppelt (1993). A categoria B2 é uma das cinco categorias que a USEPA usa para agrupar, pelo peso da evidência de carcinogenicidade para humanos, um produto químico e significa que o peso da evidência da carcinogenicidade baseada em estudos com animais é “suficiente”, mas os estudos epidemiológicos mostram uma “evidência inadequada” ou uma ausência de dados para considerá-lo um carcinógeno para humanos.

A exposição do Homem a 2,3,7,8-TCDD ou a outras dioxinas congêneres, devido à exposição industrial ou acidental, tem sido associada à cloracne e alterações das enzimas hepáticas, quer em crianças quer em adultos. Crianças expostas a dioxinas através do leite materno manifestam alterações nos níveis de hormônios e possíveis deficiências neurológicas e neuro-comportamentais. A extraordinária potência da 2,3,7,8-TCDD tem sido demonstrada em várias espécies animais, existindo evidência suficiente acerca de sua carcinogenicidade.

Estudos realizados em várias espécies animais, entre os quais ratos, coelhos, macacos e gado, demonstram que o sistema imunológico é alvo para as dioxinas e furanos. Estudos realizados em laboratório têm demonstrado que a dioxina é carcinógeno em vários pontos do organismo, em ambos os sexos, e em diversas espécies. Vários estudos indicam que, em grande parte, os humanos parecem responder semelhantemente aos animais submetidos a testes, no que diz respeito aos efeitos bioquímicos e carcinogênicos (USEPA, 1994 apud Assunção e Pesquero, 1999).

3.2 Toxicidade Equivalente

Os Fatores de Toxicidade Equivalente (TEF) comparam a toxicidade dos vários congêneres com a 2,3,7,8-TCDD, considerada como padrão (Fator de Toxicidade Equivalente = 1). A concentração em toxicidade equivalente (TEQ) é obtida pela multiplicação da concentração do composto pelo valor do seu TEF. A Tabela 4 apresenta os valores de TEF utilizados pela USEPA, NATO/CCMS e Comunidade Européia

Tabela 4 Fatores de equivalência de toxicidade (TEF) adotados pela USEPA, NATO/CCMS e Comunidade Européia para os 17 PCDD/Fs de interesse.

Composto	TEF
Dioxinas	
2,3,7,8-TetraCDD	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1
1, 2, 3, 6, 7, 8-HexaCDD	0,1
1, 2, 3, 7, 8, 9-HexaCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCD	0,001
Furanos	
2,3,7,8-TetraCDF	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1, 2, 3, 6, 7, 8-HexaCDF	0,1
1, 2, 3, 7, 8, 9-HexaCDF	0,1
2, 3, 4, 6, 7, 8-HexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8,HeptaCDF	0,01
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HeptaCDF	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	0,001

Fonte: UNEP, 2005

3.3 Liberação de Dioxinas e Furanos para a Atmosfera de Fontes Relacionadas ao Setor Veicular

3.3.1 Regeneração de Catalisadores no Refino de Petróleo.

Regeneração de catalisadores em processos de reforma em refinarias de petróleo tem sido identificado como uma fonte de PCDDs e PCDFs em testes conduzidos no Canadá (Thompson et al. 1990). De acordo com (Thompson et al. 1990), a reforma catalítica é um processo usado pela refinaria para produzir gasolina com alta octanagem. Este processo ocorre a altas temperaturas e pressões e requer o uso de um

catalisador. Durante o processo catalítico, uma mistura complexa de compostos poliaromáticos, conhecida como carvão de coque, é formada e depositada no catalisador. À medida que o coque é depositado a atividade do catalisador é diminuída e o alto custo do catalisador recomenda a sua regeneração. Esta regeneração é obtida removendo o coque depositado via queima e a reativação do catalisador se dá através do uso de componentes clorados. A queima de carvão produz gases de combustão que contém PCDDs e PCDFs em companhia de outros produtos de combustão. Thompsom et al. (1990) reportaram uma concentração total de 160ng/m^3 e 210ng/m^3 em amostras de gases de refinaria produzidos em atividades de reforma. Também foi observado que a distribuição de congêneres encontrados era similar àquelas encontradas nas cinzas e gases de incineradores municipais. Dado que os gases de combustão podem ser tratados por lavadores, efluentes líquidos também podem ser contaminados com PCDDs e PCDFs. Thompsom et al. (1990) observaram PCDDs e PCDFs na água interna de lavagem de um lavador de gases de um regenerador periódico/cíclico.

3.3.2 Queima de Pneus

Foram medidas emissões de dioxinas originários da incineração de pneus de automóveis na chaminé de um incinerador conforme testes executados pelo State of California Air Resources Board (CARB, 1991). As instalações consistem de dois fornos equipados com caldeiras a vapor para recuperar a energia da combustão. Os pneus descartados alimentam as unidades de incineração a uma taxa de 3000kg/hr . Os fornos utilizavam gás natural como combustível auxiliar. O vapor produzido pelas caldeiras era usado para alimentar uma turbina de um gerador elétrico que produzia 14,4 megawatts de eletricidade. Na instalação são utilizados um lavador de gás ácido e filtros que minimizam as emissões que saem pelas chaminés.

3.3.3 Combustão em Motores Veiculares

Uma das primeiras evidências de que PCDDs e PCDFs podem ser criados durante o processo de combustão de motores a gasolina e diesel vem de Ballschmiter et al (1986) que mediu estes componentes em motores em uso na Alemanha. A combustão incompleta e a presença de fontes de cloro em forma de aditivos no lubrificante e combustível (como dicloroetano ou pentacloroetano) eram suspeitas de propiciar a

formação de PCDDs e PCDFs. As amostras isômeras eram caracterizadas como típicas do processo de combustão.

Marklund et al (1987) forneceram a primeira evidência direta da emissão desses compostos em carros, baseado em medições em tubos de escapamento em quatro carros suecos movidos a gasolina. Eles encontraram de 20 a 220 pg de TEQ por quilômetro rodado. Neste estudo foi usada gasolina sem chumbo e era adicionado chumbo tetrametila (0,15 gramas de chumbo por litro ou 0,57 gramas por galão) e dicloroetano (0,1g/l, este para reduzir os depósitos). O combustível usado era de referência e talvez não representativo do combustível comercial, que contém tipicamente mistura de cloro e bromo (Marklund et al, 1990).

Marklund et al (1990) testaram veículos abastecidos com combustível diesel e gasolina, medindo as emissões de PCDDs e PCDFs antes e após o silencioso de veículos suecos (incluindo veículos novos e velhos). Os resultados foram reportados em unidades de pg TEQ/L de combustível consumido e também em unidades de pg TEQ/km rodado durante o teste. Baseado no ciclo de dirigibilidade empregado durante o teste (velocidade média de 31 km/h, velocidade máxima de 91,2 km/h e 17,9% do tempo na condição de marcha lenta), foi observado autonomia de aproximadamente 9 a 10 km/l de combustível ou 22 a 24 milhas/galão de combustível. As emissões foram as seguintes:

- a. Gasolina com chumbo, automóvel e coleta antes do silencioso: de 2,4 a 6,3 pg TEQ/km (ou 21 a 60 pg TEQ/L do combustível consumido)
- b. Gasolina com chumbo, automóvel e coleta na saída do escape: 1,1 a 2,6 pg TEQ/km (ou 10 a 23 pg TEQ/L)
- c. Gasolina sem chumbo, automóvel equipado com catalisador, coleta na saída do escape: 0,36pg TEQ/km (ou 3,5 pg TEQ/L)
- d. Gasolina sem chumbo, automóvel, coleta na saída do escape: 0,36 a 0,39 pg TEQ/km (ou 3,5 pg TEQ/L)
- e. Combustível Diesel/caminhão aplicação pesados/antes do silencioso: não detectado; isto é: menor do que 100 pg TEQ/L.

Com relação à medição com combustível Diesel, os autores observaram que os testes foram feitos com combustível de referência, não sendo, portanto, representativo do combustível comercial. Também, por problemas analíticos, um limite maior de detecção (em torno de 100 pg TEQ/L) foi empregado nos testes com diesel do que nos motores a gasolina (5 pg TEQ/L). Possivelmente alguma incerteza foi introduzida pelo fato do diesel ser coletado somente do silencioso. O nível em termos de TEQ na exaustão de carros usados, abastecidos com gasolina com chumbo, era em torno de seis vezes maior quando medido antes do silencioso, comparado com as medições após o silencioso.

Hagenmaier et al (1990) fizeram uma série de testes em veículos equipados com motores leves na Alemanha. Foi reportada a seguinte taxa média de emissões expressas em TEQ por litro de combustível consumido:

- a) Gasolina com chumbo: 1.083 pg TEQ/L
- b) Gasolina sem chumbo: (equipado com catalisador): 7 pg TEQ/L
- c) Gasolina sem chumbo: (sem catalisador): 510 pg TEQ/L
- d) Diesel: 240 pg TEQ/L

Alguns estudos têm sido conduzidos na Europa para avaliar as emissões de PCDFs e PCDFs de veículos, pela medição no ar de túneis. Este sistema tem a vantagem de serem uma amostragem aleatória de um grande número de veículos, várias faixas de idade e variado estado de manutenção. A desvantagem deste sistema é que a medição é feita de forma indireta, o que pode trazer incertezas e dificuldades de interpretação. Este assunto é preocupante posto que o monitoramento tem detectado partículas ressuspensas que se acumulam ao longo do tempo, contribuindo para valores de emissões super estimados. Também os padrões de dirigibilidade encontrados nos estudos nestes túneis são mais próximos de condições “anda e para” do que da condição transiente e de partida a frio que são típicas do ciclo de dirigibilidade urbano, podendo, portanto afetar o nível de emissões. Wevers et al (1992) encontrou níveis de emissão de PCDDs e PCDFs, dentro de um túnel na Bélgica, em torno de duas vezes o encontrado no ar ambiente e estimou que as emissões por veículo era em torno 42 a 45 pg TEQ/Nm³. Rappe et al (1988) conduziram um estudo similar na Suíça e Oehme et al (1991) conduziu um estudo similar na Noruega, sendo que os

resultados preliminares foram reportados por Larssen et al. (1990). O estudo de Oehme et al (1991) estimou as emissões de veículos leves e pesados, contando-se o número de veículos de cada classe que passaram pelo túnel durante o estudo. Os níveis médios de emissão estimados nesses estudos são:

- Caminhões pesados com motores Diesel: 5.100 pg TEQ/km

Existem poucos dados disponíveis para embasar a avaliação da extensão das emissões de dioxinas e furanos resultantes da combustão de motores diesel. O estudo em túnel feito por Oehme et al. (1991) gerou um fator de emissão com um grau de confiança “baixo” atribuído a este fator, porque ele se baseia no combustível e requisitos de controle noruegueses, que diferem dos americanos. Também, ainda que as amostras coletadas representassem mais de cem veículos, o método indireto de análise em condições de durabilidade representa mais uma condição estável do que o ciclo transiente, o que também introduz considerável incerteza.

O resultado de somente uma medição feita diretamente no tubo de escape, combustível diesel, em um caminhão sueco ciclo pesado, reportou não haver emissão de PCDD/Fs até o limite de 100pg TEQ/L (Marklund et al. 1990). Foi assumido consumo de combustível de motores diesel de aproximadamente 5 milhas por galão (ou 2 km/L), então 100 pg TEQ/L seriam convertidos para aproximadamente 50 pg TEQ/km, um fator 100 vezes menor do que o nível de emissão reportado por Oehme et al. (1991). Por causa dos resultados do Marklund et al. (1990) serem baseados em somente um veículo usando combustível de referência sueco não comercial, o fator de emissão também é considerado como de baixo nível de confiança.

Para obter uma estimativa do possível nível anual, em termos de TEQ, de emissões de PCDD/Fs resultantes de veículos a diesel, foi calculada a média geométrica dos fatores de emissão derivados por Oehme et al. (1991) e Marklund et al. (1990) de valor 500 pg TEQ/km. Combinando este fator de emissão conforme descrito acima com a quilometragem rodada nos USA em 1990 - 171 bilhões de km - por caminhões equipados com motor diesel, tem-se uma emissão estimada de 85 g TEQ/ano. Tendo como referência o reduzido nível de confiança dos fatores utilizados, a faixa estimada de emissão variaria pelo fator 10. Portanto, a faixa calculada estaria entre 27 e 270 g TEQ/ano, revelando que a base de dados

disponível é bastante limitada e com uma variação muito grande nos valores encontrados (USEPA, 1994).

3.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos constituem uma extensa classe de compostos e centenas de substâncias individuais, liberadas durante combustão incompleta ou pirólise de material orgânico, resultando numa importante fonte de exposição humana devido à ação mutagênica e carcinogênica de vários compostos dessa classe. Os PAHs podem ser encontrados na superfície terrestre, na água e principalmente na atmosfera. São compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis aromáticos condensados, formados por átomos de carbono e hidrogênio. À temperatura ambiente os PAHs são sólidos. As características gerais comuns a esta classe de compostos são altas temperaturas de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água, a qual decresce com o aumento da massa molecular. São inertes quimicamente e na atmosfera reagem com óxidos de nitrogênio, ácido nítrico, óxidos de enxofre, ácido sulfúrico e ozônio. (EHC 202, 1998).

Os 16 PAHs considerados prioritários pela USEPA são mostrados na Figura 2.

Figura 2 Estrutura dos 16 PAHs considerados prioritários pelo USEPA

3.4.1 Fontes de PAHs

As mais importantes fontes de PAHs são:

Queima de carvão: As emissões de PAHs resultantes da queima de carvão têm diminuído significativamente nos últimos anos como resultado de melhoria nas plantas existentes, fechamento de plantas antigas e redução da produção. Esta diminuição tem ocorrido na Europa e Estados Unidos.

Processos de Manufatura: Os PAHs são emitidos no processo de produção de alumínio, ferro e aço.

Aquecimento residencial: Fenantreno, fluoranteno e pireno são os maiores compostos emitidos em aquecimento residencial. A liberação de PAHs durante o aquecimento doméstico é uma fonte importante nos países em desenvolvimento, onde a biomassa é frequentemente queimada com relativa naturalidade.

Cozimento de alimentos: Os PAHs são emitidos durante a combustão incompleta de combustíveis, óleo de fritura e do alimento que está sendo cozinhado.

Queimadas: Em países com extensa área de florestas a queima da biomassa pode ser uma importante fonte de contribuição para as emissões de PAHs.

Motores de veículos automotivos: Os principais compostos liberados de motores a gasolina são fluoranteno e pireno enquanto naftaleno e acenafteno são abundantes nos gases de exaustão de motores a diesel; ciclopenta [cd]-pireno é emitido em uma alta quantidade nos motores a gasolina, porém sua concentração nos motores a diesel é pouco acima do limite de detecção.

A taxa de emissão depende da substância, do tipo de veículo, das condições do motor e do teste, variando de um intervalo de poucas nanogramas por quilômetro rodado até mais de 1 g/km.

As emissões de PAHs são acentuadamente reduzidas pelo uso de tecnologia mais avançada nos motores, como por exemplo, conversor catalítico, sendo que a própria formação das partículas é alterada pela tecnologia utilizada.

Partículas associadas com gases de exaustão de motores diesel são compostas primariamente de carbono, orgânico e carbono elementar, com uma pequena fração composta de material inorgânico, como os metais. A fração de carbono orgânico adsorvida no MP é formada por compostos com alto peso molecular, como os PAHs, os quais geralmente são mais resistentes as reações atmosféricas do que os PAHs na fase gasosa. O carbono elementar é inerte à degradação atmosférica, sendo que os PAHs são degradados pelos seguintes compostos ou radicais, em muitos casos com a influência da luz solar (USEPA, 2002):

- O_3 , durante o dia e também à noite
- NO_3 e N_2O_5 , durante a noite
- OH e HO_2
- NO_2 , durante o dia e à noite
- H_2O_2 , HNO_3 , $HONO$, H_2SO_4 e outros.

Nos últimos anos a atenção, em países desenvolvidos, está sendo focalizada em poluentes não regulamentados do setor automotivo e dentre eles os compostos dos PAHs, pois muitos deles são tóxicos (Hang Li, 1996). Algumas das características físicas dos 16 PAHs prioritários estão indicadas na Tabela 5.

Alguns estudos têm sido desenvolvidos para estimar a exposição aos poluentes da exaustão de motores Diesel. Muitos estudos são baseados de forma simultânea na

qualidade do ar ambiente e modelos de emissão. Exposições ocupacionais ao material particulado de motores Diesel são em geral muito mais elevadas do que as exposições ambientais (Dieselnet, 1999). Exposição ambiental ocorre em todo o mundo, primariamente em áreas urbanas. A exposição depende da área geográfica, número e tipo de veículos, área e das condições de dispersão atmosférica e geográfica. Tem sido encontrados níveis ao redor de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas urbanas densamente povoadas com alto uso de veículos com motores diesel, porém exposições acima de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ também têm sido reportadas (USEPA, 2002).

Tabela 5 Fórmula molecular, peso molecular, ponto de fusão e ponto de ebulição dos 16 PAHs considerados prioritários pelo NIOSH.

