

HPA e Nitro-HPA em Ambiente Semifechado Impactado por Emissão da Combustão de Diesel/Biodiesel (B5)

Fabio Cal Sabino^a, Jurandir Pereira Pinto^a, Victor Pontes Piracelli^a, Ismael R. Amador^a, Leila D. Martins^b, Thorsten Hoffmann^d e Maria Cristina Solci^{a,c,*}

^aUniversidade Estadual de Londrina, Rod. Celso Garcia Cid, Km 380, 86051-990, Londrina-PR, Brazil

^bUniversidade Federal Tecnológica do Paraná – Av. dos Pioneiros, 3131, 86036-370, Londrina-PR, Brasil

^cINCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290, Salvador-BA, Brasil

^dUniversidade de Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Alemanha.

Article history: Received: 05 May 2015; revised: 30 June 2015; accepted: 03 July 2015. Available online: 20 September 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i3.737>

Abstract: In order to verify the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAH (NPAH) associated with the fine fraction of particulate matter (PM_{1.0} and PM_{2.5}) from the combustion of diesel/biodiesel mixture (B5), daily samples were carried out in the urban bus station of Londrina. A high performance liquid chromatography with mass spectrometry (LC-APCI-MS) was used for the determination of nitro-PAH and the PAHs were determined by high performance liquid chromatography equipped with fluorescence detector (LC-FLD). 9 PAHs and 1-nitropyrene were determined. The concentrations of the PAHs with 4 to 6 rings (fluoranthene, pyrene, crysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene and dibenzo(a,h)anthracene) were higher in comparison to the lighter PAHs (acenaphthene, fluorene and anthracene). The Σ PAH associated to the PM_{1.0} corresponded to 66% of the PM_{2.5} with concentrations that exceed the levels recommended by WHO. The diagnostic ratios (DR) of PAHs and NPAH were calculated and the results suggest diesel/biodiesel (B5) emissions. The use of biofuel in Brazil is encouraged and the monitoring of changes in emissions arising from combustion processes is important and necessary to follow the change of air quality and the impact on the environment.

Keywords: biodiesel emission; PAH; nitro-PAH; toxic pollutants

1. INTRODUÇÃO

Processos de combustão originam poluentes nas fases gasosa e particulada (MP) que causam impacto na qualidade do ar, na saúde humana e no clima [1]. Em centros urbanos, onde ocorrem principalmente elevadas emissões veiculares e em menor grau, das industriais, a qualidade do ar vem sendo degradada devido ao gradativo aumento de poluentes que são lançados diretamente ou formados secundariamente na atmosfera. A atmosfera é considerada como uma mistura complexa contendo várias classes de compostos químicos. As características físicas e a constituição química do MP são parâmetros importantes na determinação da potencial influência sobre o ambiente e saúde humana [2]. O MP pode ser classificado em relação ao tamanho das partículas como MP inalável (MP₁₀) com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μ m subdividido em fração grossa MP_{2,5-10} (diâmetro aerodinâmico

entre 2,5 e 10 μ m) e fração fina MP_{2,5} (diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μ m). Ainda podem ser reclassificados como ultrafinos (>0,001 e <0,1 μ m) e na moda de acumulação (>0,1 μ m e <2 μ m) [3].

A mistura diesel/biodiesel em diferentes proporções vem sendo utilizada no Brasil para promover a redução do impacto ambiental das emissões provenientes dos processos de combustão. Muitos estudos têm mostrado como o uso de biodiesel puro ou misturado pode reduzir o monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos e material particulado [4-6]. No entanto, os efeitos do biodiesel nessas emissões podem variar significativamente entre os veículos, na tecnologia de motores, na composição de combustível e condições de funcionamento do motor, entre outros [7,8]. O setor de transporte é considerado uma das maiores fontes de poluentes atmosféricos, porém as avaliações do impacto causado pelas emissões veiculares muitas vezes se restringem aos poluentes regulamentados.

*Corresponding author. E-mail: solci@uel.br

Entretanto, alguns compostos específicos não regulamentados pelas leis ambientais podem apresentar um significativo potencial tóxico.