Composto	Formula Molecular	Peso Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Naftaleno	C_{10}H_8	128,17	80,2	218
Acenaftileno	C_{12}H_8	152,20	96	279
Acenafteno	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	154,21	93	270
Fluoreno	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	166,22	117	295
Fenantreno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,24	100	340
Antraceno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,24	218	342
Fluoranteno	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202,26	111	375
Pireno	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202,26	156	404
Benzo [a] antraceno	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228,29	167	400
Criseno	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228,29	256	448
Benzo [b] fluoranteno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,32	168	481
Benzo [k] fluoranteno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,32	216	480
Benzo [a] pireno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,32	178	496
Indeno [1, 2, 3 cd] pireno	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276,34	164	530
Dibenzo[ah]antraceno	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278,36	267	524
Benzo [ghi] perileno	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276,34	278	550

Fonte: Bjørseth & Becher, 1986; EOHS, 1998; NIOSH, 1979

3.4.2 Toxicidade dos PAHs e sua emissão em motores diesel

Estudos realizados com animais indicam que a exposição aos PAHs é um fator de aumento de câncer ao qual está exposta a população humana. Os PAHs são

absorvidos através do pulmão, do trato gastrointestinal e da pele. A taxa de absorção pelo pulmão depende do tipo de PAH e do tamanho da partícula. Os PAHs, encontrados no processo de combustão dos motores diesel, adsorvidos no material particulado, são removidos do pulmão mais lentamente do que os hidrocarbonetos livres. (EHC 202, 1998).

O conhecimento dos efeitos na saúde das emissões da combustão de motores Diesel são baseados em dados obtidos com motores fabricados nos anos 90 ou até mais antigos. (Aakko, 2006)

Motores de frota em uso não têm sido objeto de novas regulamentações, podendo se manter em operação por 20 a 30 anos.

Dessa forma as agências regulamentadoras americanas, européias e brasileiras trabalham com os seguintes objetivos de redução de poluentes, os quais certamente terão influência na formação de PAHs (CONAMA 1986 e USEPA 2002).

- 1 - Atualizar frota de veículos com controles de poluição
- 2 - Implementar programa de inspeção para veículos diesel.
- 3 - Criar e implementar programas de controle de emissões do motor em marcha lenta.
- 4 - Promover o uso de combustíveis limpos, com baixo teor de enxofre, e incentivar o uso do gás natural.

Com relação à análise de poluentes tóxicos em emissões veiculares no Brasil somente um trabalho foi encontrado. Avaliação dos PAHs emitidos por veículos leves a diesel foi realizada por Abrantes et al. (2004), que avaliou 4 veículos leves a diesel em dinamômetro de chassi, utilizando o procedimento FTP-75. A soma dos PAHs encontrados variou de 1,133 a 5,801 mg/km. Naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno e criseno foram detectados em todos os testes.

Testes conduzidos na Finlândia, com motores atendendo nível de emissões Euro 2, indicaram presença de naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benzo fluoranteno, com variação de 0,07 a 5,8

$\mu\text{g/kwh}$. Neste trabalho foi identificada a necessidade de estudos relacionando a emissão de PAHs com o combustível e com as modernas tecnologias de motores Diesel (Aako et al., 2006).

Medições realizadas em um túnel, na Suécia, indicaram valor de benzeno da ordem de 0,017 g/veic.-km. O fator de emissão de PAHs encontrado foi de 2 a 15 vezes maior quando comparado com resultados de testes em dinamômetro, (Kristensson et al, 2004).

PAHs, Nitro-PAHs, e oxi-derivados desses compostos têm atraído considerável atenção por causa da sua conhecida ação mutagênica e em alguns casos carcinogênica também. Pelo menos 32 PAHs foram identificados na exaustão de veículos Diesel leves e pesados conforme indicado na Tabela 6 (Tong et al., 1984).

Norbeck et al. (1998) reportaram o efeito do teor aromático do combustível nas emissões de motores Diesel. Três diferentes combustíveis foram usados em motores L10 Cummins, sendo que o combustível com menor teor aromático resultou em valores mais baixos de PAHs.

DeMarini et al (2004) fez uma pesquisa de mutagenicidade em material particulado de motores diesel no qual ressalta a necessidade de mais estudos quanto à mutagenicidade e o efeito nos pulmões. Neste trabalho é referenciada também a necessidade de caracterização química, física e biológica dos múltiplos pontos envolvidos para entender o mecanismo pelo qual as emissões de motores diesel causam efeitos na saúde.

DeMarini et al (2004) encontraram, no teste de mutagenicidade com Salmonella TA 98, valores de 40,8 (+S9) e 36,4 (-S9) revertentes/ μg de material particulado.

Tabela 6 Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Identificados em extratos de material particulado da emissão de motores Diesel leves.

Composto	Massa Molecular	Concentração(ng/mg extrato)
Acenafitaleno	152	30
Fluoreno	166	100–168
Trimetilnafitaleno	170	140–200
Fenantreno	178	2,186–4,883
Antraceno	178	155–356
Dimetibifenol	182	30–91
C4 -Nafitaleno	184	285–351
Dibenzotiofeno	184	129–246
4H-Ciclofenta [<i>def</i>]	190	517–1,033
Metilfenantreno	192	2,028–2,768
Metilantraceno	192	517–1,522
Trimetilbifenil	196	50
Metildibenzotiofeno	198	520–772
Fluoranteno	202	3,399–7,321
Benzacenafitaleno	202	791–1,643
Pireno	202	3,532–8,002
2-Feninafitaleno	204	650–1,336
Etilfenantreno	206	388–464
Dimetil	206	1,298–2,354
Benzo [<i>def</i>] dibenzotiofeno	208	254–333
Etildibenzotiofeno	212	151–179
Metil (fluoranteno/pireno)	216	1,548–2,412
Benzo [<i>a</i>] fluoreno/benzo [<i>b</i>]	216	541–990
Etimetil	220	590–717
Ciclopentapireno	226	869–1,671
Benzo [<i>ghi</i>] fluoranteno	226	217–418
Benz [<i>a</i>] Antraceno	228	463–1,076
Criseno ou trifenileno	228	657–1,529
Benzo [<i>b</i>] nafito [2,1- <i>d</i>]	234	30–53
Benzonafitotiofeno	234	30–126
Metilbenzo [<i>a</i>] antraceno	242	30–50
3-Metilcriseno	242	50–192
Benzo [<i>j</i>] fluoranteno	252	492–1,367
Benzo [<i>b</i>] fluoranteno	252	421–1,090
Benzo [<i>k</i>] fluoranteno	252	91–289
Benzo [<i>e</i>] pireno	252	487–946
Benzo [<i>a</i>] pireno	252	208–558
1,2-Binafitil	254	30–50
Fenil (fenantreno/antraceno)	254	210–559
Indeno [1, 2, 3- <i>cd</i>] pireno	276	30–93
Benzo [<i>ghi</i>] perileno	276	443–1,050
Benzo [<i>ah</i>] antraceno	278	50–96
Dibenzopireno	302	136–254

Fonte: Tong et al (1984)

3.5 A Evolução dos Motores Diesel

A redução dos limites de emissões e melhorias no combustível tem requerido um completo redesenho de grande quantidade de peças do motor e sistema de combustão, sendo que o aumento de custo para os fabricantes e compradores de motores tem sido significativo (JORNAUTO, 2005). Na Figura 3 estão relacionados alguns componentes e sistemas utilizados nas novas gerações de motores diesel que começaram a ser produzidos no Brasil a partir de 1986 com a instituição do Proconve, com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes.

Figura 3 Motor Diesel com novas tecnologias para reduzir emissão de poluentes

Fonte: Lubrizol, 2004

3.5.1 Pós-Tratamento da Emissão

Outra forma da redução da emissão de poluentes na atmosfera é usar um processo em separado para eliminar os poluentes após eles deixarem o motor, porém antes de serem descarregados para a atmosfera. O sistema de pós-tratamento inclui filtro de oxidação de particulados e conversor catalítico, sendo que ambos têm sido usado em veículos na Europa e Estados Unidos. Para atendimento à Fase 6 do Proconve, para motores Diesel, prevista para iniciar em janeiro de 2009, a tecnologia de pós-tratamento dos gases e partículas deverá ser utilizada. A especificação do

combustível tem que ser compatível com esta tecnologia, sendo, por exemplo, um fator limitante o teor do enxofre e o número de cetano no combustível.

3.5.2 Material Particulado de Motores Diesel

Na constituição do material particulado em motores diesel são encontrados hidrocarbonetos (em função da queima incompleta de combustível diesel e óleo lubrificante), carbono, partículas metálicas, água e resíduos não identificados. Na Figura 4 está mostrado desenho esquemático com indicação de alguns compostos encontrados na análise de poluentes gerados no processo de combustão de motores Diesel.

Figura 4 Desenho esquemático de compostos poluentes da exaustão de motores Diesel nas fases gasosa e sólida.

Fonte: Chatterjee, 2004

Na Figura 5 está mostrada a proporção de alguns compostos encontrados na análise do material particulado da combustão de um motor Diesel, com variação do teor de enxofre no combustível e do nível tecnológico (Zelenka et al, 1990).

Teste 1 - teor de enxofre: 0,26% - Otimizada relação ar-combustível e consumo de óleo lubrificante
 Teste 2 - teor de enxofre: 0,05% - Otimizada relação ar-combustível e consumo de óleo lubrificante
 Teste 3 - teor de enxofre: 0,05% - Pós-tratamento por oxidação catalítica

Figura 5 Proporção de alguns compostos encontrados na análise do material particulado da combustão de um motor Diesel com variação do teor de enxofre no combustível e do nível tecnológico

Fonte: Zelenka et al, 1990

3.6 Regulamentação Nacional e sua Influência na Produção de Motores

Os limites máximos de emissão de poluentes têm sido continuamente revisados pelo CONAMA com o objetivo de reduzir as emissões, sendo que os que estão em vigor atualmente para todos os motores Diesel veiculares utilizados no Brasil tiveram início em janeiro de 2006 e estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7 Limites de Emissões para motores Diesel aplicação automotiva (conforme Resolução Conama 315 de 2002, em g/kWh)

Poluentes	Limites	Implantação
CO	2,1	01.01.2004 (para os ônibus)

HC	0,66	01.01.2005 (100% micro ônibus
NOx	5,0	+40% demais Veículos)
MP	0,10	01.01.2006 (Todos os veículos)

Fonte: CONAMA, 2002

A redução dos limites regulamentados para óxidos de nitrogênio e Material Particulado pode ser observada na Figura 6, assim como uma projeção que se faz para os próximos anos.

Fonte: Conama, 2002

Figura 6 Regulamentação de emissões pelo Conama, para NOx e MP

A quantidade de motores diesel produzidos no Brasil e suas respectivas aplicações estão indicados na Tabela 8. A partir de 1990 a produção de motores Diesel no Brasil tem aumentado com uma média de 168 mil motores produzidos por ano que em sua maior parte se agregam à frota do país e contribuem de forma significativa para a poluição atmosférica. No ano de 2005 esta produção foi de cerca de 287 mil motores, valor bem acima da média, como também em 2004, com cerca de 251 mil motores.

Tabela 8- Produção de Motores Diesel no Brasil e suas aplicações de 1965 a 2005

Ano	Automóveis	Comerciais leves	Caminhões	Ônibus	Total
1965	-	961	7.730	3.100	11.791
1966	-	900	11.802	3.912	16.614
1967	-	576	10.592	4.641	15.809
1968	-	949	17.239	7.038	25.226
1969	-	890	19.502	5.672	26.064
1970	-	593	21.238	4.033	25.864
1971	-	509	22.541	4.378	27.428
1972	-	588	30.312	5.194	36.094
1973	-	645	39.094	6.306	46.045
1974	-	639	45.008	8.150	53.797
1975	-	895	57.182	9.999	68.076
1976	-	1.498	72.693	12.047	86.238
1977	-	2.695	98.111	13.824	114.630
1978	-	4.432	84.933	14.338	103.703
1979	-	16.295	90.359	12.827	119.481
1980	-	20.165	98.065	14.465	132.695
1981	-	35.651	70.527	13.385	119.563
1982	50.324	63.916	45.166	9.817	169.223
1983	17.066	42.838	33.007	6.206	99.117
1984	8.681	47.107	45.823	7.325	108.936
1985	4.158	44.717	62.793	8.385	120.053
1986	4.256	39.780	82.548	11.218	137.802
1987	24.008	41.880	72.612	13.639	152.139
1988	1.025	64.347	71.457	18.427	155.256
1989	2.235	79.386	62.438	14.553	158.612
1990	797	62.230	51.289	15.031	129.347
1991	691	59.538	49.125	23.012	132.366
1992	4.891	70.326	31.722	24.286	131.225
1993	9.117	82.688	47.737	18.894	158.436
1994	7.841	90.048	64.077	17.435	179.401
1995	4.899	52.105	70.489	21.647	149.140
1996	7.599	62.883	48.712	17.343	136.537
1997	19.256	82.629	63.744	21.556	187.185
1998	32.705	78.052	63.773	21.458	195.988
1999	30.521	67.733	55.277	14.934	168.465
2000	36.408	79.318	71.570	22.672	209.968
2001	19.805	62.209	77.409	23.163	182.586
2002	15.909	51.225	68.558	22.826	158.518
2003	17.234	59.141	78.958	26.990	182.323
2004	31.160	84.285	107.338	28.758	251.541
2005	41.347	92.736	117.892	35.266	287.241

Fonte: Anfavea, 2006

4 Materiais e Métodos

4.1 Infra-Estrutura Utilizada

Para execução dos ensaios foi utilizado laboratório para testes de desempenho de motores Diesel, seguindo Norma ABNT 5484 para obtenção de valores de torque e potência utilizados no cálculo de emissões de material particulado e gases. Os analisadores de gases utilizados são da marca Horiba.

Para os testes foram utilizados motores diesel de fabricação nacional, produzidos e comercializados em conformidade com a legislação brasileira de emissões.

A análise das dioxinas, furanos no material particulado amostrado e gases foi realizada por laboratório contratado para esta finalidade. No Brasil existem poucas opções de laboratórios aptos a realizar este tipo de análise e os custos envolvidos somente de análise para cada amostra de dioxinas e furanos que é da ordem de R\$ 2.000,00. O laboratório contratado foi o Analytical Solutions, do Rio de Janeiro, com experiência anterior neste tipo de análise.

As análises dos PAHs foram realizadas no setor de Poluentes Tóxicos do Laboratório de Qualidade do Ar e Ventilação da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. Este laboratório possui um Cromatógrafo a gás Agilent modelo 6890 acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) da marca Agilent modelo 5973, adquiridos com financiamento FAPESP. Para PAHs os procedimentos de preparo de amostras, extração e clean-up também foram realizadas neste laboratório.

4.2 Motores e Condições de Ensaio Utilizados

Os motores utilizados em testes de engenharia são de aplicação automotiva, com cilindrada de 3,9 litros, 5,9 litros e 8,3 litros. Todos os motores e seus dispositivos de controle acumularam um número suficiente de horas de funcionamento para a estabilização das emissões e estavam aquecidos e com as pressões e temperaturas estabilizadas, conforme recomendação do fabricante.

O ensaio foi realizado com o motor instalado em um banco dinamométrico determinando-se inicialmente o torque a plena carga, nas rotações determinadas para o ensaio.

4.2.1 Determinação das Rotações de Ensaio A, B e C dos motores (13 Pontos)

Nesse método o motor é submetido a 13 condições distintas de testes, sendo uma em rotação de marcha lenta e as demais nas rotações A, B e C do motor, determinadas de acordo com os seguintes passos:

- a) Determinou-se a rotação superior n_{hi} como sendo a rotação mais elevada do motor onde ocorre 70% da potência máxima declarada $P(n)$;
- b) Determinou-se a rotação inferior n_{lo} como sendo a menor rotação onde ocorre 50% da potência máxima declarada $P(n)$;
- c) Calculou-se as rotações A, B e C do motor do seguinte modo:

$$Rotação A = n_{lo} + 25\%(n_{hi} - n_{lo})$$

$$Rotação B = n_{lo} + 50\%(n_{hi} - n_{lo})$$

$$Rotação C = n_{lo} + 75\%(n_{hi} - n_{lo})$$

A representação das rotações de ensaio estão indicados na Figura 7 e a área de controle de NOx na Figura 8.

Figura 7 Representação das rotações de ensaio A, B e C dos motores
 Fonte: ABNT 2006

Figura 8 Área de Controle de NOx

Fonte: ABNT, 2006

4.2.2 Dispositivo para Coleta das Amostras de Material Particulado e Gases

Para obtenção das amostras de material particulado e gases (A1DF, A2DF, A3DF, A4DF, A5DF), para análise de dioxinas e furanos, e das amostras (A1PAHs, A2PAHs, A3PAHs, A4PAHs, A5PAHs e A6PAHs) para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi utilizado dispositivo especial para coleta de amostras.

Na versão original do equipamento de fabricação AVL é feita a coleta somente do material particulado. Foi feita uma adaptação no equipamento original de modo a possibilitar a montagem em série do porta-filtro de coleta de material particulado e do PUF para coleta da fase gasosa, conforme indicado na Figura 9.

Figura 9 Dispostivo para coleta de amostras de material particulado e da fase gasosa.

A balança utilizada para determinar a massa dos filtros é da marca Sartorius M5P-000V001, tem uma incerteza (desvio-padrão) de 2% e uma capacidade de leitura de 1% da carga mínima recomendada para o filtro .

4.3 Procedimentos para Coleta de Amostras

Para coleta de amostras da fase gasosa foram utilizados cartuchos de espuma de poliuretano (PUF) pré-lavados da Supelco (6X7.6 cm) “*Precleaned Large Puf Plug*”

e filtros de fibra de quartzo revestidos com Teflon (Pallflex Emfab Filters), para coleta de amostras da fase sólida.

Os filtros PUF utilizados foram cortados ao meio (6x3,8 cm) e previamente tratados em extrator soxhlet com tolueno por 2 a 3 horas e secos em estufa a vácuo na temperatura ambiente. Os filtros de quartzo pré-pesados foram colocados em placas de Petri vedadas com fita de Teflon.

O gás de escape foi amostrado em um par de filtros montados em série (fibra de quartzo seguido do PUF), durante a sequência do ensaio. Filtros em branco de PUF e de quartzo foram utilizados para cada conjunto de ensaios. Ao final do teste os filtros foram retirados, sendo que os filtros de MP foram pesados em ambiente adequado e em seguida colocados no recipiente original, o qual foi selado e em seguida transportado, em caixa térmica com gelo seco, para o laboratório para análise de dioxinas e furanos ou PAHs, conforme o caso.

Para análise de dioxinas e furanos o material foi enviado via expressa o que assegurou um tempo de menos de 24 horas em trânsito desde o embarque em Guarulhos até o recebimento pelo laboratório de análise localizado na cidade do Rio de Janeiro.

Junto com cada lote de amostras, foi enviado ao laboratório para análise o respectivo lote de filtros em branco, aclimatados no mesmo ambiente de teste dos motores e que receberam o mesmo tratamento das amostras.

4.4 Procedimentos de Análise em Laboratório

4.4.1. Procedimentos de Análise de Dioxinas e Furanos

As análises das PCDD/Fs de todas as amostras coletadas foram realizadas pelo Laboratório Analytical Solutions, no Rio de Janeiro, baseadas em um método adaptado e validado a partir do método 8290 (USEPA, 1994). Antes das coletas de amostra, os filtros e cartuchos de PUF foram tratados com hexano em soxhlet por 16 horas. Ao cartucho de PUF foi adicionado $4\mu\text{g}$ de $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD como *surrogate de campo*. Antes da extração foram adicionados aos PUFs uma mistura de 17 padrões de recuperação de PCDDs/PCDFs marcados isotopicamente com $^{13}\text{C}_6$, que foram utilizados como padrão interno. Posteriormente, o PUF e o filtro de cada

amostra foram extraídos em conjunto em aparelho Soxhlet, usando como solvente solução de 80:20 v/v tolueno/hexano por um período de 16 horas.

Os extratos foram concentrados em um concentrador de célula fechada TurboVap e então diluídos em 1 mL de hexano e feito o clean-up com uma coluna preparativa de ácido sulfúrico e sílica-gel, utilizando hexano como eluente, e posteriormente de florisil utilizando diclorometano como eluente.

A fração orgânica foi levada à secura e imediatamente antes das análises por cromatografia gasosa por espectrometria de massa (CG/EM) foi adicionado $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4 - TCDD e 15 μL de nonano.

Para ajuste das condições de análise por Espectrometria de Massas uma solução padrão contendo o primeiro e o último isômeros conhecidos de tetra, penta, hexa e hepta furanos foi injetada no sistema CG/EM com monitoramento para todos os homólogos. Desta forma foi definida a janela de aquisição apropriada para a aquisição de dados multi-grupo na análise de amostras. A janela de eluição resultante foi incorporada às tabelas de aquisição multi-grupo.

A seguir, outra solução contendo o composto nativo 2, 3, 7, 8-TCDD, além dos isômeros semelhantes conhecidos foi injetada, o que possibilitou ao sistema a identificação de 2, 3, 7,8-TCDD pela coluna.

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.

Padrões de ambos os congêneres nativos e isotópicos da classe 2, 3, 7,8 de interesse foram injetados sequencialmente a partir do mais diluído.

Todos os congêneres nativos da classe 2,3,7,8 foram quantificados por métodos de diluição isotópica relativamente a seus padrões internos isotopicamente marcados. Este consiste em quantificar cada um dos congêneres 2,3,7,8 com um respectivo congênere isotopicamente marcado, i.e. cada um dos 17 compostos 2,3,7,8 é quantificado com os respectivos congêneres com os padrões isotópicos ^{13}C .

Estes padrões marcados isotopicamente são adicionados no início do processo e são usados também como surrogates (traçadores) do processo, mostrando a recuperação

dos padrões após os processos de extração e *clean-up*. Este procedimento garante a qualidade do resultado, visto que efeitos de matriz e possíveis perdas ao longo do processo são corrigidos.

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 60m J&W DB-5-ms (5% fenil metil silicone,) com filme de 0,25 µm de espessura, 0,25mm de diâmetro interno, pressão na cabeça da coluna 10 PSI, com fluxo constante. Programação da temperatura: 70°C (4 min), (15°C/min)→220°C, (1,5°C/min)→240°C (2 min), (4 °C/min) → 310 °C (10 min). Tempo de abertura da válvula de injeção por 2 min a 300 °C. As recuperações das amostras variaram entre 51 e 95%.

A Tabela 9 mostra o limite de detecção em pg TEQ fornecido pelo laboratório.

Tabela 9 Limite de detecção das PCDD/Fs

PCDD/Fs	pg TEQ
2, 3, 7, 8-TCDD	2,5
1,2,3,7,8-PeCDD	1,3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0,3
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03
OCDD	0,003
2, 3, 7, 8-TCDF	0,3
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0,125
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	1,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0,3
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0,3
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0,03
OCDF	0,003

4.4.2 Análise de PAHs

4.4.2.1 Procedimentos de Extração nas Amostras de PAHs

As análises de PAHs de todas as amostras foram realizadas seguindo o método TO-13A (USEPA, 1999), no laboratório de Qualidade do Ar e Ventilação, setor de poluentes Tóxicos Atmosféricos do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP. Antes das coletas de amostras, aos cartuchos de PUF, já adquiridos “pré-lavados”, foram acrescentados 40 µL de solução contendo 25 µg/mL de D₁₂-Benzo[a] Pireno e de D₁₀-Fluoranteno (*Absolute Standards*) (*surrogate* de campo).

A extração dos PUFs e filtros foi feita em conjunto em extrator soxhlet, com 700 mL de uma mistura de hexano/éter dietílico (9:1 v/v) (Mallinckrodt- grau UltiMAR) por um período mínimo de 18 horas. O extrato obtido foi “secado” com 10 g de sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich), concentrado em evaporador kuderna-Danish até aproximadamente 5 mL e concentrado em fluxo suave de Nitrogênio até aproximadamente 1mL. Para análise cromatográfica, o volume da amostra foi ajustado para 1 mL e então adicionado 10 µL de solução de padrão interno contendo 5 padrões de PAHs deuterados AccuStandard (D8-Naftaleno, D10-Acenafteno, D10-Fenantreno, D12-Criseno, D-12 Perileno) a 50 µg/mL.

As análises foram realizadas em Cromatógrafo à Gás Agilent modelo 6890N acoplado a 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, 0,25mm de diâmetro interno e 0,50µm de espessura de filme. Como gás de arraste foi utilizado Hélio Bip (99,9999%) Air Products, a um fluxo constante de 1mL/min.

4.4.2.2 Condições de Operação do GC/MS para análise de PAHs

Os padrões e os extratos provenientes das extrações foram analisados por GC/MS nos modos *SIM* (*Selected Ion Monitoring*) e *Full SCAN* simultaneamente. Foi injetado um volume de 2µL, sendo feitas duas injeções para cada padrão e a curva de calibração construída com a media das duas análises. A análise das amostras também foi feita em duplicata. O modo de injeção foi o *Splitless* pulsado com tempo de amostragem de 0,75 minutos e temperatura do injetor a 300°C. A programação de temperatura do forno foi: 70°C (4 min), (10 °C/min) → 300°C (15 min).

No Espectrômetro de Massas a energia de ionização foi de 70eV, temperatura da Interface de 290°C, temperatura do quadrupolo de 150°C, temperatura da fonte de 200°C, o range do modo *SCAN* de 35 a 500 uma e os Íons selecionados para a quantificação no modo *SCAN* e aquisição no modo *SIM* foram o M e M+1, mostrados na 0. A substância utilizada para Calibração foi o PFTBA (perfluorotributilamina) com ajuste de massas m/z: 50, 69, 131, 219, 414, 502, 800.

A quantificação dos PAHs foi feita por meio de curva analítica de 5 pontos com concentrações de: 0,1; 0,25; 0,5; 1,25 e 2,5 µg/mL, preparada a partir da diluição de misturas padrão contendo 16 PAHs (Supelco), 2 surrogates de campo (*Absolute Standard*) e 2 surrogates de laboratório (*Absolute Standard*). Estes padrões foram preparados em balões volumétricos de 5mL 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 freezer. Antes das análises cromatográficas, a 1mL destes padrões foi adicionado 10 µL da solução

estoque contendo 5 padrões internos a 50, µg/mL preparados a partir de mistura padrão (*AccuStandard*).

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 GC/MS, 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/µL

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= numero de determinações

A porcentagem do desvio padrão relativo (%RSD) deve ser menor ou igual a 30% para cada composto alvo e *surrogates* dentro do intervalo de calibração e de linearidade. Os valores de %RSD calculados para cada composto são mostrados na Tabela 11.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental foram calculados pela relação sinal/ruído das curvas de calibração do GC/MS. O LD foi estabelecido como três vezes à relação sinal/ruído e o LQ como dez vezes e estão mostrados na assim como os valores de %RSD calculados para cada composto.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental, mostrados na 0, foram calculados pela relação sinal/ruído das curvas de calibração do GC/MS. O LD foi estabelecido como três vezes à relação sinal/ruído e o LQ como dez vezes.

Para verificação da repetibilidade dos procedimentos de coleta e extração, foram utilizados os resultados de recuperação dos padrões de PAHs deuterados adicionados para as análises das amostras de atmosfera urbana. O limite de repetibilidade (r) foi calculado para um nível de confiança de 95%, pela equação:

$$r = 3,92 * \times Sr \quad * = 1,96\sqrt{4} \quad t_{\infty} = 1,96$$

onde: Sr é o desvio padrão dos resultados obtidos, calculado por $Sr = \frac{R_m}{d_2}$, sendo R_m

a média das amplitudes, e $d_2 = 2,059$, pelo fato de se utilizar quatro observações de cada amostra (3 amostras e um branco por lote). Por isto para cada lote de amostras foram calculadas 6 amplitudes, totalizando 18 amplitudes (R) em 3 lotes.

$$R_m = \frac{\sum R}{18}$$

Os resultados de repetibilidade para o método inteiro (coleta + extração) foram: 0,34 e 0,43 calculados com os resultados do Fluoranteno-d10 e Benzo [a] pireno-d12, respectivamente. E para o procedimento de extração foram 0,30 e 0,17 calculados

com o Pireno-d₁₀ e Fluoreno-d₁₀. Os resultados obtidos estão indicados nas Tabelas 10,11 e 12.

Tabela 10 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
		22	PI	Perileno-d12	264,265
8	32,68	23	A	Indeno (1,2,3 cd) pireno	276,277
		24	A	Dibenzo (ah) antraceno	278,279
		25	A	Benzo (ghi) perileno	276,277

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

Tabela 11 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental, em ng/μL, dos PAHs, listados por ordem de tempo de retenção, nas análises por GC/MS no modo SCAN.

Composto	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)	Faixa de Linearidade (ng/mL)	%RSDR	R ²
Naftaleno	2,93	9,77	10-10.000	3,23	1,0
Acenaftileno	15,0	4,51	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

Tabela 12 Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) instrumental (ng/μL) dos PAHs e PAHs deuterados, listados por ordem de tempo de retenção, nas análises por GC/MS no modo SCAN.

Composto	LD (ng/μL)	LQ (ng/μL)	Faixa de Linearidade
Naftaleno	0,00293	0,00977	0,01-10
Acenaftileno	0,0150	0,00451	0,01-10
Acenafteno	0,00224	0,00746	0,01-10
Fluoreno-d10	0,00451	0,01504	0,01-2,5
Fluoreno	0,00507	0,0169	0,01-10
Fenantreno	0,00364	0,0121	0,01-10
Antraceno	0,00504	0,0168	0,01-10
Fluoranteno-d10	0,00274	0,00912	0,01-2,5
Fluoranteno	0,00248	0,00827	0,01-10
Pireno-d10	0,00341	0,0136	0,01-2,5
Pireno	0,00246	0,00829	0,01-10
Benzo [a] antraceno	0,00322	0,0108	0,01-10
Criseno	0,00952	0,0317	0,01-10
Benzo [b] fluoranteno	0,0262	0,0873	0,01-10
Benzo [k] fluoranteno	0,0258	0,0859	0,01-10
Benzo [a] pireno-d12	0,0415	0,138	0,01-2,5
Benzo [a] pireno	0,0469	0,156	0,025-10
Indeno (1,2,3-cd) pireno	0,117	0,391	0,1-5
Dibenzo [ah] antraceno	0,105	0,352	0,1-2,5
Benzo [ghi] perileno	0,0293	0,0976	0,05-10

4.4.3 Análise da Amostra de Referência

Para assegurar a qualidade das análises realizadas, foi adquirido o padrão de referencia de Material particulado Urbano – *Urban Dust - 1649a (Organics)* – NIST que foi utilizado para avaliação das análises de PCDD/Fs e de PAHs.

Para avaliação do laboratório contratado para análise das PCDD/Fs foram enviadas duas amostras de 500 mg do Material de Referência, sendo uma para o Laboratório Analytical Solutions no Rio de Janeiro e outra para o *RPC - The Technical Solutions Centre*, no Canadá.

Na avaliação do método de análise dos PAHs, foram feitas algumas análises seguindo o mesmo procedimento usado para análise das amostras. Em filtros de fibra de quartzo revestidos com Teflon foram pesadas 70 mg do Material de referência. Os filtros foram dobrados, colocados no extrator soxhlet e a estes foram adicionados 1μg dos *surrogates* de laboratório (fluoreno-d10 e pireno-d10). A extração foi feita

com uma mistura de hexano/éter dietílico (9:1 v/v) (Mallinckrodt- grau UltimAR) por um período mínimo de 18 horas. O extrato obtido foi “secado” com 10 g de sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich), concentrado em evaporador kuderna Danish até aproximadamente 5 mL e concentrado em fluxo suave de Nitrogênio até aproximadamente 1mL. Para análise cromatográfica, o volume da amostra foi ajustado para 1 mL e então adicionado 10 µL de solução de padrão interno contendo 5 padrões de PAHs deuterados AccuStandard (D8-Naftaleno, D10-Acenafteno, D10-Fenantreno, D12-Criseno, D-12 Perileno) a 50 µg/mL.

4.5 Análise de Atividade Mutagênica

A avaliação da mutagenicidade de extratos do material particulado foi realizada em colaboração com a Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia da CETESB, utilizando-se o teste de *Salmonella*/micro soma (Teste de Ames) em microsuspensão segundo Kado et al (1983) e CETESB (1991).

A linhagem TA98 de *Salmonella typhimurium* a qual é capaz de detectar compostos orgânicos que causam mutações genéticas por deslocamento de quadro de leitura (“frameshift”) do DNA foi utilizada. Esta linhagem foi cedida pelo prof. Bruce Ames, da Universidade de Berkeley, na Califórnia, Estados Unidos. A linhagem TA98 tem sido a mais utilizada para detectar mutagenicidade de ar em todo o estado de São Paulo (SATO et al.,1995) .

Os resultados foram expressos em número de revertentes por placa em relação ao material particulado amostrado.

O teste emprega diferentes linhagens de *Salmonella typhimurium* (Maron et al.,1983) as quais são auxotróficas para *histidina* (*his*⁻) e foram periodicamente testadas para verificação de suas características genéticas e taxa de reversão espontânea.

Os ensaios foram realizados na ausência e na presença de ativação metabólica (S9) utilizando-se a fração S9 preparada no dia do ensaio. Esta fração é composta por um homogeneizado de fígado de rato tratado com Aroclor 1254 , que induz um aumento de enzimas neste órgão adquirida liofilizada (Moltox Inc, EUA).

O uso da fração S9 revela se os compostos presentes na amostra necessitam ser metabolizados para se tornarem mutagenicos (mutágenos indiretos), se eles têm ação direta sobre o material genético em sua forma original ou, ainda, se são metabolizados por enzimas bacterianas endógenas (mutágenos diretos).

A cada ensaio foram incluídos: um controle negativo, dimetilsulfóxido (DMSO – Sigma - 5 µL/placa) e controles positivos, 4-nitroquinolina-1-óxido (4NQO - 0,125µg/placa) para TA98 sem S9, e 2-aminoantraceno (2AA – 0,625 µg/placa) para TA98 com S9 e (2AA – 0,03125 µg/placa).

As amostras foram totalmente secas em fluxo de N₂ e resuspendidas em DMSO no momento da análise. Diferentes concentrações de cada amostra foram testadas em duplicata, misturando-se 5µL equivalentes da amostra com 50µL de cultura bacteriana crescida “overnight” concentradas 5x (cerca de $5 \cdot 10^9$ células/mL), por centrifugação (10.000g) a 5°C. Quando utilizado o sistema de ativação metabólica, acrescenta-se 50µL da mistura S9 ao tubo de ensaio e quando não, no início do teste foi acrescentado 50µL de Solução Tampão Fosfato 0,2M diluída. 1:13. Feito a dosagem, os tubos foram incubados a 37°C durante 90 minutos. Após o período de incubação, 2mL 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 número de colônias foi obtido em contador automático, conforme descrito anteriormente. Um esquema deste procedimento encontra-se na Figura 10. Foram testadas 4 diferentes doses em duplicata das amostras 3,4 e 5 e brancos 3-4 e branco 5 em doses 0,001 - 0,01-0,1 e 1 µg de MP equivalente por placa para a TA98 para avaliação preliminar da mutagenicidade das amostras.

Após o teste preliminar foram testadas as doses de 5 a 40 µg de MP equivalente por placa para a TA98 + e – S9.

Nos filtros brancos antes da coleta foram adicionados compostos padrão com atividade mutagenica os quais interferem nas análises.

Figura 10 – Esquema da realização de teste de Ames, em micro-suspensão

Fonte:(CETESB, 1991)

4.6 Análise de Combustível Diesel e Óleo Lubrificante

4.6.1 Análise de características do combustível diesel

Foi feita análise físico-química do combustível diesel utilizado no teste de acordo com a resolução ANP N°12 de 22/3/2005, a qual especifica características como densidade, teor de enxofre e número de cetano e respectivos métodos analíticos.