Estudos epidemiológicos evidenciaram que há uma considerável correlação entre a exposição ao $MP_{2,5}$ e incidência ou mortalidade de doenças respiratórias incluindo o câncer de pulmão [9]. As partículas ultrafinas são geradas em grande quantidade pelos motores de combustão interna, movidos a diesel e suas misturas e apresentam toxicidade especial devido à capacidade em penetrar no sistema cardiovascular e outros órgãos [10-17]. Enquanto a toxicidade do $MP_{2,5}$ pode ser resultante da ação direta do tamanho da partícula, os efeitos toxicológicos podem ter sua origem na composição química presente no $MP_{2,5}$ como os HPA, nitro-HPA, metais e íons solúveis em água. Os HPA são de preocupação geral devido à sua onipresença no meio e os efeitos adversos à saúde. Sua exposição tem sido frequentemente associada ao aumento dos riscos de várias doenças cardiovasculares e respiratórias, incluindo o câncer no pulmão e problemas envolvendo o sistema neural [2,18-22]. Os HPA e nitro-HPA no $MP_{2,5}$ são principalmente oriundos dos processos de combustão incompletos. Os nitro-HPA são produtos derivados dos HPA, resultantes de reações com ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio (NO_x) e radical hidroxila (OH) para formar derivados nitratos ou oxigenados [23]. Dentre os nitro-HPA, o nitropireno encontra-se em uma faixa de concentração superior aos demais aromáticos nitrados e é considerado marcador dos demais nitro-HPA [24]. Nas emissões de biodiesel os nitro-HPA encontraram-se preferencialmente na fase particulada. Sua formação é facilitada devido à elevadas temperatura e com fornecimento de ar em excesso na câmara de combustão de motores a diesel [25]. Assim a presença do nitropireno no ambiente é um forte indício da formação dos demais nitro-HPA no meio.

Estações de ônibus são ambientes favoráveis para amostragens de contaminantes atmosféricos, pois permitem a obtenção do perfil das emissões primárias decorrentes da frota em circulação. Obtém-se assim, concentrações de poluentes em tempo real, de uma fonte única e em um ambiente semiconfinado. As emissões obtidas de medidas realizadas em estações de ônibus representam as emissões totais de um determinado número de veículos em condições reais de operação. Em Londrina, o terminal de ônibus urbano é um ambiente de pouca ventilação, com luz artificial onde os veículos param e circulam em baixa velocidade. Foram realizadas medidas neste ambiente

acompanhando as alterações nas misturas diesel/biodiesel (B0 e B3) estabelecidas por lei. Foram determinados compostos carbonílicos, HPA e íons majoritários em diferentes tamanhos no material particulado e na fase gasosa. Nestes estudos verificou-se o aumento da concentração de acetaldeído e diminuição dos HPA com a adição de 3% de biodiesel ao diesel [26, 27 e 28]. Como o acréscimo do biodiesel ao diesel vem sendo estimulado no Brasil e são poucos os estudos que visam avaliar o impacto na qualidade do ar, o objetivo deste estudo foi verificar a presença de HPA e nitro-HPA associados à fração fina do MP ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) proveniente da combustão de mistura diesel/biodiesel (B5). Devido à complexidade das amostras obtidas, especial atenção foi empregada no isolamento do nitro-HPA sendo utilizada técnica seletiva e sensível para sua detecção e quantificação por espectroscopia de massa acoplado à cromatografia a líquido (CLAE/EM), utilizando ionização química a pressão atmosférica e detector por aprisionamento de íons. Os HPA foram determinados utilizando a cromatografia a líquido com detecções por fluorescência e arranjo de fotodiodos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Descrição do local de amostragem

As amostragens foram realizadas no terminal central de ônibus urbano da cidade de Londrina ($23^{\circ}18'29,80''S$ e $51^{\circ}9'38,97''O$). O terminal é formado por dois pisos, sendo o piso superior aberto com livre circulação de ar e o piso inferior ambiente semifechado com pouca circulação de ar, onde foram realizadas as coletas. Por este local passam cerca de 52.000 pessoas nos dias úteis, 38.000 aos sábados e 27.000 aos domingos e feriados. A circulação diária dos ônibus no piso inferior é de 946 linhas com 85 veículos nos dias da semana, 702 linhas com 46 veículos aos sábados e aos domingos circulam 29 ônibus responsáveis por 540 linhas [29]. O tráfego é exclusivo de ônibus que utilizavam a mistura diesel/biodiesel (B5) e, não há presença de cantinas e lanchonetes. As amostragens foram realizadas no período de 27 de abril a 02 de maio de 2013, iniciando-se no sábado e com término na quinta-feira. Foram realizadas medições da temperatura e umidade local utilizando o *data logger* HOBO.