Usando esta mesma resolução ANP foram feitas análises físico-químicas em amostras de combustível diesel coletadas em postos de abastecimento localizados na RMSP.

4.6.2 Análise do teor de cloro no combustível diesel e óleo lubrificante

Foi feita análise do teor de cloro em amostras do combustível diesel metropolitano e de óleo lubrificante novo e usado de acordo com o método UOP779 em laboratório no exterior. Adicionalmente, para o combustível diesel foi feita análise do teor de cloro de acordo com o método ASTM D4929 em laboratório nacional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise do Combustível Diesel , Lubrificantes e Verificação da Qualidade das Análises de PCDD/Fs e PAHs

5.1.1 Representatividade do Combustível Utilizado nos Ensaio

Para avaliação da representatividade do combustível utilizado nos ensaios, fornecido por distribuidora, com àqueles disponíveis para compra nos postos da RMSP, foram coletadas amostras de diesel em cinco postos conforme indicado na Tabela 13 e realizada análise físico-químico de acordo com regulamentação ANP N°12 de 22/3/2005 (ANP, 2005). Foram escolhidos postos de diversas “bandeiras” de distribuidores com volumes de venda mensais variados, de forma a tornar as amostras mais representativas do diesel utilizado no sistema de transporte da RMSP. Os resultados da análise físico-químico estão indicados na Tabela 14 e o relatório da análise está no anexo 2. Pode-se observar que o índice de cetano, a densidade e o ponto de fulgor não estão em conformidade com a especificação ANP. O Índice de Cetano e a densidade influem no desempenho do motor e afetam a emissão de poluentes. Desta forma optou-se por usar um combustível fornecido diretamente pela distribuidora, atendendo especificações ANP para combustível diesel metropolitano, para que os testes fossem feitos de um modo mais geral e representativo.

Tabela 13 Informações sobre os postos de combustível que deram origem às amostras de combustível diesel para comparação e avaliação da sua qualidade.

Amostra	Posto (Bandeira)	Endereço	Data	Vendas/Mês (L)
A	Petrobrás	Via Dutra, km 210,5 Guarulhos	22/04/2005	1.800. 000
B	Petrobrás	Via Dutra, km 221,1 Guarulhos	25/04/2005	1000.000
C	Ipiranga	Rua João Tibiriçá, 1242-São Paulo	17/05/2005	500.000
D	Ipiranga	Av. Jaguaré, 1168-São Paulo	17/05/2005	NI
E	Axis	Av. Morvan Dias Figueiredo, 2605 – São Paulo	18/05/2005	120.000
F	Texaco	Av. Morvan Dias Figueiredo, 2361 – São Paulo	18/05/2005	NI

NI – Não Informado

Tabela 14 Resultado da análise físico-química das amostras de combustível diesel coletadas em postos de distribuição na RMSP, e especificação ANP N° 12 de 22/3/2005

Base	Característica				
	Densidade de 20 a 24 °C (kg/L)	Índice de Cetano calculado (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Teor de Enxofre (%)	Teor de Cloro (µg/g)
ANP	0,832-0,845	48-54	55 (min)	0,05 (Max)	NE
Amostra A	0,8529	43,3	40,5	0,03	1,43
Amostra B	0,853	43,3	41	0,03	<1
Amostra C	0,8488	44,2	37	0,03	<1
Amostra D	0,8496	44,3	36	0,02	1,19
Amostra E	0,8514	43,8	36	0,03	<1
Amostra F	0,8514	43,4	35	0,03	<1

NE: Não Especificado

5.1.2 Características do Combustível e Teor de Cloro no Combustível e Lubrificante Utilizados nos Ensaios

O combustível utilizado nos ensaios foi fornecido diretamente por distribuidora, cujas características, juntamente com as especificações ANP são mostradas na Tabela 15. Pode-se observar que todas as características do combustível utilizado nos testes estavam em conformidade com a especificação.

Tabela 15 Resultados da análise físico-química do combustível diesel utilizado nos testes de emissão comparada com a especificação ANP.

Característica	Método	Resultado	Especificação
Enxofre total (% em massa)	D 4294	0,0298	0,0500 máx.
Ponto de fulgor (°C)	D 93	62,5	55,0 min
Viscosidade cinemática a 37,8 °C	D 445	2,665	2,500 a 3,500
Cinzas (% em massa)	D 482	0.001	0,010 máx.
Índice de cetano calculado	D 976	48,4	48,0 a 54,0
Ponto de entupimento (°C)	N 2332	-16	-5 max
Densidade relativa de 20 a 24 °C	D 4052	0,8373	0,8350 a 0,8450
Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C)	D 130	1	1 máx.
Resíduos de carbono nos 10% finais da destilação (% em massa)	D 524	0,08	0,20 máx.
Água e sedimentos (% em volume)	D 1796	0,000	0,05 máx.
Cor ASTM	D 1500	0,5	3,0 máx.
Aspecto	VIS000	Límpido	Insp. Visual
Insolúveis totais (mg/100 ml)	D 5304	0,0	Anotar
50% recuperados (°C)	D 86	262,8	245,0 min
90% recuperados (°C)	D 86	322,3	320,0 a 340,0
Ponto final de ebulição (°C)	D 86	342,8	370,0 máx.

Nota: Relação Carbono/Hidrogênio (método de Win) = 6,6% massa

Fonte: Petrobras (Anexo3)

O teor de cloro no combustível diesel e óleo lubrificante, de acordo com análise em laboratório no exterior (EUA) está apresentado na Tabela 16. A análise adicional do teor de cloro no combustível diesel realizada em laboratório nacional apresentou resultados similares aos do exterior, em torno de 1 ppm.

Tabela 16 Resultados da análise do teor de cloro (Método UOP 779) em óleo diesel metropolitano e em óleo lubrificante, novo e usado, realizada em laboratório norte-americano.

Identificação do Teste	Data	Amostra	Resultado
NOLA-001	6/3/2005	Diesel Metropolitano	<1ppm
NOLA-002	6/3/2005	Óleo lubrificante Novo	21 ppm
NOLA-003	6/3/2005	Óleo lubrificante Usado ^(a)	29 ppm

(a) Óleo lubrificante utilizado em testes de durabilidade de motor em dinamômetro por 500 horas.

5.1.3 Verificação da Qualidade das Análises de PCDD/Fs

Para verificação da qualidade das análises realizadas na determinação das PCDD/Fs, foi enviada uma amostra de padrão de referência de poeira urbana – SRM-NIST-1649 – para análise em um laboratório nacional (Analytical Solutions) e uma para análise no exterior (*RPC- The Technical Solutions Centre*), posto que no Brasil atualmente existe somente um laboratório com experiência neste tipo de análise. As concentrações de PCDDF/S no Material de referência e as encontradas pelos dois laboratórios são mostradas na Tabela 17. Pode-se verificar que os resultados fornecidos pelo Anasol, apenas quatro estão dentro do desvio e, pelo RPC, sete estão dentro desta faixa, porém pode-se observar que em muitos casos mesmo estando fora da faixa do desvio muitos congêneres apresentaram concentrações próximas ao valor de referência.

Por ter sido realizada análise de apenas uma amostra por laboratório não pode ser feito nenhum tratamento estatístico, e para uma avaliação dos resultados foi calculado, para cada composto, o erro em relação ao valor de referência, e agrupados em algumas faixas de porcentagem que são mostradas na Figura 11. Pode-se observar que tanto o laboratório nacional quanto o do exterior apresentaram resultados dentro de todas as faixas de erro, sendo que em ambos os valores encontrados para a maioria dos compostos (12 para o RPC e 11 para o Anasol) estão dentro de uma faixa de erro de $\pm 30\%$.

Tabela 17 Concentrações dos PCDD/Fs no SRM 1649 em ng/Kg fornecido pelo certificado e encontrados pelos Laboratórios Anasol e RPC

Composto	SRM 1649 ^a (ng/Kg)	Desvio (± ng/Kg)	Resultado Anasol (ng/Kg)	Resultado RPC (ng/Kg)
2,3,7,8-TCDD	11	4	7,70	9,05
1,2,3,7,8-PeCDD	91	12	130	119
1,2,3,4,7,8-HxCDD	260	20	210	230
1,2,3,6,7,8-HxCDD	680	50	570	620
1,2,3,7,8,9-HxCDD	640	110	450	467
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	18.800	1.500	18.000	20.400
OCDD	201.000	20.000	180.000	244.000
2,3,7,8-TCDF	68	150	60	61,1
1,2,3,7,8-PeCDF	90	10	67	115
2,3,4,7,8-PeCDF	280	30	240	324
1,2,3,4,7,8-HxCDF	870	260	430	514
1,2,3,6,7,8-HxCDF	430	60	330	400
2,3,4,6,7,8-HxCDF	690	30	640	680
1,2,3,7,8,9-HxCDF	66	29	190	35,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.800	200	3.500	3.660
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	460	70	380	437
OCDF	6.800	800	4.100	7.440

Figura 11 Faixas de variação entre as concentrações obtidas e a concentração de referência, em relação ao número de compostos, nas análises de PCDD/Fs, realizadas na amostra de referência (SRM), por laboratório nacional e laboratório no exterior, em dezembro de 2005.

5.1.4 Verificação da Qualidade das Análises de PAHs

Os resultados das análises de PAHs na amostra de referência (SRM) são mostrados na Tabela 18. Pode-se verificar que alguns compostos apresentaram resultados bem próximos aos de referência como o Benzo[b]fluoranteno, porém outros apresentaram resultados discrepantes como o dibenzo [ah] antraceno que apresentou resultado 10 vezes maior. Entretanto em alguns casos, como este do dibenzo [ah] antraceno, a concentração era muito baixa no SRM, e a massa utilizada na análise (de 70 mg) foi insuficiente para o limite de quantificação (LQ) sendo que teria sido necessário uma massa mínima de 1,2g do SRM.

Para uma melhor avaliação destes resultados foi aplicado tratamento estatístico, em que foi calculada a diferença entre o resultado encontrado e o de referência (Δ) para cada composto, e este valor foi comparado com a incerteza (U) a um nível de confiança de 95% para 5 graus de liberdade. Se $\Delta < U$, então os dois valores não considerados diferentes a um nível de confiança de 99%. As equações utilizadas são mostradas a seguir:

$$\Delta = |X_m - X_s| \qquad U = \frac{t_{n-1} \times S}{\sqrt{n}} \div U_r$$

Onde:

X_m - Média dos resultados encontrados

X_s – Valor de referência

N – número de determinações

t- t de student para n-1 graus de liberdade

S – desvio padrão

U_r - incerteza fornecida no SRM

Os resultados são mostrados na Tabela 19. Pode-se observar que, sem levar em consideração o dibenzo[ah]antraceno, a maioria dos compostos apresentou resultados estatisticamente aceitáveis. Existe a necessidade de melhoria dos procedimentos adotados para obtenção de resultados mais exatos para todos os compostos, porém neste projeto, com o atraso na importação do GC/MS, o período para validação do método foi reduzido pois as atividades de análise tinham de ser executadas de modo a não comprometer o prazo final deste projeto de doutorado .

Tabela 18 Concentrações de PAHs no SRM 1649, em mg/kg, fornecido pelo certificado e aquelas encontradas nas análises.

	Concentração no SRM 1649 (mg/Kg)	Resultado para n=6 (mg/kg)
Fenantreno	4,14 ± 0,37	2,79 ± 0,24
Antraceno	0,432 ± 0,082	1,53 ± 0,50
Fluoranteno	6,45 ± 0,18	4,68 ± 0,26
Pireno	5,29 ± 0,25	2,22 ± 0,81
Benzo [a] antraceno	2,208 ± 0,073	2,71 ± 0,35
Criseno	3,049 ± 0,06	3,28 ± 0,34
Benzo [b] fluoranteno	6,45 ± 0,64	7,07 ± 2,20
Benzo [k] fluoranteno	1,913 ± 0,031	1,97 ± 0,37
Benzo [a] pireno	2,509 ± 0,087	2,91 ± 1,00
Indeno (1,2,3-cd) pireno	3,18 ± 0,72	5,42 ± 1,10
Dibenzo [ah] antraceno	0,288 ± 0,023	2,38 ± 0,99
Benzo [ghi] perileno	4,01 ± 0,91	5,47 ± 1,19

Tabela 19 Valores calculados da diferença entre os valores encontrados e os de referência (Δ), da incerteza (U) e diferenças encontradas

	Δ	U	Considerados diferentes?
Fenantreno	-1,35	0,76	sim
Antraceno	1,10	0,90	sim
Fluoranteno	-1,77	0,60	sim
Pireno	-3,07	1,58	sim
Benzo [a] antraceno	0,50 <	0,64	não
Criseno	0,23 <	0,61	não
Benzo [b] fluoranteno	0,62 <	4,26	não
Benzo [k] fluoranteno	0,05 <	0,64	não
Benzo [a] pireno	0,40 <	1,73	não
Indeno (1,2,3-cd) pireno	2,24 <	2,52	não
Dibenzo [ah] antraceno	2,09	1,65	sim
Benzo [ghi] perileno	1,46 <	2,87	não

5.2 Resultados da Análise Gravimétrica das Amostras de Material Particulado

Os resultados da pesagem do material particulado coletado nas amostras destinadas à análise de PCDD/Fs e PAHs estão indicados nas Tabelas 20 e 21 respectivamente. A variação de massa de material particulado nos ensaios está relacionada com a cilindrada/potência dos motores e também com o estágio de refinamento da calibração de motores de engenharia.

Tabela 20 Massa de material particulado (MP) nas amostras, por motor ensaiado, utilizadas para análise de PCDD/Fs.

Motor	Identificação da amostra	Massa de MP por ensaio (mg)	Massa Total de MP na Amostra (mg)
1	A1DF	1,871	6,114
2		1,786	
3		2,457	
4	A2DF	2,575	6,91
5		2,205	
6		2,13	
7	A3DF	2,052	6,25
8		2,34	
9		1,858	
10	A4DF	2,303	18,161
11		2,799	
12		2,274	
13		2,405	
14		4,216	
15		4,164	
16	A5DF	2,799	26,869
17		2,55	
18		2,922	
19		1,908	
20		2,681	
21		2,977	
22		3,363	
23		2,843	
24		2,146	
25		2,68	

Tabela 21 Massa de material particulado (MP) nas amostras, por motor testado e por ensaio, utilizadas para análise de PAHs

Motor	Identificação da amostra	Massa de MP por ensaio (mg)	Massa Total de MP na Amostra (mg)
1	A1HPA	2,457	6,299
2		2,131	
3		1,711	
4	A2HPA	1,732	5,533
5		2,056	
6	A3HPA	1,745	6,817
7		2,31	
8		2,136	
9	A4HPA	2,371	6,182
10		1,918	
11		2,214	
12	A5HPA	2,05	6,32
13		1,901	
14		2,214	
15		2,205	

5.3 Emissões de Gases (HC, CO e NO_x) e Material Particulado e Comparação com os Limites do PROCONVE

As emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), medidas conforme teste Ciclo 13 Pontos, durante a coleta das amostras de PCDD/Fs e de PAHs, estão apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14 e o resultado para cada teste está no anexo 4. As emissões de HC e CO atenderam com folga aos limites do PROCONVE, o que não aconteceu com as de NO_x, neste caso a maioria atendeu, mas ficando bem próximas do limite, e em alguns testes houve ultrapassagem do limite (amostras A3HPA e A1DF). As emissões de MP, medidas nas mesmas condições, ficaram bem próximas do limite, tendo ultrapassado-o nas amostras A1HPA, A3HPA, A1DF, A2DF e A5DF, conforme indicado na Figura 15.

Figura 12 Emissão de HC (ciclo 13 pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada.

Figura 13 Emissão de CO (ciclo 13 pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada.

Figura 14 Emissão de NO_x (ciclo 13 pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada.

Figura 15 Emissão de MP (Ciclo 13 Pontos) comparada com o limite do Proconve 5, por amostra coletada.

Assim, os motores testados não atendem totalmente a regulamentação de emissões do Conama (2002), especificada para motores Diesel de aplicação veicular, no que se refere ao Material Particulado e NO_x . Este resultado indica a necessidade da continuidade de atividades de engenharia de desenvolvimento para enquadramento desses motores à regulamentação Conama como parte do processo para homologação e liberação para a produção.

5.4 Resultados e Discussão em Relação a Dioxinas e Furanos

As quantidades de PCDD/Fs, em relação ao Limite de Detecção do método analítico para cada uma das amostras estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 Quantidade de PCDD/Fs nas amostras analisadas, em relação ao LD e recuperação da extração em %.

Referência	Descrição da Amostra	Quantidade	Recuperação da extração (%)
Branco 1 (Br1DF)	3 filtros "brancos" + 1 PUF "branco"	<LD	72-109
Amostra 1 (A1DF)	3 filtros de material particulado + 1 PUF	>LD	72-101
Amostra 2 (A2DF)	3 filtros de material particulado + 1 PUF	<LD	91-109
Branco 2 (Br2DF)	3 filtros "brancos" + 1 PUF "branco"	<LD	67-106
Amostra 3 (A3DF)	3 filtros de material particulado + 1 PUF	<LD	56-85
Amostra 4 (A4DF)	6 filtros de material particulado + 1 PUF	>LD	61-109
Amostra 5 (A5DF)	10 filtros de material particulado + 1 PUF	<LD	50-99

Para as amostras que apresentaram quantidade de PCDD/Fs acima do LD foram então calculadas as emissões totais de PCDD/Fs (fases sólida e gasosa), com base nos valores de massa de material particulado amostrados nos testes. Utilizou-se como referência a massa de material particulado, conforme indicado nas Tabelas 23 e 24

Tabela 23 Massa total de PCDD/Fs obtida e emissão total de PCDD/Fs calculada na amostra A1DF, segundo o composto.