Características da amostragem

O material particulado (MP_{1,0} e MP_{2,5}) foi coletado em membranas de PTFE-Fluoropore (Millipore 47 mm de diâmetro e 0,5 µm de porosidade) condicionadas em ciclones (URG Corporation, USA) com diâmetros de corte para 1,0 e 2,5 µm. Cada ciclone foi conectado à bomba de diafragma (KNF-Neuberger, Alemanha) e através de válvulas de agulha foi mantida a vazão em 16,7 L min⁻¹ para o MP_{1,0} e 10 L min⁻¹ para o MP_{2,5} de acordo com o procedimento de operação do fabricante. As amostragens foram de 12 horas no período das 6 às 18 horas. A vazão foi verificada no início e término de cada dia de amostragem utilizando rotômetros de esfera (FISCHER & PORTER) calibrados. Os coletores foram posicionados a 1,80 m de altura. Antes das amostragens, as membranas foram condicionadas em sala especial em condições de umidade relativa e temperatura constantes. A temperatura foi mantida em 25 ± 0,5 °C e umidade relativa em 42 ± 2,5% por 24 horas. Após a coleta as membranas foram armazenadas em folhas de alumínio, colocadas em placas de Petri e mantidas sob refrigeração na temperatura de 4°C até o procedimento da extração.

Procedimento de extração dos HPA e nitro-HPA

A solução padrão contendo 16 HPA (SUPELCO MIX B 16 PAH, 100 a 2000 µg mL⁻¹) foi utilizada para identificação, quantificação e teste de recuperação dos analitos. A solução continha naftaleno (NAF), acenafteno (ACE), acenaftileno (ACF), antraceno (ANT), benzo(a)antraceno (BAA), benzo(a)pireno (BAP), benzo(a)fluoranteno (BBF), benzo(g,h,i)pirileno (BGP), benzo(k)fluorenateno (BKF), criseno (CRI), dibenzo(a,h)antraceno (DBA), fenantreno (FEN), fluoranteno (FLUT), fluoreno (FLU), indeno(1,2,3-cd)pireno (IND), pireno (PIR). Foi empregado o padrão certificado de 1-nitropireno (1-NPIR) (99% de pureza, SIGMA-ALDRICH, EUA). 1-NPIR, um dos mais abundantes nitro-HPA nas emissões do diesel foi selecionado como modelo representando os HPA nitrogenados.

O procedimento de extração foi realizado conforme descrição a seguir. Cada membrana contendo o material particulado foi fragmentada em finas tiras (~1 mm) utilizando uma tesoura de cerâmica para aumentar a superfície de contato. Os fragmentos foram acondicionados em frascos de vidro transparente com capacidade para 20 mL e adicionados 5 mL de diclorometano (J. T. BAKER,

grau HPLC). Os frascos foram fechados e submetidos a sonicação por 15 min. A fase líquida foi retirada com seringa de vidro e o extrato reservado em frasco apropriado. O processo de extração foi repetido por mais três vezes e os extratos obtidos foram combinados. O extrato foi filtrado através de membranas PTFE de 0,2 µm de porosidade e pré-concentrado utilizando um pequeno fluxo de nitrogênio grau 5.0 analítico. O concentrado orgânico foi então diluído com diclorometano para o volume final de 1,0 mL [30]. Os brancos de campo (membranas não expostas à coleta) foram submetidos ao mesmo procedimento de preparo e de extração e analisados juntamente com as amostras. Concentrações calculadas nos brancos de campo foram adequadamente subtraídas das concentrações obtidas nas amostras de campo. A porcentagem de recuperação da extração de cada HPA foi obtida pela adição em triplicata de volume conhecido de padrão diretamente nas membranas. Na sequência foram realizados os mesmos procedimentos de extração e determinação dos analitos. A taxa de recuperação para os HPA variou de 76 a 97% com média de 87% e para o 1-nitropireno de 65 a 70% com média de 67%.

Determinação cromatográfica

Os HPA foram determinados por cromatografia a líquido com detecção por fluorescência (DIONEX ULTIMATE 3000 (CLAE-DF) utilizando coluna analítica Metasil ODS (4,6 x 250 mm, 5µm), com fase móvel acetonitrila/água na programação gradiente (0 a 2 min; 60% ACN; 2 a 16 min 100% ACN; 16 a 45 min 35% ACN) na vazão de 1 mL min⁻¹. As injeções foram de 20 µL utilizando amostrador automático. A quantificação dos HPA foi realizada utilizando o método de calibração externa. A partir da mistura padrão contendo 16 HPA foram preparadas 5 distintas concentrações para obtenção das curvas analíticas (5 a 180 µg mL⁻¹). A determinação do 1-nitropireno foi realizada por cromatografia a líquido acoplada ao analisador de massas (AGILENT 1100 series) interfaciado com fonte de ionização à pressão atmosférica (APCI) e detecção por aprisionamento de íons. As condições cromatográficas estão apresentadas na Tabela 1. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos através da relação sinal-ruído (3:1). A Tabela 2 apresenta os valores médios obtidos para os 9 HPA e 1-nitropireno quantificados nas amostras, de acordo com Método TO 13-A USEPA [31].