Composto	I-TEF	Massa total de PCDD/Fs obtida		Emissão total de PCDD/Fs calculada	
		(pg)	(pg TEQ)	(pg/g de MP)	(pg TEQ/g de MP)
2,3,7,8-TCDD	1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	ND	ND	ND	ND
OCDD	0,001	11,00	0,011	1.591,90	1,592
ΣPCDD		11,00	0,011	1.591,90	1,592
2,3,7,8-TCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	ND	ND	ND	ND
OCDF	0,001	ND	ND	ND	ND
ΣPCDF		ND	ND	ND	ND
ΣPCDD/Fs		11,00	0,011	1.591,90	1,592

Amostra A1 - Massa de MP: 6,91 mg;

Os teores de dioxinas e furanos encontrados nas amostras A2DF e A3DF ficaram abaixo do limite de detecção. Com o objetivo de procurar atingir o limite de detecção foi aumentada a massa da amostra a ser analisada, aumentando-se o número de testes nas amostras A4DF e A5DF. Passou-se de três testes inicialmente previstos para seis testes na amostra A4DF e dez testes na amostra A5DF. O material particulado amostrado passou de 6,25 mg na amostra A3DF para 18,16 mg na amostra A4DF e 26,87mg na amostra A5DF. Os resultados estão indicados na Tabela 24 para a amostra A4DF, uma vez que na amostra A5DF não houve detecção de PCDD/Fs.

Tabela 24 Massa total de PCDD/Fs obtida e emissão total de PCDD/Fs calculada na amostra A4DF, segundo o composto.

Composto	I-TEF	Massa total de PCDD/Fs obtida		Emissão total de PCDD/Fs calculada	
		(pg)	(pg TEQ)	(pg/g de MP)	(pg TEQ/g de MP)
2,3,7,8-TCDD	1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	ND	ND	ND	ND
OCDD	0,001	64	0,064	3.524,23	3,524
Σ PCDD		64	0,064	3.524,23	3,524
2,3,7,8-TCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	10	0,5	550,66	27,533
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	ND	ND	ND	ND
OCDF	0,001	ND	ND	ND	ND
Σ PCDF		10	0,5	550,66	27,533
Σ PCDD/Fs		74	0,564	4.074,89	31,057

Amostra: A4- Massa de MP:18,16 mg.

Na Tabela 25 encontra-se um resumo das concentrações de dioxinas e furanos nas amostras A1DF e A4DF, em relação ao volume de combustível consumido e em relação à distância percorrida assumindo autonomia de 2,5 km/L de combustível.

Tabela 25 Emissão de PCDD/Fs em relação ao volume de combustível consumido nos ensaios em distância percorrida (km) estimada, para amostras A1DF e A4DF.

Amostra	Consumo de Combustível nos ensaios (L)	Consumo de Combustível Equivalente na Amostra (L)	Distância percorrida equivalente* (km)	Emissão de PCDD/Fs (pg TEQ/L)	Emissão de PCDD/Fs (pg TEQ/km)
A1DF	10,93	0,0164	0,041	0,670	0,268
A4DF	45,55	0,0523	0,1308	10,78	4,311

* assumindo autonomia de 2,5 km/L de combustível

Os resultados de PCDD/Fs analisados mostraram, em geral, valores abaixo do limite de detecção, no entanto em duas amostras houve detecção de alguns compostos. As possíveis hipóteses que poderiam ser levantadas para explicar esses resultados são:

- 1 - O ciclo de testes usado na pesquisa (13 pontos) para verificação da formação de dioxinas e furanos não seria adequado do ponto de vista de formação desses compostos.

Esta hipótese não se confirma, pois a temperatura de formação de dioxinas e furanos situa-se entre 200°C e 400°C (USEPA,1994) e no ciclo 13 pontos o motor opera em cargas parciais, conforme Tabela 26; as temperaturas dos gases de exaustão estiveram entre 120°C e 462°C, de acordo com o monitoramento feito durante os ensaios.

Tabela 26 Temperaturas dos gases de exaustão durante ensaios segundo Ciclo 13 Pontos, em °C.

Ponto	Na exaustão (mínima)	Na exaustão (máxima)	Na entrada do túnel de diluição (mínima)	Na entrada do túnel de diluição (máxima)
1	235	260	199	204
2	166	168	180	189
3	203	204	183	193
4	272	275	189	199
5	335	341	185	196
6	393	400	186	199
7	209	236	183	192
8	462	469	191	197
9	356	357	189	194
10	287	287	182	187
11	229	230	179	182
12	190	191	191	194
13	121	132	184	194

- 2 - Existiria ausência de cloro nas possíveis fontes (ar, óleo diesel e lubrificante), impedindo a formação de dioxinas e furanos.

Conforme mostrado na Tabela 27, os valores encontrados de cloro no óleo lubrificante e no diesel neste estudo, em princípio, não seriam suficientes para formação de dioxinas e furanos, o que confirmaria a hipótese acima. A presença de um cloro doador é uma condição básica para a formação de dioxinas e furanos e a literatura internacional disponível indica que a fonte de cloro doador no processo de

combustão de motores não é conhecida, sendo necessário mais estudos sobre esse assunto (Oehme, 1991).

Tabela 27 Comparativo dos níveis de cloro no óleo diesel e no óleo lubrificante comparados aos de Marklund et al (1990).

Autor	Marklund et al	Este Trabalho
Ano	1990	2006
Método	Não Informado	UOP 779
Laboratório	Não Informado	Intertek Caleb Brett
Diesel ^(a)	Não Informado	Metropolitano
Enxofre no diesel (PPM)	Não Informado	360
Cloro no Diesel	0,61	<1
Cloro no óleo lubrificante novo	290	21
Cloro no óleo lubrificante usado	310	29 ^(b)

(a) Diesel coletado em postos na Região Metropolitana de São Paulo.

(b) Óleo Lubrificante utilizado em testes de motor em dinamômetro por 500 horas

3 - A coleta do material foi realizada de forma inadequada (filtros, operação)

Esta hipótese não se confirma a princípio, pois a coleta foi feita seguindo o procedimento de testes, com filtro revestido com Teflon, inerte, e não existe nenhum indicativo de falha neste processo.

4 - A análise laboratorial foi realizada de forma inadequada e não detectou a presença de dioxinas e furanos nas amostras.

Dada a complexidade dessa análise e com amostras com baixo teor das substâncias a pesquisadas (ordem de ppt) e que requerem equipamentos de alta sensibilidade, de uso dedicado somente a este tipo de análise, para evitar contaminações, foi escolhido e contratado laboratório com esta capacitação e que apresenta experiência anterior neste tipo de análise. Cuidado adicional foi tomado para evitar esta possível fonte de dúvida, enviando amostra padrão para análise tanto pelo laboratório nacional como por laboratório canadense, com resultados dentro de faixas aceitáveis em relação aos valores da amostra padrão. Assim, pode-se descartar, a princípio, esta hipótese.

5 - Os motores testados, especificamente não formam quantidade significativa de PCDD/Fs.

Os motores utilizados são representativos do estado da arte para aplicação automotiva no mercado brasileiro. Não existe em princípio nenhuma característica específica nestes motores para minimizar a formação de PCDD/Fs durante o

processo de combustão. No entanto, por atender os limites atuais de material particulado, isso pode indiretamente contribuir para reduzir a quantidade formada, pois se sabe que as PCDD/Fs estão diretamente relacionadas com as emissões de material particulado (Miyabara et al, 1999; UNEP, 2005).

6 - A combustão de motores diesel é uma fonte irrelevante na formação de PCDD/Fs.

A contribuição de motores de combustão para o total de dioxinas e furanos encontrados no meio ambiente é um assunto bastante controverso e não existe ainda um consenso entre os estudiosos e pesquisadores desse assunto. Por outro lado, como já é sabido, dados de pesquisas sobre este assunto são ainda bastante limitados e escassos não somente no Brasil como no exterior. Segundo a UNEP (2005) o Fator de Emissão de veículos diesel seria de 0,1 $\mu\text{gTEQ/t}$ de combustível, mesma emissão que teriam os veículos a gasolina sem chumbo e sem catalisador. Portanto, não é considerada uma fonte irrelevante. As medições em atmosferas urbanas, onde os veículos automotores sobre pneus são as fontes mais significativas, tem apresentado valores significativos de concentrações de PCDD/Fs (Miyabara et al, 1999; Assunção et al, 2005)

Segundo relato de Oehme et al (1991) a razão para a formação de dioxinas e furanos em motores Diesel e a origem do cloro não são ainda muito claras. Normalmente, o cloro presente no óleo diesel é da ordem de 1 ppm ou menos. As dioxinas e os furanos têm sido encontrados no óleo dos motores diesel, indicando que eles estão se formando durante a combustão. Muito pouco trabalho tem sido feito para indicar a fonte do cloro responsável pelas emissões observadas. A alta temperatura de combustão de um combustível pobre de hidrogênio talvez favoreça a formação de dioxinas e furanos, ainda que com somente traços de cloro. A conclusão do experimento em túnel é que motores pesados parecem ser a mais importante fonte de formação de dioxinas e furanos no trânsito (Miyabara et al, 1999). Esta suposição poderia ser checada conforme Oehme et al (1991), logo que possível por medições bem definidas em dinamômetro usando combustível com diferentes quantidades de cloro. A determinação da quantidade total do cloro no sistema de escape também poderia ser incluída.

Além disso, a quantidade de cloro no diesel comercial poderia não somente ser controlada nas refinarias, mas também nos postos de abastecimentos.

a USEPA publicou fator de emissão de Dioxinas e furanos em um “draft report” intitulado “Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds” no qual estimou que as emissões de dioxinas e furanos para veículos com motores diesel pesados é de 482 pg-TEQ/veh-km. Para chegar a este valor, a USEPA usou algumas medições publicadas em literatura, incluindo um estudo da frota da Noruega, realizado em um túnel de auto-estrada por Oehme et al (1991), que reportou emissões de dioxinas e furanos de 5.100 pgTEQ/km (ou 8.200 pgTEQ/veículo-milha). Gertler et al (1998), realizaram um estudo com o objetivo primário de medir nas estradas para os veículos em uso nos USA, as emissões de dioxinas e furanos. Para uma limitada faixa de veículos em condições de operação (velocidade e aceleração) e tipo (caminhões de transporte entre cidades), a média do fator de emissão para esta operação era de 280 ± 130 pgTEQ/veículo-milha. “Como conclusão este estudo demonstra que motores diesel pesados são fonte de dioxinas e furanos, contudo, para um *mix* de veículos e condições de operações medidas neste estudo, o fator de emissões de 280 mais ou menos 130 pg-TEQ/veh-mi para esta espécie é significativamente menor do que o previamente estimado.” Este estudo teve o suporte/patrocínio do Instituto Americano de Petróleo e da Associação Americana de Fabricantes de Motores.

Foi desenvolvido um estudo por Marklund et al (1990), utilizando um veículo pesado, caminhão Volvo TD 120 com potência de 121,3 KW e usando combustível Diesel. O veículo Diesel pesado foi testado em um dinamômetro de chassi, porém em um modo estático com cargas aplicadas de acordo com o ciclo U.S.Federal - 13 pontos

O óleo diesel utilizado era o de referência CEC e o resultado das análises do combustível e lubrificante estão indicados na Tabela 28.

Tabela 28 Resultado analítico do óleo diesel e óleo lubrificante usado no teste de Marklund et al (1990):

Item	Característica	Diesel	Óleo lubrificante	
			Novo	Usado
1	Índice Cetano	51	-	-
2	Aromáticos %	19	-	-
3	Alifáticos %	18,6	-	-
4	Parafinas %	56	-	-
5	Densidade kg/L	0,84	-	-
6	Enxofre %	0,26	-	-
7	Bromo ppm	0,08	<3	36
8	Cloro ppm	0,61	290	310
8	Eadon-TEF/86 pg/L	<800	4200	NA
9	TEFs/89 pg/L	<250	1200	NA

OBS: Existe uma incoerência entre o texto e a tabela, pois no texto os autores afirmam que não foi encontrado cloro no combustível diesel e na tabela indicam o valor de 0,61ppm.

Dois testes foram realizados com veículos pesados, um com 10% de carga e outro com 100% de carga (pontos 12 e 6 respectivamente) de acordo com o ciclo 13 pontos Federal Norte-Americano. As amostras foram coletadas antes do silencioso, e a temperatura de exaustão era resfriada para 150⁰ C antes de entrar no filtro.

Nos resultados apresentados não foram detectados dioxinas e furanos nos testes de veículos pesados testados com combustível diesel, porém o diesel usado era de referência e não representativo do diesel comercial. Por causa de problemas analíticos no nível de detecção das emissões de exaustão, 100 pg/L de combustível, era mais alto para veículos pesados a diesel do que para veículo a gasolina, cujo limite de detecção era de 5 pg/L de equivalente TCDD.

Em um estudo realizado por Geueke et al (1998), foi testado um motor Scania 139 KW aplicação gerador funcionando com 30% de carga e rotação nominal, usando lubrificante convencional e consumindo de 10 a 12 kg/h de combustível durante as medições e também um motor MAN tipo D 2866 LF 16, potência de 294 KW a 2200 rpm e torque nominal de 1730 Nm a 1500 rpm. O motor era de 6 cilindros em linha com volume de 12 litros. O teste foi executado com óleo diesel de referência para ter uma composição bem definida. Para simular as condições de operação em rodovias,

torque e rotação variavam simultaneamente de acordo com um ciclo de teste chamado FIGE. Este ciclo é idêntico ao ciclo ETC Europeu. Os resultados encontrados neste experimento ficaram abaixo ou muito próximos do limite de detecção determinados na análise do “branco” que foi de 4 pg TEQ/m³. Com base nestes resultados a emissão estimada estaria em torno de 30 g-TEQ por ano para os países europeus, indicando desta forma que motores diesel são uma fonte de importância menor para a composição das emissões de Dioxinas e Furanos na Europa.

Estes resultados estão de acordo com os mais recentes estudos realizados com outros tipos de motores Diesel, porém diferem consideravelmente de dados prévios realizados em caminhões nos USA, mas não publicados oficialmente.

Nas Tabelas 29 e 30 está mostrado um resumo dos valores encontrados no presente estudo, comparados a resultados de experimentos similares realizados com outros tipos de motores diesel.

Tabela 29 Emissões de dioxinas e furanos, em função do consumo de combustível, comparadas com a de Marklund et al (1990).

Local	Característica (Amostra)	Ano	Nível. (pg/L)	Referência
Brasil	Motor Diesel (A1)	2006	670,7	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A2)	2006	ND	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A3)	2006	ND	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A4)	2006	1419,9	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A5)	2006	ND	Este estudo
Suíça	Motor Diesel	1990	<100	Marklund et al

Tabela 30 Emissão de dioxinas e furanos, em pg-TEQ/km, comparada à da literatura.

Local	Característica (Amostra)	Nível (pg-TEQ/Km)	Referência
Brasil	Motor Diesel (A1)	0,268	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A4)	4,311	Este estudo
USA	Motor Diesel	8-23	Gullett and Rian, 2002
USA	Motor Diesel	482	USEPA, 1994
Noruega	Motor Diesel	38-520	Oehme et al, 1991
Alemanha	Motor Diesel	35	Hagenmaier et al, 1990
USA	Motor Diesel	241	CARB, 1987

5.5 Resultados e Discussão em Relação a Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

5.5.1 Avaliação de Perdas na Coleta e Extração

Seguindo o método TO-13A da USEPA, para avaliar possíveis perdas durante os processos de coleta e/ou extração, foram utilizados 2 padrões de PAHs deuterados como *surrogates* de campo, que foram adicionados ao PUF antes das coletas (Fluoranteno-d10 e Benzo [a] pireno-d12) e outros 2 padrões de PAHs deuterados como *surrogates* de laboratório, adicionados ao PUF antes da extração (Fluoreno-d10 e Pireno-d10). Os resultados encontrados para estes compostos são mostrados na Tabela 31 e variaram de 0,565 a 0,975 µg. Como a quantidade adicionada de cada surrogate foi de 1µg a faixa de recuperação foi de 56 a 98%. Estes resultados não foram utilizados para correção da concentração dos PAHs.

Tabela 31 Recuperação dos padrões deuterados nos brancos e nas amostras

Composto	Br 1 e 2	Am 1	Am 2	Br 3 e 4	Am 3	Am 4	Br 5	Am 5
Fluoreno-d10	0,735	0,665	0,58	0,755	0,605	0,84	0,765	0,790
Fluoranteno-d10	0,845	0,785	0,62	0,875	0,800	0,88	0,885	0,975
Pireno-d10	0,795	0,790	0,665	0,805	0,760	0,87	0,765	0,780
Benzo [a] pireno-d12	0,690	0,82	0,565	0,68	0,750	0,90	0,805	0,925

5.5.2 Normalidade da Análise do Método Utilizado

Foi utilizada estatística de dispersão para verificar a normalidade de análise do método utilizado. Os dados obtidos foram submetidos à análise pelo Programa “MINITAB Quality Tool Statistic”, que confirmou a normalidade do método de

análise dentro de um intervalo de confiança de 95% com “P-value” >0,05 para os principais compostos identificados, sendo verificada também a média e o desvio padrão e um resumo dessa verificação encontra-se na Tabela 32.

Tabela 32 Verificação estatística do método de análise utilizado dentro de um intervalo de confiança de 95% conforme o Programa “MINITAB Quality Tool Statistic”

Composto	Intervalo		Média	DP	95% de intervalo de confiança			Valor de
	Min.	Max.			Média	Mediana	DP	P
Fenantreno	939,8	2483,8	1777,6	649,1	971,6-2583,6 119,4-	939,8-2483,6	388,9-1865,3 255,4-	0,517
Naftaleno	92,2	1198,5	648,7	426,3	1178,0	92,2-1198,5	1225,0	0,739
Fluoreno	223,2	629,3	411,6	147,2	228,9-594,4	223,2-629,3	88,2-422,9	0,623
Fluoranteno	74,1	158,2	107,3	36,3	62,2-152,4	74,1-158,2	21,8-104,4	0,346
Antraceno	47,0	136,7	90,2	39,3	41,4-139,0	47,0-136,7	23,5-112,9	0,329
Pireno	56,0	125,0	79,3	30,9	40,8-117,6	56,0-125,0	18,5-88,9	0,095
Acenaftileno	17,2	70,4	50,2	20,3	25,0-75,3	17,2-70,4	12,1-58,2	0,292
Benzo [a] antraceno	1,6	35,6	11,8	13,8	(5,4) - 28,9	1,6-35,6	8,3-39,7	0,06
Criseno	1,6	19,4	9,7	6,4	1,78-17,55	1,59-19,41	3,8-18,3	0,174
Benzo [b] fluoranteno	0,0	17,8	6,1	8,5	(4,5) - 16,6	0,00-17,79	5,1-24,5	0,041
Benzo [k] fluoranteno	0,0	3,2	0,7	1,5	(1,15)-2,44	0,00-3,23	0,87-4,16	0,005

5.5.3 Teor PAHs nas Amostras sem Separação das Fases Gasosa e Sólida

Os teores dos compostos de interesse para cada uma das amostras estão mostrados na Tabela 33 sendo que não houve separação das fases gasosa e sólida nesta análise. Os resultados apresentados expressam o valor total dos PAHs das amostras (partículas e gases) e estão reportados em µg.

Tabela 33 Massa de PAHs por amostra nos gases de exaustão dos motores, no ciclo 13 pontos, em µg.

Ordem	Composto	A1HPA	A2HPA	A 3HPA	A 4HPA	A5HPA	Média
1	Naftaleno	3,110	0,510	8,170	5,730	3,360	4,176
2	Acenaftileno	2,115	0,495	2,570	3,660	3,455	2,459
3	Acenafteno	0,295	0,095	0,390	0,435	0,375	0,318
4	Fluoreno	2,235	1,235	2,825	3,890	2,755	2,588
5	Fenantreno	10,265	5,200	9,920	15,355	15,025	11,153
6	Antraceno	0,415	0,260	0,510	0,845	0,800	0,566
7	Fluoranteno	0,585	0,440	0,505	0,815	1,000	0,669
8	Pireno	0,360	0,310	0,410	0,605	0,790	0,495
9	Benzo [a] antraceno	0,010	0,020	0,045	0,070	0,225	0,074
10	Criseno	0,010	0,050	0,060	0,120	0,060	0,060
11	Benzo [b] fluoranteno	ND	ND	ND	0,110	0,080	0,095
12	Benzo [k] fluoranteno	ND	ND	ND	0,020	ND	0,020
13	Benzo [a] pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	Indeno (1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	Dibenzo [ah] antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	Benzo [ghi] perileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total		19,4	8,615	25,405	31,655	27,925	22,673

Com os valores de massa amostrada e consumo de combustível obtidos em testes de bancada e os valores de PAHs obtidos na análise em laboratório foram calculadas as quantidades de PAHs por massa de MP amostrada, consumo de combustível e quilômetros percorridos conforme indicado na Tabela 34 e uma análise estatística de confiabilidade do método de medição para o composto Fluoreno está indicado na Figura 16. Um cromatograma de análise está indicado no Anexo 5.

Tabela 34 Teores de PAHs nas amostras de emissões de motores diesel, com análise conjunta das fases gasosa e sólida particuladas, em relação à massa de MP ($\mu\text{g/g}$), combustível consumido ($\mu\text{g/L}$), e quilômetro percorrido ($\mu\text{g/km}$) ^(a)

Composto	Amostra 1HPA			Amostra 2HPA			Amostra 3HPA			Amostra 4HPA			Amostra 5HPA		
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/Km}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/Km}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/Km}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/Km}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/Km}$
Naftaleno	493,7	176,705	70,682	92,2	27,419	10,968	1198,5	364,968	208,153	926,9	301,579	121,915	531,6	182,609	73,043
Acenaftileno	335,8	120,170	48,068	89,5	26,613	10,645	377,0	233,121	65,478	592,0	192,632	77,872	546,7	187,772	75,109
Acenafteno	46,8	16,761	6,705	17,2	5,108	2,043	57,2	27,707	9,936	70,4	22,895	9,255	59,3	20,380	8,152
Fluoreno	354,8	126,989	50,795	223,2	66,398	26,559	414,4	247,771	71,975	629,2	204,737	82,766	435,9	149,728	59,891
Fenantreno	1629,6	583,239	233,295	939,8	279,570	111,828	1455,2	978,025	252,739	2483,8	808,158	326,702	2377,4	816,576	326,630
Antraceno	65,9	23,580	9,432	47,0	13,978	5,591	74,8	53,822	12,994	136,7	44,474	17,979	126,6	43,478	17,391
Fluoranteno	92,9	33,239	13,295	79,5	23,656	9,462	74,1	51,911	12,866	131,8	42,895	17,340	158,2	54,348	21,739
Pireno	57,2	20,455	8,182	56,0	16,667	6,667	60,1	38,535	10,446	97,9	31,842	12,872	125,0	42,935	17,174
Benzo[a]antraceno	1,6	0,568	0,227	3,6	1,075	0,430	6,6	4,459	1,146	11,3	3,684	1,489	35,6	12,228	4,891
Criseno	1,6	0,568	0,227	9,0	2,688	1,075	8,8	7,643	1,529	19,4	6,316	2,553	9,5	3,261	1,304
Benzo[b]fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,006	0,000	17,8	5,789	2,340	12,7	4,348	1,739
Benzo[k]fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,274	0,000	3,2	1,053	0,426	ND	ND	ND
Benzo[a]pireno*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo[ah]antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[ghi]perileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	3079,9	1102,3	440,9	1557,0	463,2	185,3	3726,7	2016,2	647,3	5120,5	1666,1	673,5	4418,5	1517,7	607,1

(a) Estimados 2,5 km percorridos por litro de combustível.

Figura 16 Análise estatística de confiabilidade do método de medição para o composto Fluoreno

5.5.4 Contribuição Individual Utilizando Diagrama de Pareto

Foi utilizado um diagrama de Pareto para indicar a contribuição ($\mu\text{g/g}$ e %) de cada um dos 16 compostos de interesse no total dos PAHs identificados acima do limite de detecção, em função do Material Particulado coletado para a amostra a ser analisada; os valores estão indicados nas Figuras 17, 18, 19, 20 e 21.

Como pode ser observado nas figuras indicadas, os principais compostos encontrados são Fenantreno Acenaftileno, Naftaleno, Fluoranteno Antraceno, Pireno e Fluoranteno, os quais correspondem a em torno de 95% do total dos PAHs nas respectivas amostras.

Figura 17 Distribuição dos compostos em µg/g e % no total de PAHs na amostra A1HPA.

Figura 18 Distribuição dos compostos em µg/g e % no total de PAHs na amostra A2HPA.

Figura 19 Distribuição dos compostos em µg/g e % no total de PAHs na amostra A3HPA.

Figura 20 Distribuição dos compostos em µg/g e % no total de PAHs na amostra A4HPA.

Figura 21 Distribuição dos compostos em µg/g e % no total de PAHs na amostra A5HPA.

5.5.5 Teor de PAHs na Amostra 6HPA, com Separação das Fases Gasosa e Sólida

Com o objetivo de investigar a formação de PAHs nas fases gasosa e sólida, foi coletada uma nova amostra (amostra 6HPA, em 3 ensaios). Os resultados obtidos de PAHs em cada fase estão indicados na Tabela 35.

Tabela 35 Teor de PAHs nas fases gasosa (PUF) e sólida (filtro) da amostra 6HPA

Composto	PUF	Filtro	Soma	PUF	Filtro	TEF	PUF	Filtro	Soma	PUF	Filtro
	µg	µg	µg	%	%		µg TEQ	µg TEQ	µg TEQ	%	%
Naftaleno	1,15	0,03	1,18	97,45	2,55	0,001	0,00115	0,00003	0,00118	97,45	2,55
Acenaftileno	0,42	ND	0,42	100,00	ND	0,001	0,00042	0,00000	0,00042	100,00	ND
Acenafteno	ND	ND	0,00	ND	ND	0,001	0,00000	0,00000	0,00000	ND	ND
Fluoreno	1,33	0,05	1,38	96,36	3,64	0,001	0,00133	0,00005	0,00138	96,36	3,64
Fenantreno	3,35	0,77	4,12	81,41	18,59	0,001	0,00335	0,00077	0,00412	81,41	18,59
Antraceno	ND	ND	0,00	0,00	0,00	0,01	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranteno	0,09	0,13	0,22	39,53	60,47	0,001	0,00009	0,00013	0,00022	39,53	60,47
Pireno	0,03	0,09	0,12	26,09	73,91	0,001	0,00003	0,00009	0,00012	26,09	73,91
Benzo[a]antraceno	0,05	0,06	0,11	45,45	54,55	0,1	0,00500	0,00600	0,01100	45,45	54,55
Criseno	0,02	0,03	0,04	37,50	62,50	0,01	0,00015	0,00025	0,00040	37,50	62,50
Benzo[b]fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[k]fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[a]pireno	ND	ND	ND	ND	ND	1	ND	ND	ND	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo[ah]antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	1	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[ghi]perileno	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND
Total	6,42	1,15	7,57	84,86	15,14		0,01151	0,00731	0,01882	61,15	38,85

Os resultados das análises indicam uma predominância de PAHs na fase gasosa. Este é um resultado preliminar, pois somente uma amostra foi analisada com separação de fases. Este resultado difere da literatura disponível de análise de material de combustão de motores diesel, a qual indica uma quantidade maior de PAHs na fase sólida do que na fase gasosa (Gratz et al, 2000).

5.5.6 Comparação dos resultados de PAHs com outros estudos

Dos 16 compostos de PAHs de interesse, conforme lista USEPA, foram encontrados até 12 nas amostras analisadas, quais sejam: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno

A revisão bibliográfica indica reduzido número de trabalhos similares a este em outros países, sendo que no Brasil para esta faixa de motores diesel não existe trabalho disponível para consulta e comparação.

Um outro fator limitante na comparação é a grande discrepância de valores encontrados nos trabalhos disponíveis, os quais são influenciados pelo reduzido número de testes realizados, diferença tecnológica de motores, metodologia de análise, qualidade do combustível etc. (Christensen, 2003).

A tecnologia dos motores e veículos está evoluindo, assim como a qualidade do combustível, sendo importante ter dados de emissões na condição atual para comparação com a situação futura.

A vida longa da frota de veículos com motor Diesel indicam um período de tempo grande antes de haver o benefício ambiental efetivo, trazido por novas tecnologias e melhorias no combustível.

São mostrados a seguir, nas Tabelas 36, 37 e 38 e na Figura 21 dados comparativos dos valores encontrados neste estudo com a literatura disponível para motores diesel. Em geral existe uma similaridade dos valores encontrados neste trabalho (mesma ordem de grandeza) com os demais estudos disponíveis. Um fator que pode contribuir para os baixos valores de PAHs é a tecnologia empregada nos motores

utilizados neste estudo para assegurar atendimento a limites de emissões mais severos.

Tabela 36 Comparação da emissão de compostos de PAHs de motores a diesel com outros autores em $\mu\text{g}/\text{km}$.

Autor	Mabilia et al. (2004)	Chatterjee et al (2001)	Este trabalho
Ciclo	Ciclo ônibus (Simulação das condições de dirigibilidade urbana)	Ônibus NY	13 pontos
Veículo	1 ônibus	Onibus	15 motores
Cilindrada [L]	8,26	8,5	3,9; 5,9; 8,3
Potencia [kW]	165	205	118 a 180
Fase	sólida	sólida	Ambas
Enxofre no diesel (PPM)	240	NI	300
Limite de Emissões	Euro 2	NI	Euro 3
Numero de Testes	NI	3	15
Naftaleno	NI	NI	93,6
Acenaftileno	NI	2,3	55,1
Acenafteno	NI	2,1	7,1
Fluoreno	NI	4,79	58,0
Fenantreno	NI	10,18	250,1
Antraceno	NI	0,60	12,7
Fluoranteno	37,9 – 54,4	1,50	15,0
Pireno	115– 157	1,80	11,1
Benzo [a] antraceno	2,1 – 12,8	NI	1,7
Criseno	4,9 – 9,4	NI	1,3
Benzo [b] fluoranteno	3,7 – 11,4	NI	2,1
Benzo [k] fluoranteno	0,8 – 3,2	NI	0,4
Benzo [a] pireno	0,3 – 1,7	NI	ND
Indeno (1,2,3-cd) pireno	0,2 – 1,0	NI	ND
Dibenzo [ah] antraceno	0,0 – 1,7	NI	ND
Benzo [ghi] perileno	0,4 – 1,2	NI	ND

Tabela 37 Comparação da emissão de compostos de PAHs de motores a diesel com a de outros autores, em $\mu\text{g/g}$ de material amostrado.

Autor	Gratz et al (2000)	Hang LI et al (1996)	Este trabalho
Ciclo	USEPA steady-state -9	USEPA	13 pontos
Veículo/motor	motor	Motor diesel leve	motor
Cilindrada [L]	10	NI	3,9; 5,9 e 8,3
Potencia [kW]	300	NI	118 a 180
Fase	Sólida/gasosa	NI	Ambas
Enxofre no diesel (PPM)	NI	NI	300
Limite de Emissões	Euro 2	NI	Euro 3
Numero de Testes	4	NI	15
Naftaleno	NI	NI	670,3
Acenaftileno	NI	NI	397,6
Acenafteno	NI	NI	51,5
Fluoreno	NI	NI	421,4
Fenantreno	NI	44,76	1814,2
Antraceno	NI	10,53	92,1
Fluoranteno	245	38,3	109,3
Pireno	327,6	34,64	80,8
Benzo[a]antraceno	13,4	5,33	12,0
Criseno	NI	10,75	9,9
Benzo[b]fluoranteno	NI	8,11	6,5
Benzo[k]fluoranteno	NI	NI	1,9
Benzo[a]pireno	13,4	NI	ND
Indeno (1,2,3-cd) pireno	NI	NI	ND
Dibenzo[ah]antraceno	NI	NI	ND
Benzo[ghi]perileno	5,75	NI	ND

NI: Não informado; ND: Não Detectado

Tabela 38 Comparação da emissão de compostos de PAHs de motores a diesel com a de outros autores, em % da massa total de PAHs.

Autor	Shah et al (2005)	Shah et al (2005)	Dobbins et all (2006)	Este trabalho
Ciclo	Transiente	Cruise	USEPA	13 pontos
Veículo/motor	motor	motor	LLDE	motor
Cilindrada [L]	8-14	8-14	NI	3,9; 5,9 e 8,3
Potência [kW]	269-355	269-355	NI	118 a 180
Fase	Sólida/gasosa	Sólida/gasosa	NI	Ambas
Enxofre no diesel (PPM)	15	15	NI	300
Limite de Emissões	NI	Euro 2	NI	Euro 3
Numero de Testes	9	9	NI	15
Naftaleno	29,6	25,2	7,2	18,3
Acenaftileno	1,61	1,15	8,5	10,8
Acenafteno	2,37	2,28	2,6	1,4
Fluoreno	8,27	6,15	2,4	11,5
Fenantreno	18,9	16,30	5,4	49,5
Antraceno	0,89	0,54	NI	2,5
Fluoranteno	5,76	8,67	NI	3,0
Pireno	16,4	24,5	5,6	2,2
Benzo [a] antraceno	1,06	1,16	NI	0,3
Criseno	1,05	1,13	3,1	0,3
Benzo[b]fluoranteno	1,31	0,94	7,2	0,2
Benzo [k] fluoranteno	1,27	1,14	8,5	0,1
Benzo [a] pireno	0,91	1,08	2,6	ND
Indeno (1,2,3-cd) pireno	3,45	2,67	2,4	ND
Dibenzo[ah]antraceno	3,53	3,30	5,4	ND
Benzo[ghi]perileno	3,51	3,71	NI	ND

LLDE: lighth duty diesel engine, NI: Não informado; ND: Não Detectado

Figura 22 Perfis da % de cada PAH em relação ao total obtido neste trabalho em relação a outros trabalhos publicados

5.6 Avaliação da Atividade Mutagênica

Na avaliação da atividade mutagênica, das amostras coletadas de motores Diesel foram utilizados os extratos das amostras com análise de PAHs que apresentaram as maiores concentrações dos compostos mais tóxicos. Foram selecionadas as amostras 3 e 4 e seus respectivos brancos.

Após a definição do intervalo adequado de dose resposta, foi realizada a análise tendo sido testadas 7 doses em duplicata das extrações das três amostras e seus respectivos brancos em doses equivalentes de material particulado (μg) para avaliação do número de revertentes por placa.

As doses mais elevadas das amostras 3 e 4 com ativação metabólica (+S9) e sem ativação metabólica (-S9) e amostra 5 sem ativação metabólica apresentaram mutagenicidade.

Um comparativo da mutagenicidade das amostras em relação ao respectivo branco estão mostradas nas Figuras 23, 24 e 25.

Figura 23 Comparativo de toxicidade entre as amostras 03 TA98-S9, 03 TA98 +S9 e os brancos 3-4 TA98 -S9, 3-4 TA98 +S9

Figura 24 Comparativo de toxicidade entre as amostras 04 TA98 -S9, 04 TA98+ S9 e os brancos 3-4 TA98-S9, 3-4 TA98 + S9

Figura 25 Comparativo de toxicidade entre as amostras 05 TA98-S9, 05 TA98 +S9 e os brancos 5 TA98 _S9, 5 TA98+S9.