Tabela 1. Condições cromatográficas para determinação do 1-nitropireno. Cromatógrafo a líquido AGILENT 1100.

| Parâmetros | Condições |
|-----------------------------|------------------------------|
| Composição final do extrato | ACN/ DMC (90:10) |
| Coluna cromatográfica | Atlantis T3 (2,1x150mm; 3µm) |
| Fase móvel | ACN/DMC |
| Volume de injeção | 20 µL |
| Vazão da fase móvel | 200 µL/min |
| Interface HPLC-MS | APCI |
| Ionização | Negativa |
| Gás secante | 250 °C/5 L min ⁻¹ |
| Pressão do nebulizador | 30 psi |
| Agulha Corona | +4000 nA |
| Modo de detecção | MRM (247) |

Tabela 2. Coeficiente de determinação (r^2) das curvas analíticas, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) médios e taxa de recuperação para os HPA e 1-nitropireno com emprego de técnicas cromatográficas (LC-DF e LC-EM).

| HPA e nitro-HPA | R ² | LD (ng mL ⁻¹) | LQ (ng mL ⁻¹) | TR ± CV (%) |
|-----------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| acenafteno | 0,999 | 0,32 | 0,97 | 87±9 |
| fluoreno | 0,997 | 0,20 | 0,61 | 87±6 |
| antraceno | 0,993 | 0,07 | 0,20 | 88±8 |
| fluoranteno | 0,996 | 0,21 | 0,63 | 79±7 |
| pireno | 0,998 | 0,23 | 0,71 | 97±5 |
| criseno | 0,999 | 0,02 | 0,06 | 92±4 |
| benzo(b)fluoranteno | 0,999 | 0,03 | 0,10 | 76±12 |
| benzo(k)fluoranteno | 0,997 | 0,02 | 0,05 | 84±6 |
| dibenzo(a,h)antraceno | 0,999 | 0,06 | 0,17 | 96±5 |
| 1-nitropireno | 0,993 | 0,52 | 1,57 | 67±3 |

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação dos padrões de fragmentação de 1-nitropireno

A modalidade *Multiple reaction Monitoring* (MRM) foi utilizada para quantificar o 1-nitropireno. Os sinais de intensidade nos espectros de massa foram comparados nos modos de ionização negativa e positiva (Figura 1). O íon de $m/z=247$ corresponde à captura de um elétron ($[M]^-$) do 1-NPIR e foi o de maior intensidade na ionização negativa.

Os principais íons da fragmentação do 1-NPIR na ionização negativa, porém em baixa intensidade, foram $m/z=217$ que corresponde à perda de 30 unidades de massa ($[M-30]$) e os fragmentos $m/z=231$ e $m/z=262$. O íon de $m/z=231$ ($[M-16]^-$) é formado pela perda de um átomo de oxigênio e o de $m/z=262$ ($[M-H+16]^-$) é devido ao mecanismo de oxidação e perda de próton [30]. Já na ionização positiva, foram observados outros íons da fragmentação do 1-NPIR porém com intensidade de sinal muito baixa. Sendo assim, considerando a melhor resposta foi utilizado somente o modo de ionização negativo ($m/z=247$).

Concentração dos HPA e 1-NPIR

As médias da temperatura e umidade relativa do ar no interior do terminal urbano foram de $29\pm 0,5$ (°C) e $57\pm 2,5$ (%), respectivamente. Devido à baixa variabilidade nas medidas, estes dados não foram analisados como variáveis na concentração das espécies medidas. Na tabela 3 são apresentados os valores de concentração dos 9 HPA e 1-NPIR quantificados nas frações $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ durante campanha realizada no interior do terminal urbano de ônibus cujos veículos circulavam com mistura diesel/biodiesel (B5). As concentrações diárias dos HPA na fração $< MP_{1,0}$ variaram de 80 pg m^{-3} de 1-NPIR a $50,3 \text{ ng m}^{-3}$ de ANT. Na fração $MP_{2,5}$ foram observados valores de $0,34$ de BKF a $83,6 \text{ ng m}^{-3}$ de ANT. A tendência geral das concentrações dos HPA seguiu a seguinte ordem para $MP_{1,0}$: ANT > FLUT > FLU > BKF > CRI > DBA > PIR > BBF > ACE > 1-NPIR. Para fração $MP_{2,5}$ obteve-se: FLUT > ANT > FLU > BKF > DBA > CRI > PIR > BBF > ACE > 1-NPIR.