Nestas análises está sendo considerado o material particulado de cada amostra (média de 6,65 mg). Foi utilizado o programa ANOVA para análise estatística dos valores encontrados e o resultado para a amostra 3 está no Anexo 7 .

Verificou-se o efeito dose-resposta nas análises de mutagenicidade em todas as amostras a partir de 0,1 dose por placa, em µg de MP equivalente. Este resultado indicou o potencial mutagenico do material analisado e também a necessidade de continuidade da análise dessas amostras, adotando-se novos valores de doses por placas para material particulado equivalente.

O resultado obtido nesta etapa indicou razão de mutagenicidade positiva em todas as amostras, ficando caracterizado o potencial mutagenico dos extratos provenientes de emissão de motores diesel.

Nas amostras 4 e 5 a atividade mutagênica foi maior sem ativação metabólica, sugerindo que as substâncias presentes no extrato têm uma mutagenicidade direta. Este resultado está coerente com outros estudos de mutagenicidade de material particulado de motores diesel, os quais indicaram resultado positivo (Liu et.al, 2005).

A Tabela 39 mostra dados comparativos deste estudo com o de DeMarini (2004), o qual também encontrou mutagenicidade em análise de extrato de material particulado de motores diesel (Teste de Ames).

Tabela 39 Comparativos de análise de mutagenicidade em motores diesel (teste de Ames, TA98).

Autor	Amostra	Revertente/ μg de MP	
		(+S9)	(-S9)
DeMarini et al (2004)	Amostra	40,8	36,4
	SRM 2975	1,9	4,4
Este trabalho	Amostra 3	82	47
	Amostra 4	132	166
	Amostra 5	46,5	254,5

SRM 2975: Material de referência gerado de um motor diesel de empilhadeira

Para os valores comparativos indicados na Tabela 39 relativos às amostras 3, 4 e 5 descontou-se os valores dos respectivos brancos (Revertente/ μg de partícula), considerando-se que foram adicionados aos mesmos padrões iniciais que influenciam no resultado final da análise.

6 CONCLUSÕES

As medições de dioxinas e furanos realizadas em motores diesel operando em condições controladas em banco dinamométrico, indicaram emissões em geral abaixo do limite de detecção do método analítico que é de 7,721 pg TEQ. Em uma das amostras foi verificado que o OCDD ficaram acima do limite de detecção, enquanto em outra isto ocorreu para o OCDF e 1,2,3,7,8-PeCDF. O aumento de material particulado em duas amostras resultou em valores acima do limite de detecção em apenas uma delas, a de menor massa entre as duas, não se podendo concluir pela associação positiva entre a massa de MP e a presença de PCDD/Fs.

Estes resultados indicaram que a emissão de dioxinas e furanos no material particulado oriundo do processo de combustão interna dos motores diesel, para o nível de tecnologia dos motores testados pode não ser significativa, considerando-se o uso de combustível de acordo com o especificado e método e limite de detecção utilizados. Os resultados encontrados estão coerentes com recentes publicações de estudos realizados com outros tipos de motores diesel em países europeus, porém divergem da USEPA (1998) que apresenta fator estimado de emissão de dioxinas e furanos para veículos com motores diesel pesados (de ND a 4,311 pg TEQ/km, com média de 0,916 pg TEQ/km neste estudo contra 482 pg-TEQ/km da USEPA) bem como do Fator de Emissão da UNEP (2005) recomendado para fins de inventário de emissão desses compostos (de ND a 9,16 µg TEQ/t combustível, com média de 1,95 µg TEQ/t combustível neste estudo, contra 0,1 µg TEQ/t combustível da UNEP).

Este estudo analisou também a emissão dos 16 principais compostos PAHs de interesse, em motores diesel automotivos que atendem limites de emissão do Proconve 5, tendo sido encontrado de 10 a 12 desses compostos nas amostras analisadas. A média do total de PAHs encontrados para cinco amostras analisadas foi de 3.580,5 µg/g de material particulado.

Comparação com estudos realizados por outros autores indicaram alguma similaridade no percentual dos compostos em relação à massa total de PAHs encontrados, exceto no caso do estudo de Dobbins et al (2006), que utilizou o ciclo USEPA.

Quanto à mutagenicidade, em todas as amostras analisadas houve resposta positiva, ficando caracterizado o potencial mutagênico dessas amostras nos motores testados, evidenciando a necessidade de estudos de regulamentação de limites de emissão e controle desses compostos.

As amostras de combustível diesel metropolitano analisadas indicaram algumas características em não-conformidade, o que afeta a emissão de poluentes.

Considerando que os níveis de emissão serão mais restritivos no futuro e as tecnologias dos motores terão que ser alteradas para atendê-los, o presente estudo constitui uma base de dados importante, recomendando-se a continuidade de pesquisas quanto à emissão de PAHs e Nitro-PAHs em motores diesel e a avaliação da necessidade de sua regulamentação. Nas emissões de dioxinas e furanos recomenda-se a pesquisa de combustível diesel de outras regiões metropolitanas suscetíveis à contaminação por cloro por exemplo, no transporte marítimo. Um inventário das emissões desses poluentes seria bastante útil para identificar a contribuição de cada fonte emissora no Brasil.

7 REFERÊNCIAS

1. Aakko P, Har4ju T, Niemi M, Kolehmainen LR. PAH content of diesel fuel and automotive emissions. **VTT Technical Research Centre of Finland**. Research Report VTT-R-1155-06 (2006).
2. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Motores alternativos de combustão interna de ignição por compressão (Diesel) ou ignição por centelha (Otto) de velocidade angular variável - Ensaio - Método de ensaio**. NBR 5484. São Paulo, 1985
3. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Veículos rodoviários automotores – Análise e determinação do gás de escapamento segundo os ciclos ETC, ESC e ELR**. Projeto 05:102.03-002. São Paulo, 2006
4. Abrantes R, Assunção JV de, Pesquero CR. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. **Atmospheric Environment** 38 (2004) 1631-1640
5. ANFAVEA - Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores. **Anuário Estatístico da Indústria Automotiva Brasileira 2005**. São Paulo, 2006.
6. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 12 de 22.3.2005 de 2005. Especificação de Óleo Diesel. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 3 de março de 2005.
7. Assunção J V, Pesquero R C. Dioxinas e Furanos: origens e riscos. **Revista de Saúde Pública**, Vol.33, Número 5, Outubro 1999, p.523-30. São Paulo:1999.
8. Assunção JV de. Poluição do ar. In: Castellano E, Chaudhry FH (eds.). **Desenvolvimento sustentado: Problemas e estratégias**. São Carlos: EESC-USP, 2000 pp. 139-168. (ISBN 85-85205-33-4)
9. Assunção, J. V. de et al. Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil. **Chemosphere**. 2005, v. 58, p. 1391-139.

10. ASTM - American Society of Testing and Materials. **Method D 4929** - Standard test methods for determination of organic chloride content in crude oil. 2004.
11. Ballschmiter K , Bucher H, Niemczyk R, Munder A , Swerev M. Automobile exhausts versus municipal waste incineration as sources of the polychloro-dibenzo-p-dioxins and furans found in the environment. **Chemosphere** 15 (7):901-915,1986
12. Bellin JS, Barnes DG. Interim procedures for estimating risks associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans. **Risk Assessment Forum**, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 1986
13. Bjørseth A, Becher, G. **PAH in Work Atmospheres: Occurrence and determination**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986
14. CARB - California Air Resources Board. **Emissions test of the Modesto Energy Project tires-to-energy facility**. State of California Air Resources Board (CARB) , Engineering Evaluation Branch, Monitoring and laboratory Division. Project # C – 87-072, 1991.
15. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Teste de Kado** - Ensaio de microssuspensão com *Salmonella typhimurium*. São Paulo, 43p. (Norma Técnica L5.241), 1991.
16. Chatterjee S, Conway R, Windawi H et al. **Performance and durability evaluation of continuously regenerating particulate filters on Diesel powered urban buses at NY City Transit**. Society of Automotive Engineers, Inc (2001)
17. Chatterjee S. **Retrofit emission control technologies for heavy duty Diesel engines – The state of art** . Johnson Matthey Catalysts. **BAQ 2004**.
18. Christensen A. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emissions from mobile sources, sampling and determination**. Doctoral Thesis. Department of Analytical Chemistry Stockholm University Sweden. 2003.

19. CityMayors Statistic. **The largest cities in the world by land area, population and density.** disponível em : <http://www.citymayors.com/statistics/largest-cities-population-125.html> (acessado em 02.07.2007).
20. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 03, de 28.6.90. Estabelece padrões para a qualidade do ar. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 20 ag. 1990.
21. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 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 República Federativa do Brasil**, Brasília, 17 de Junho de 1986.
22. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 315, de 29.10.02. Estabelece limites máximos de emissão de poluentes para os motores destinados a veículos pesados novos, nacionais e importados. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 29 out. 2002.
23. Demarini DM, Brooks LR, Warren SH, Kobayashi T, Gilmour MI, Singh P. **Bioassay-Directed Fractionation and Salmonella Mutagenicity of Automobile and Forklift Diesel Exhaust Particles.** Environment Health Perspectives, Vol 112, N8, July 2004.
24. Dempsey CR, Oppelt ET. Incineration of hazardous wastes: A critical review update. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Vol.43, 1993.
25. Diesel Net. **Exposure to Diesel exhaust.** Copyright © Ecopoint Inc. Revision 1999.05c. Disponível em: www.DieselNet.com. (acessado em 20.12.2006)
26. Dobbins R, Fletcher RA, Benner BA, Hoe FS. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in flames, in diesel fuel and in diesel emissions. **Combustion and Flame** 144 (2006) 773-781. Available at: www.sciencedirect.com (acessado em 19.07.2007).
27. Encyclopedia of Occupational Health and Safety. **Guide to chemicals - polyaromatic hydrocarbons** vol 4, 4th Edition. International Labour Office, 1998.

28. Gertler A W, Sagebiel J C, Dippel W A, Farina R J. Measurement of dioxin and furan emission factors from heavy-duty diesel vehicles. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Vol.48, p276-278, 1998
29. Geuke KJ, Gessner A, Quass U, Broker G, Hiester E. PCDD/F emissions from heavy duty vehicle diesel engines. **Chemosphere**, Vol.38, N^o12, pp.2791-2806, 1998.
30. Gratz LD, Bagley ST, Leddy DG, Johnson JH, Chiu C, Stommel P. Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. **Journal of Hazardous Materials** 37-46 (2000)
31. Gullett BK, Ryan J V. On-Road Emissions of PCDDs and PCDFs from heavy duty diesel vehicles. **Environ. Sci. Technol.** 2002. 36,3036-3040
32. Hagenmaier H, Dawidiwsky V, Weber U B, Hutzinger O, Schwind K.H, Thoma H, Essers U, Buhler B, Greiner R. Emissions of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion engines. Short Pares, Volume 2. Presented at: **Dioxins'90** - 10th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Bayreuth, Federal Republic of German; September 1990
33. Heywood J B. **Internal combustion engines fundamentals**. New York: McGraw-Hill, 1988
34. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Ministério do Planejamento. **IBGE, Cidades**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>> (Acessado em 15.12.2006)
35. John H J. Air pollution, the automobile and public health. In: Watson Y A, Bates R R, Kennedy D (eds). **Automotive emissions**. Washington: Health Effects Institute, 1988 pp 39-75. (ISBN 0-309-03726-3).
36. Jones K H. Diesel truck emissions, and unrecognized source of PCDD/PCDF exposure in the United States. **Society for Risk Analysis**, Vol.13, No 3, pp 245-251, 1993.
37. JORNAUTO. **Motores que atendem aos limites de emissões Conama P5**. Disponível em : <http://jornauto.com.br/145/vw8120.htm> (acessado em 02.07.07)

38. Kado NY, Langley, D & Eisenstadt, E.A. Simple modification of the Salmonella liquid incubation assay. **Mutat Res** 121 25-32, 1983.
39. Kristensson A, Johansson C, Westerholm R, Swietlicki E, Gidhagen L, Wideqvist U, Vesely V. Real-World traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. **Atmospheric Environment** No 38.pp.657-673(2004).
40. Larssen S, Brevik E M, Oehme M. Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by a tunnel experiment. In: Hutzinger, O; Fiedler, H. eds. **Dioxin'90**, EPRI Seminar, Bayreuth, Federal Republic of Germany: Eco-Inform Press, 1990.
41. LI H, Banner CD, Mason GG, Westerholm RN, Rafter JJ. Determination of polycyclic aromatic compounds and dioxin receptor ligands present in Diesel exhaust particulate extracts. **Atmospheric Environment** Vol. 30 No 20.pp.3537-3543(1996).
42. Liu L, M Keane, M Cui, M Ensell, W Miller, K Kashon, T Ong, W Wallace. **In vitro genotoxicity of gasoline and diesel engine vehicle exhaust particulate and semi-volatile organic compound material**. US Centers for Disease Control and Prevention - National Institute for Occupational Safety and Health. USA, 2005. Disponivel em:
http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2002/session5/2002_deer_wallace.pdf (Acessado: 14/12/2006)
43. Lubrizol - Ipiranga, Companhia de Combustíveis. **EGR (Exhaust gas re-circulation) update on the US field experience**. Sao Paulo, Brasil – 2004.
44. Mabilia R, Cecinato A, Sciano MCT, Palo V, Possanzini M. **Characterization of Polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in Diesel exhaust emissions**. Instituto Inquinamento Atmosferico, Italy, 2004.
45. Marklund S, Andersson R, Tysklind M, Rappe C, Egeback K E, Bjorkman E Grigoriadis V. Emissions of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fueled Cars. **Chemosphere**, Vol.20, No 5, pp.553-561, 1990.

46. Marklund S, Rappe C, Tysklind M, Egeback KE. Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run on leaded gasoline. **Chemosphere** 16(1): 29-36, 1987.
47. Maron, D.M. & Ames, B.N. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. **Mutat. Res.**, 113: 173-215, 1983.
48. Miyabara Y, Hashimoto S, Sagai M, Morita M. PCDDs and PCDFs in vehicle exhaust particles in Japan. **Chemosphere**, Vol.39, No. 1, pp.143-150, 1999.
49. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). **Polynuclear aromatic hydrocarbons in air**. A guide to the work related of disease, PHS. Publication No. 79-116, 1979. Available at: <http://www.cdc.gov/niosh/79-116.html>.
50. NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health **Manual of Analytical Methods**, 4th ed., Cincinnati, 1994. Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC. Method 5515, Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5515.pdf>
51. Nóbrega RP. **Estudo da presença de dioxinas e furanos no material particulado emitido por motores diesel**. Dissertação de mestrado apresentada a Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, 2002
52. Norbeck, JM; Truex, TJ; Smith, MR; et al. **Evaluation of factors that affect diesel exhaust toxicity**. Final report, prepared under Contract No. 94-312, for California Air Resources Board, by the Center for Environmental Research and Technology, College of Engineering, University of California, Riverside, CA. 1998
53. Oehme M, Larssen S, Brevik S L. Emissions factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by tunnel experiment. **Chemosphere**, Vol. 23, Nos. 12-13, pp.1699-1708, 1991.
54. Prefeitura do Município de São Paulo. **Deslocamento diário na cidade de São Paulo e na Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.9.prefeitura.sp.gov.br/spMovimento/dadosgerais/deslocdiario.php>> (acessado em 17.09.2006).