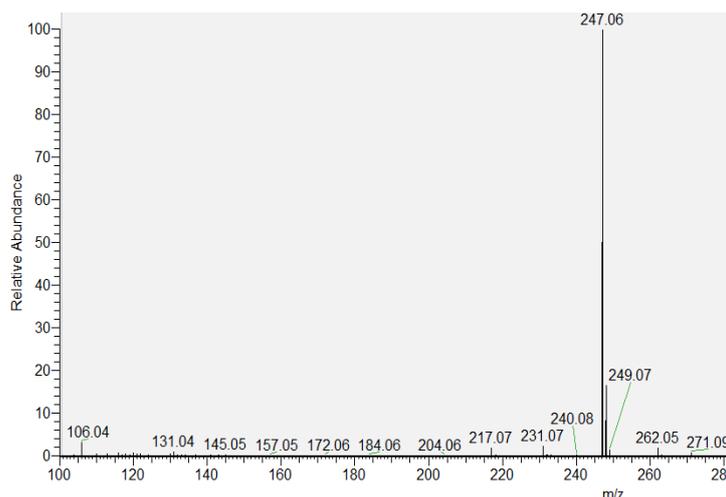


Figura 1. Espectros de massa do padrão 1-NPIR na ionização negativa.

Tabela 3. Concentração de HPA e 1-NPIR (ng m^{-3}) nas frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ no interior do terminal de ônibus urbano de Londrina (2013).

| | MP _{1,0} | | | | | | | | | |
|-------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| | ACE | FLU | ANT | FLUT | PIR | CRI | BBF | BKF | DBA | 1-NPIR |
| 27/04 | 1,32 | 17,8 | 37,9 | 28,9 | <LQ | <LQ | 4,69 | 10,6 | 0,78 | 0,36 |
| 28/04 | <LQ | 16,2 | 30,4 | 26,2 | <LQ | 6,23 | 3,83 | 11,8 | 1,07 | 1,22 |
| 29/04 | <LQ | 12,5 | 50,3 | 48,7 | 10,8 | 10,1 | 5,13 | 7,51 | 6,12 | <LQ |
| 01/05 | 3,28 | 10,9 | 20,1 | 12,3 | 3,82 | 8,17 | 2,59 | 18,9 | 9,90 | 0,20 |
| 02/05 | 1,30 | 16,6 | 44,5 | 38,5 | 8,28 | 10,9 | 5,20 | 18,9 | 5,31 | 0,08 |
| | MP _{2,5} | | | | | | | | | |
| 27/04 | 1,57 | 39,4 | 44,2 | 32,6 | <LQ | 3,46 | 2,10 | 7,47 | 2,81 | <LQ |
| 28/04 | 8,93 | 44,2 | 43,8 | 71,3 | 19,7 | 16,6 | 9,08 | 55,9 | 36,3 | 1,08 |
| 29/04 | <LQ | 12,3 | <LQ | 1,20 |
| 01/05 | 2,09 | 24,2 | 83,6 | 100 | 28,5 | 28,7 | 15,1 | 50,5 | 36,5 | 0,70 |
| 02/05 | 1,35 | 13,9 | 26,5 | 19,8 | <LQ | 3,25 | 0,34 | 4,03 | 0,68 | 0,95 |

ACE= acenafteno; FLU= fluoreno; ANT=antraceno; FLUT= fluoranteno; PIR=pireno; CRI=criseno; BBF= benzo(b)fluoranteno; BKF= benzo(k)fluoranteno; DBA= dibenzo(ah)antraceno; 1-NPIR= 1-nitropireno. <LQ= abaixo do limite de quantificação.

Tabela 4. Intervalos de concentração e médias (ng m^{-3}) dos HPA e 1-nitropireno nas frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ coletadas em terminal de ônibus operando com mistura diesel/biodiesel (B5).

| HPA | MP _{1,0} | Média±sd | MP _{2,5} | Média±sd |
|--------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| ACE | 1,3 - 3,28 | 1,1±0,9 | 1,3 - 8,9 | 2,7±2,4 |
| FLU | 10,9 - 17,8 | 14,8±2,4 | 12,3 - 44,2 | 26,8±12,0 |
| ANT | 20,1 - 50,3 | 36,6±9,1 | 26,5 - 83,6 | 39,5±21,0 |
| FLUT | 12,3 - 48,7 | 30,9±10,1 | 19,8 - 100 | 44,7±32,7 |
| PIR | 3,82 - 10,8 | 4,5±3,9 | 19,6 - 28,5 | 9,6±11,5 |
| CRI | 6,23 - 10,9 | 7,0±3,1 | 3,25 - 28,7 | 10,3±9,7 |
| BBF | 2,59 - 5,2 | 4,2±0,8 | 0,4 - 15,1 | 5,3±5,4 |
| BKF | 7,51 - 18,9 | 13,5±4,2 | 4,0 - 55,9 | 23,5±23,6 |
| DBA | 0,78 - 9,90 | 4,6±2,9 | 0,7 - 36,5 | 15,2±16,9 |
| 1-NPIR | 0,08 - 1,22 | 0,59±0,40 | 0,7 - 1,2 | 0,98±0,16 |

sd= desvio padrão

A soma das concentrações dos HPA de massa molar de 4 a 6 anéis (FLUT, PIR, CRI, BBF, BKF e DBA) apresentou a concentração média ($22,7 \text{ ng m}^{-3}$) no $\text{MP}_{2,5}$ sendo esta superior em comparação com o $\text{MP}_{1,0}$ ($10,9 \text{ ng m}^{-3}$). Os HPA mais leves, de 2 e 3

anéis (ACE, FLU, ANT), apresentaram semelhante resultado sendo obtida a média de 23 ng m^{-3} para $\text{MP}_{2,5}$ e $17,6 \text{ ng m}^{-3}$ para $\text{MP}_{1,0}$. A somatória dos HPA nas distintas frações analisadas mostrou que a concentração de HPA associado ao $\text{MP}_{2,5}$ foi superior

ao MP_{1,0} com valores de 178 ng m⁻³ e 118 ng m⁻³, respectivamente.

Razões de diagnóstico (RD)

Razões de diagnóstico (RD) são obtidas para definidos pares de compostos e são utilizadas como marcadores de diferentes fontes de HPA principalmente para facilitar a distinção entre fontes pirogênicas e petrogênicas. Os HPA de massas molares similares são comumente escolhidos como indicadores porque são mínimas as diferenças em volatilidade, solubilidade em água e adsorção no MP. É recomendado que os cálculos das RD para HPA devam ser efetuados quando a fonte é pontual e conhecida e as amostragens devem ser realizadas próximas à fonte [32]. No caso do terminal de ônibus, a fonte no interior do local é exclusiva, sendo a emissão da combustão da mistura diesel/biodiesel. Desta forma, calculando-se a razão de diagnóstico da $\sum\text{HPA-MP}_{2,5}/\sum\text{HPA-MP}_{1,0}$ obteve-se o valor de 1,5 que pode ser indicado como assinatura para emissões da mistura diesel/biodiesel B5. Na razão $\sum\text{COMB}/\sum\text{HPA}$ que compreende a somatória dos HPA oriundos de processos de combustão (FLUT, PIR, CRI, BBF, BKF, DBA) em relação à soma total dos HPA não nitrados foram obtidos valores de 0,55 para o MP_{1,0} e 0,61 para o MP_{2,5}. As razões de diagnóstico FLU/FLU+PIR calculadas para as frações MP_{1,0} e MP_{2,5} foram 0,76 e 0,73, respectivamente. Para FLUT/FLUT+PIR os valores obtidos foram 0,87 associado ao MP_{1,0} e 0,82 ao MP_{2,5}. Estes valores mostram que razões de diagnóstico não alteram com o tamanho do material particulado. Alguns estudos mostraram resultados semelhantes, no entanto foram estudos realizados em áreas abertas impactadas com emissões de várias fontes.

A contribuição da exaustão do diesel na emissão do MP urbano atmosférico também pode ser estimada através da razão de diagnóstico (1-NPIR)/[PIR] [33]. Na fração MP_{1,0} a RD média de (1-NPIR)/[PIR] foi de 0,13 e para a fração fina MP_{2,5} a RD média foi de 0,01. O valor de RD obtido para [1-NPIR]/[PIR] associado ao MP_{1,0} no interior do terminal de ônibus foi muito inferior ao determinado por Garcia e colaboradores (RD = 0,882) em ambiente aberto [33]. Segundo os autores, o tamanho das partículas tem grande influência na concentração dos NHPA. O material particulado ultrafino é mais representativo da emissão original oriunda da combustão incompleta e é mais indicativo das emissões veiculares comparado ao MP_{2,5}. Em se

tratando de emissões de diesel, as partículas associadas a estas emissões são muito pequenas (inferiores a 1,0 μm) e com elevada área superficial onde os contaminantes orgânicos presentes na exaustão de motores a diesel podem ser adsorvidos.