55. Sahah SD, Ogunyoku AT, Miller JW, Cocker A. On-Road emissions rates of PAH and n-alkanet compounds from heavy-duty Diesel vehicles. **Environ. Sci. Technol.** 2005, 39, 5276–5284.
56. Sato, M.I.Z.; Valent, G.U.; Coimbrão, C.A.; Coelho, M.C.L.S.; Sanchez, P.S.; Alonso, C.D.; Martins, M.T. 1995 Mutagenicity of airborne particulate organic material from urban and industrial areas of São Paulo, Brazil. **Mut. Res.** 335, 317-330.
57. Thompson T.S, Clement R.E, Thornton N Luty, J. Formation and emissions of PCDDs and PCDFs in the petroleum refining industry. **Chemosphere** 20(10-12):1525-1532, 1990
58. Tong, HY; Sweetman, JA; Karasek, FW; . Quantitative analysis of polycyclic aromatic compounds in Diesel exhaust particulate extracts by combined chromatographic techniques. **J Chromatogr** 312:183-202.1984.
59. UNEP - United Nations Environment Program. **Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases**. Edition 2. 1 December de 2005
60. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Dioxin Exposure Initiative**. Washington DC: USEPA June,2002 . Available at <<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/dei.cfm>> (accessed on 17.09.2002).
61. USEPA - United States Environmental Protection Agency . **Estimating exposure to dioxin-like compounds**. USEPA, June,1994 (EPA/600/6-88/005Ca) .
62. USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust**. Washington DC: USEPA May,2002.(EPA/600/8-90/057F).
63. 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. In: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. 2nd. Ed. Cincinnati, 1994. Available at

<<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/8290.pdf>> (accessed on 27.12.2004)

64. 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, September 1994 (revision zero). Available at <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/8290.pdf> (accessed on 27.12.2001)
65. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). In: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd. Ed. Cincinnati, 1999.
66. Wevers M, R De Fre, T. Rymen. Dioxins and dibenzofurans in tunnel air. Volume9(Sources of Exposure) of Extended Abstract. Presented at: **Dioxin'92**, 12th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds; Tampere, Finland; August 1992..
67. World Health Organization. **Polycyclic aromatic hydrocarbon**, EHC202 1998
68. Zelenka P, Kriegler W, Herzog PL, Cartellieri WP. Diesel particulate emissions. In: Johnson JH, Baines TM, Clerc JC (eds). **Ways toward the clean heavy-duty Diesel engine**. USA: SAE,1992 pp 3-15

ANEXOS

Anexo 1 Municípios, população, frota de veículos e relação habitante por veículo na Região Metropolitana de São Paulo

	Municípios RMSP	População	Automóvel	Caminhão	Caminhão trator	Caminhonete	Micro- ônibus	Motocicleta	Motoneta	Onibus	Trator rodas	Total Veículos	Habitantes/ Veículos
1	ARUJÁ	72694	14.597	1.665	266	921	152	1.940	448	246	16	20.251	3,6
2	BARUERI	208281	44.440	2.988	274	2.394	384	6.219	1.425	624	35	58.783	3,5
3	BIRITIBAMIRIM	28926	2.975	214	1	74	6	306	62	21	12	3.671	7,9
4	CAIEIRAS	91365	10.545	589	26	381	88	1.321	250	326	4	13.530	6,8
5	CAJAMAR	61427	7.975	665	168	315	70	1.216	221	69	2	10.701	5,7
6	CARAPICUIBA	382772	47.653	1.557	104	839	328	7.234	1.553	654	4	59.926	6,4
7	COTIA	175008	32.286	1.565	92	1.309	550	3.658	817	157	5	40.439	4,3
8	DIADEMA	389503	54.224	2.709	202	1.615	453	10.235	1.541	454	24	71.457	5,5
9	EMBU	240037	20.131	1.168	164	626	335	3.232	571	441	9	26.677	9,0
10	EMBUGUACU	69847	5.466	758	31	193	133	582	158	113	3	7.437	9,4
11	FERRAZ DE VASCONCELOS	171329	13.650	733	45	339	78	1.424	256	147	2	16.674	10,3
12	FRANCISCO MORATO	164971	7.692	327	8	130	87	1.460	222	103	0	10.029	16,4
13	FRANCO DA ROCHA	122273	11.223	425	11	233	104	1.990	294	114	8	14.402	8,5
14	GUARAREMA	24374	3.428	200	7	165	19	834	115	4	12	4.784	5,1
15	GUARULHOS	1251179	190.974	11864	1896	6498	2275	22.015	4046	2334	230	242.132	5,2
16	ITAPECERICA DA SERRA	152280	15.977	1.308	109	530	373	2.128	328	287	10	21.050	7,2
17	ITAPEVI	195551	20.112	938	119	452	100	3.368	735	81	6	25.911	7,5
18	ITAQUAQUECETUBA	340596	19.473	1.324	137	540	221	2.736	457	407	11	25.306	13,5
19	JANDIRA	110045	14.455	901	77	362	127	2.083	542	95	4	18.646	5,9
20	JUQUITIBA	30525	2.540	293	11	95	55	337	27	35	1	3.394	9,0
21	MAIRIPORÁ	72750	10.829	791	52	494	80	2.162	392	115	4	14.919	4,9
22	MAUÁ	413249	70.639	2.517	242	1.371	651	8.552	1.167	744	11	85.894	4,8
23	MOGL DAS CRUZES	365993	72.540	3.340	403	2.681	434	7.968	2.058	603	97	90.124	4,1
24	OSASCO	705450	132.562	5.400	575	3.882	1.078	16.592	3.826	1.708	22	165.645	4,3
25	PIRAPORA DO BOM JESUS	15176	1.484	152	3	48	11	334	79	13	0	2.124	7,1
26	POÁ	108017	13.754	576	89	456	87	1.391	308	37	11	16.709	6,5
27	RIBEIRAO PIRES	116677	21.101	941	109	620	225	1.613	270	249	18	25.146	4,6
28	RIO GRANDE DA SERRA	41596	4.167	191	33	85	36	549	88	20	2	5.171	8,0
29	SALESÓPOLIS	16235	2.596	2.596	18	114	25	645	53	39	1	6.087	2,7
30	SANTA ISABEL	47352	6.104	580	30	237	47	1.656	378	36	1	9.069	5,2
31	SANTANA DE PARNAÍBA	98050	19.681	1.115	119	1.215	144	2.233	565	68	9	25.149	3,9
32	SANTO ANDRÉ	669592	229.786	6.992	1.008	6.609	1.336	22.512	3.490	1.319	102	273.154	2,5
33	SÃO BERNARDO DO CAMPO	788560	231.881	8.771	3.967	7.617	1.426	21.927	4.447	1.956	143	282.135	2,8
34	SÃO CAETANO DO SUL	134295	71.705	2.344	452	2.934	377	4.605	928	383	34	83.762	1,6
35	SÃO LOURENÇO DA SERRA	15139	1.679	151	9	9	12	183	23	16	0	2.082	7,3
36	SÃO PAULO	10927985	3.484.052	118.576	12.778	127.695	26.383	319.304	49.213	33.912	1.549	4.173.462	2,6
37	SUZANO	272454	37.548	2.120	157	1.247	233	3.526	853	267	2	45.953	5,9
38	TABOÃO DA SERRA	221176	28.262	1.383	868	448	448	3.878	618	369	3	36.277	6,1
39	VARGEM GRANDE	43217	6.700	6.700	27	254	66	743	157	37	1	14.685	2,9
	Total	18800342	4.986.886	197.427	24.687	176.027	39.037	494.691	82.981	48.603	2.408	6.052.747	3,1

Fonte: IBGE, 2005

Anexo 2 Análise do combustível diesel coletado na RMSP

Laboratório: ISATEC-PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E ANÁLISES QUÍMICAS

Endereço: Av. Francisco Martins Bastos, 202. Município: Rio Grande, Estado: RGS

Resultados dos Ensaios: Fornecido pelo Laboratório ISATEC

Produto: Combustível Diesel

Local das Amostras: Postos de venda de combustível, localizados na RMSP

Amostra			A	B	C	D	E	F
Data de Coleta			22/04/05	25/04/05	17/05/05	17/05/05	18/05/05	18/05/05
Número do Ensaio			107012	107013	107014	107015	107016	107017
	Método	Especificação	Resultados dos ensaios					
Enxofre total (% em massa)	D 4294	0,0500 máx.	0,0298	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Ponto de fulgor (°C)	D93/02a	55,0 min	40,5	41	37	36	36	35
Viscosidade cinemática a 37,8 °C	D445	2,500 a 3,500	2,929	2,936	2,916	2,951	2,962	2,916
Índice de cetano calculado	D4737	48,0 a 54,0	43,3	43,3	44,2	44,3	43,8	43,4
Ponto de entupimento (°C)	N 2332	-5 max	0	0	-1	0	0	0
Densidade relativa de 20 a 24 °C	D1298	0,8350 a 0,8450	0,853	0,853	0,8488	0,8496	0,8514	0,8514
Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C)	D130	1 máx.	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Resíduos de carbono nos 10% finais da destilação (% em massa)	D 524	0,20 máx.	0,112	0,107	0,126	0,121	0,1	0,12
Água e sedimentos (% em volume)	D 1796	0,05 máx.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cor ASTM	D1500	3,0 máx.	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5
Aspecto	VIS000	Insp.Visual	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Destilação	D1298							
Ponto inicial (°C)			140,45	139,8	135	133,2	133,9	136,5
10% recuperados (°C)				172,4	166,2	169,4	168,8	168,2
50% recuperados (°C)		245,0 min	263,4	264,2	263,6	264,7	265,4	262,8
85% recuperados (°C)			348,5	349,1	349,1	348,8	350,7	348,6
90% recuperados (°C)		320,0 a 340,0	322,3	368,2	368,4	367,9	369,9	367,6

Anexo 3 Resultado da análise do combustível diesel utilizado nos testes

CERTIFICADO DE ENSAIO (fornecido pela Petrobrás)

ESPECIFICAÇÃO LOCAL

Produto: DIESEL

Código: 64R

Local de amostragem: TQ 28543137

Laboratório: REVAP/OT/DP

Data :

Endereço: Rod. Pres. Dutra km 143 Jd. Diamante

Fone: (012) 3928-6642 fax: (012) 3928-6408

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Enxofre total	D 4294	0,0500 max	0.0201	% massa
Ponto de fulgor	D 93	55,0 min	67.5	grau C
Viscosidade cinematica a 37,8 GC	D 445	2,500 a 3,500	3.027	cSt
Cinzas	D 482	0,010 max	0.001	% massa
Índice de cetano calculado	D 976	48,0 a 54,0	48.8	
Ponto de entupimento	N 2332	-5 max	-12	grau C
Densidade relatva a 20/4 GC	D 4052	0,8350 a 0,8450	0.8422	
Corrosdade ao cobre 3H 50 GC	D 130	1 max	1	
RCR nos 10% finais da destilação	D 524	0,20 max	0.08	% massa
Água e sedimentos	D 1796	0,05 max	0,000	% volume
Cor ASTM	D 1500	3,0 max	L 1,0	
Aspecto	VIS000	Insp. Visual	Limpido	
Insolúveis totais	D 5304	Anotar	0,0	mg/100 ml
Relação hidrogênio / carbono	N 1610	Anotar	6.6	% molar
50% recuperados	D 86	245,0 min	271,0	grau C
90% recuperados	D 86	320,0 a 340,0	332,0	grau C
Ponto final de ebulição	D 86	370,0 max	355.4	grau C

Notas: ASPECTO = LIMS / CARBONO AROMÁTICO % = 11,41

Anexo 4 Resultado das medições de emissões gasosas e material particulado (ciclo 13 pontos).

Motor	Teste N°	Amostra	CO	HC	NOx	MP
1	8317	A1HPA1	1	0,096	4,4473	0,13
2	8318	A1HPA1	0,713	0,082	5,1191	0,116
3	8328	A1HPA1	0,533	0,024	5,4171	0,077
4	8301	A2HPA	1,816	0,138	4,9564	0,081
5	8304	A2HPA	2,021	0,138	4,5976	0,096
6	8300	A2HPA	0,506	0,138	5,2877	0,072
7	8287	A3HPA	0,817	0,178	5,669	0,137
8	8289	A3HPA	2,155	0,202	4,8736	0,1
9	8284	A3HPA	2,057	0,183	4,6482	0,109
10	8296	A4HPA	1,932	0,149	4,8843	0,088
11	8291	A4HPA	1,839	0,156	4,4851	0,091
12	8293	A4HPA	1,922	0,142	4,9534	0,084
13	8336	A5HPA	1,983	0,156	5,0883	0,088
14	8291	A5HPA	1,839	0,156	4,4851	0,091
15	8239	A5HPA	0,091	0,091	4,5786	0,121
16	8211	A1DF	0,493	0,072	7,1302	0,1
17	8213	A1DF	0,729	0,089	4,9911	0,1
18	8211A	A1DF	0,795	0,084	4,9399	0,14
19	8243	A2DF	0,79	0,03	4,7456	0,09
20	8239	A2DF	0,764	0,091	4,5786	0,12
21	8240	A2DF	0,69	0,084	4,9671	0,12
22	8352	A3DF	0,57	0,031	5,108	0,09
23	8361	A3DF	2,001	0,162	4,6188	0,11
24	8335	A3DF	0,58	0,025	4,8995	0,08
25	8383	A4DF	0,72	0,021	4,8039	0,08
26	8380	A4DF	0,784	0,02	4,6285	0,1
27	8384	A4DF	0,699	0,018	4,8928	0,09
28	8362	A4DF	1,604	0,084	4,4682	0,09
29	8371	A4DF	0,859	0,018	4,583	0,12
30	8373	A4DF	0,849	0,018	4,4955	0,11
31	8420	A5DF	0,799	0,018	4,8037	0,1
32	8424	A5DF	1,058	0,057	5,2947	0,1
33	8425	A5DF	1,189	0,067	5,0903	0,11
34	8426	A5DF	0,573	0,025	5,183	0,08
35	8438	A5DF	0,985	0,031	4,8178	0,1
36	8431	A5DF	1,052	0,03	4,9339	0,11
37	8439	A5DF	1,3	0,08	5,0428	0,12
38	8430	A5DF	1,117	0,067	4,8974	0,13
39	8447	A5DF	1,868	0,121	4,9199	0,09
40	8440	A5DF	1,002	0,031	4,7811	0,1
Conama V			2,1	0,66	5	0,1

Anexo 5- Análise estatística do teste de mutagenicidade(Br3-4)

+++++ SALANAL: record 1 +++++

Test Sample Name: Material Particulado, motores diesel
 Source/Batch/Lot: Branco 3 e 4
 Solvent: DMSO
 Exp. Date: 24/11/06
 Exp. No.: 1904
 Technician: CMR
 Assay Type: Preincubation - Time [90 minutos] Temp [37°C]
 Strain: TA98

Metabolic activation: None

Dose (µg/plate)		counts					Mean	S.D.	Predicted Bernstein
0.00	21	30	24	28	30		26.60	3.97	26.78
0.36	31	24					27.50	4.95	27.22
1.10	31	38					34.50	4.95	28.13
2.13	23	31					27.00	5.66	29.40
4.26	27	30					28.50	2.12	32.01
9.50	29	42					35.50	9.19	38.45
19.00	62	82					72.00	14.14*	50.12
38.00	59	75					67.00	11.31**	73.47
4NQO	0.12µg	640p	640p						

Note: ** = significant at 1%; *significant at 5%

P-value for ANOVA test of dose response < .001

Bernstein P-value = 0.112.

The Bernstein model is a good fit.

Bernstein model used the first 8 doses

Estimate of the slope is = 1.228716 .

Standard error of the slope is = 0.170845 .

90% confidence limits for the slope are <0.921906, 1.535525>.

P-value for the test of the positive dose response

(slope at origin) is < .001

Note: Smaller P-value means more positive dose response

Anexo 5- Análise estatística do teste de mutagenicidade (Br3-4)

+++++ SALANAL: record 2 +++++

Test Sample Name: Material Particulado, motores diesel
 Source/Batch/Lot: Branco 3 e 4
 Solvent: DMSO
 Exp. Date: 24/11/06
 Exp. No.: 1904
 Technician: CMR
 Assay Type: Preincubation - Time [90 minutos] Temp [37°C]
 Strain: TA98+S9

Metabolic activation species..... R
 organ L
 inducer A
 S9 concentration ... 0.50

Dose (µg/plate)		counts				Mean	S.D.	Predicted Bernstein
0.00	33	29	25	24		27.75	4.11	26.55
0.36	33	21				27.00	8.49	26.95
1.10	28	27				27.50	0.71	27.79
2.13	24	30				27.00	4.24	28.95
4.26	34	29				31.50	3.54	31.36
9.50	39	35				37.00	2.83	37.27
19.00	51	43				47.00	5.66*	48.00
38.00	76	66				71.00	7.07**	69.45
2AA	0.62µg	1350p	1430p					

Note: ** = significant at 1%; *significant at 5%

P-value for ANOVA test of dose response is 0.001

Bernstein P-value = 0.986.

The Bernstein model is a good fit.

Bernstein model used the first 8 doses

Estimate of the slope is = 1.129009 .

Standard error of the slope is = 0.142445 .

90% confidence limits for the slope are <0.870825, 1.387193>.

P-value for the test of the positive dose response

(slope at origin) is < .001

Note: Smaller P-value means more positive dose response

Anexo 5 Análise estatística do teste de mutagenicidade(A3)

SALANAL: record 1

Test Sample Name: Material Particulado, motores diesel

Source/Batch/Lot: Amostra 3

Solvent: DMSO

Exp. Date: 24/11/06

Exp. No.: 1901

Technician: CMR

Assay Type: Preincubation - Time [90 minutos] Temp [37°C]

Strain: TA98

Metabolic activation: None

Dose (μ L/plate)		counts					Mean	S.D.	Predicted Bernstein
0.00	21	30	24	28	30		26.60	3.97	25.38
0.36	23	29					26.00	4.24	28.45
1.10	29	43					36.00	9.90	34.75
2.13	36	49					42.50	9.19	43.53
4.26	59	54					56.50	3.54**	61.67
9.50	115	113					114.00	1.41**	106.31
19.00	16	20					18.00	2.83	
38.00	12	8					10.00	2.83	
4NQO	0.12 μ g	640p	640p						

Note: ** = significant at 1%; *significant at 5%

P-value for ANOVA test of dose response < .001

Bernstein P-value = 0.858.

The Bernstein model is a good fit.

Bernstein model used the first 6 doses

Estimate of the slope is = 8.518828 .

Standard error of the slope is = 0.849093 .

90% confidence limits for the slope are <6.993997, 10.043659>.

P-value for the test of the positive dose response

(slope at origin) is < .001

Note: Smaller P-value means more positive dose response

Anexo 5 Análise estatística do teste de mutagenicidade (A3)

***** SALANAL: record 2 *****

Test Sample Name: Material Particulado, motores diesel
 Source/Batch/Lot: Amostra 3
 Solvent: DMSO
 Exp. Date: 24/11/06
 Exp. No.: 1901
 Technician: CMR
 Assay Type: Preincubation - Time [90 minutos] Temp [37°C]
 Strain: TA98+S9

Metabolic activation species..... R
 organ L
 inducer A
 S9 concentration ... 0.50

Dose (µL/plate)		counts				Mean	S.D.	Predicted Bernstein
0.00	33	29	25	24		27.75	4.11	25.52
0.36	26	27				26.50	0.71	27.43
1.10	35	35				35.00	0.00	31.35
2.13	32	27				29.50	3.54	36.82
4.26	47	48				47.50	0.71**	48.11
9.50	84	72				78.00	8.49**	75.91
19.00	140	122				131.00	12.73**	126.30
38.00	156	150				153.00	4.24**	
2AA	0.62µg	1350p	1430p					

Note: ** = significant at 1%; *significant at 5%

P-value for ANOVA test of dose response < .001

Bernstein P-value = 0.094.

The Bernstein model is a good fit.

Bernstein model used the first 7 doses

Estimate of the slope is = 5.304577 .

Standard error of the slope is = 0.299634 .

90% confidence limits for the slope are <4.761485, 5.847669>.

P-value for the test of the positive dose response

(slope at origin) is < .001

Note: Smaller P-value means more positive dose response