As características locais do ambiente impactado pelo tráfego de ônibus são diferentes quando comparadas com as emissões decorrentes da combustão de veículos circulando em maior velocidade e ainda em combinação com outras fontes de emissão. No terminal urbano, os ônibus circulam em menor velocidade e mantem-se em funcionamento durante o acesso dos usuários. As amostras coletadas no interior do terminal representam as emissões primárias de um único tipo de fonte móvel, isto é, motores utilizando a mistura diesel/biodiesel na proporção B5. Devido às características locais, a probabilidade da ocorrência de reações fotoquímicas é baixa. Em relação ao HPA associado ao material particulado fino, sua origem pode ser atribuída, além da combustão do B5, à evaporação de combustível não queimado e ainda de óleo lubrificante. Particularmente, o pireno associado ao material particulado fino pode ter sido convertido ao nitropireno como resultado da reação de nitração eletrofílica [34].

A presença de HPA e nitropireno no ar ambiente do terminal de ônibus urbano de Londrina expõe as pessoas à riscos. O nitropireno é classificado como provável carcinogênico para humanos (classe 2A) [35] e sua presença é também indicativo de outros HPA nitrogenados. Neste ambiente, a concentração dos HPA decorrente da combustão da mistura diesel/biodiesel (B5) é elevada observando os valores recomendados pela OMS. Considerando a importância dos HPA e seus derivados e os riscos à saúde associados à sua exposição, as emissões decorrentes do uso do diesel com a adição crescente do biodiesel devem ser investigadas.

4. CONCLUSÃO

Amostras de material particulado fino (MP_{1,0} e MP_{2,5}) foram obtidas no interior do terminal de ônibus urbano em Londrina nas quais foram determinados 9 HPA e 1-nitropireno. As concentrações dos HPA de 4 a 6 anéis (FLUT, PIR, CRI, BBF, BKF e DBA) foram mais elevadas em comparação aos HPA mais leves (ACE, FLU e ANT). Individualmente FLU e ANT apresentaram as maiores concentrações. A $\sum\text{HPA}$ associado ao MP_{1,0} correspondeu a 66% do MP_{2,5} com

concentrações que excedem ao recomendado pela OMS. As razões de diagnóstico para pares de HPA e NHPA foram calculadas e seus valores são indicativos das emissões das misturas diesel/biodiesel (B5). O uso de bicombustíveis no território brasileiro é estimulado e o acompanhamento das alterações nas emissões decorrentes dos processos de combustão é importante e necessário para inferir sobre a alteração da qualidade do ar e o impacto sobre o ambiente.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo CNPq/INCT de Energia e Ambiente, CAPES e Fundação Araucária. Os autores agradecem à Companhia Municipal de Trânsito de Londrina (CMTU). Especial agradecimento pela bolsa de estudos concedida a Fabio C. Sabino (CNPq – Ciência sem Fronteiras) para estágio na Universidade de Mainz, Alemanha.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Gurjar, B. R.; Jain, A.; Sharma, A.; Agarwal, A.; Gupta, P.; Nagpure, A.S.; Lelieveld, J. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 4606. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Zhang, Z. H.; Balasubramanian, R. *J. Hazard. Materials* **2014**, *264*, 395. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Pinto, P. J.; Martins, L. D.; Sabino, F.C.; Amador, I. R.; Solci, M. C. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2014**, *6* (2), 75. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Karavalakis G.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 1745. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Durbin, T. D.; Cocker III, D. R.; Sawant, A. A.; Johnson, K.; Miller, J. W.; Holden, B. B.; Helgeson, N. L.; Jack, J. A. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 6199. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Nabi, N. Md.; Hustad, J. E. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2868. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Luján, M.; Bermudez, V.; Tormos, B.; Pla, B. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 948. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Disponível em: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/11111/155/1/7030%20-%20EUR%2022745%20-%20Biodiesel_Eur_report_200407.pdf. Acessado em janeiro de 2013.
- [9] Imler, L. C. V.; Davis, A.; Luben, J. T. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2011**, *8*, 1865. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Massey, D. D.; Kulshrestha, A.; Taneja A. *Atmos. Environ.* **2013**, *67*, 278. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Hu, T.; Cao, J.; Shen, Z.; Wang, G.; Lee, S.; Ho, K. *Aerosol Air Quality Res.* **2012**, *12*, 951. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Jinhui, X.; Lee F.S. C. *Chemosphere* **2001**, *42*, 245. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Nabi, N. M.; Hustad, J. E. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2868. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Karavalakis, G.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Atmospheric Environ.* **2009**, *43*, 1745. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Donaldson, K.; Stone, V.; Clouter, A.; Renwick, L.; MacNee, W.; *Occupation Environ. Medicine* **2001**, *58*, 211. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Miriam, E. G. N.; Annike, I. T.; Evren, K.; A. John, F. B.; Paul, H. B. F.; Daan, L. A. C L.; Constantinos, S.; Per, E. S.; Henri, M. S.; Patrick, W. F. H.; Mark, R. M.; Flemming, R. C. *Inalation Toxicology* **2010**, *14*, 1162. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Guarieiro, L. L. N. Vasconcellos, P.C.; Solci, M. C. *Revista Virtual Química* **2011**, *5*, 434. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Ren, A. G.; Qiu, X. H.; Jin, L.; Ma, J.; Li, Z. W.; Zhang, L. *Environ. Health Perspectives* **2013**, *121*, 751. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Brook R. D.; Rajagopalan, S.; Pope, C. A.; Brook, J. R.; Bhatnagar A.; Diez-Roux, A. V. *Circulation* **2010**, *121*, 2331. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Prueitt, L. R.; Julie E. Goodman, J. E. *Environ. Health Perspectives* **2009**, *119*, 158. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Katsouyanni, K.; Samet, J. M., Anderson, H. R.; Atkinson, R.; Le Tertre, A.; Medina, S. *Epidemiology* **2009**, *142*, 5. [\[CrossRef\]](#)
- [22] Krewski, D.; Burnett, R. T.; Goldberg, M. S.; Hoover, K.; Siemiatycki J.; Jerrett, M. *J. Toxicol. Environ. Health* **2003**, *66*, 1507. [\[CrossRef\]](#)
- [23] Albinet, A.; Leoz-Garziandia, E.; Budzinski, H.; Villenave, E. *Sci. Total Environ.* **2007**, *384*, 280. [\[CrossRef\]](#)
- [24] Bamford, H. A.; Baker, J. E. *Atmospheric Environ.* **2003**, *3*, 2077. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Schuetzle, D.; Perez, J. M. *J. Air Pollut. Control Ass.* **1983**, *33*, 751. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Martins, D.; Silva, J. C. R.; Solci, M. C.; Pinto, J. P.; Souza, D. Z.; Vasconcellos, P. C.; Guarieiro, A. L. N.; Guarieiro, L. N.; Sousa, E. T.; Andrade, J. B. *Environ. Monit. Assessment* **2012**, *184*, 2663. [\[CrossRef\]](#)
- [27] Pinto, J. P.; Martins, L. D.; Da Silva Júnior, C. R.; Sabino, F. C.; Amador, I. R.; Solci, M. C. *Atmos. Pollut. Research* **2014**, *5*, 404. [\[CrossRef\]](#)
- [28] Tavares, J. M.; Pinto, J. P.; Souza, A. L.; Scarmínio, I. S.; Solci, M. C. *Atmospheric Environ.* **2004**, *38*, 5039. [\[CrossRef\]](#)
- [29] Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização de Londrina (CMTU). Prefeitura de Londrina. <http://www2.londrina.pr.gov.br/cmtu>. Acesso: 05/2013.
- [30] Barreto, R. P.; Albuquerque, F. C.; Annibal D. P. N. *J. Chromatogr.* **2007**, *1163*, 219. [\[CrossRef\]](#)
- [31] US-EPA – United States Environmental Protection Agency. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. 1996. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>. Acessado em março 2012.
- [32] Tobiszewski, M.; Namieśnik, N. *J. Environ. Pollution.*

- 2012, 162, 110 [\[CrossRef\]](#)
- [33] García-Berriós, Z.I.; Arce R. *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 3652. [\[CrossRef\]](#)
- [34] Zielinska, B.; Samy, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 386, 883. [\[CrossRef\]](#)
- [35] IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol.33. 1984. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol1-42/mono33.pdf>. Acessado em outubro 2013.