

DETECÇÃO DE GASES POLUENTES UTILIZANDO TÉCNICAS  
FOTOTÉRMICAS: EMISSÕES PROVENIENTES DE TRANSPORTE  
URBANO EM CAMPOS DOS GOYTACAZES

**CARLA GOMES TEODORO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
SETEMBRO DE 2008

DETECÇÃO DE GASES POLUENTES UTILIZANDO TÉCNICAS  
FOTOTÉRMICAS: EMISSÕES PROVENIENTES DE TRANSPORTE  
URBANO EM CAMPOS DOS GOYTACAZES

**CARLA GOMES TEODORO**

“Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para a obtenção  
de título de Mestre em Ciências Naturais”.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel

Co-orientador: Prof. Dr. Delson Ubiratan da Silva Schramm

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

SETEMBRO DE 2008

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

01/2009

Teodoro, Carla Gomes

Detecção de gases poluentes utilizando técnicas fototérmicas: emissões provenientes de transporte urbano em Campos dos Goytacazes / Carla Teodoro Gomes. – Campos dos Goytacazes, 2008.

x, 115f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: Marcelo Silva Sthel.

Co-orientador: Delson Ubiratan da Silva Schramm

Área de concentração: Química e física do meio ambiente.

Bibliografia: f. 66-71

1. Gases 2. Poluição atmosférica 3. Espectroscopia fotoacústica

DETECÇÃO DE GASES POLUENTES UTILIZANDO TÉCNICAS  
FOTOTÉRMICAS: EMISSÕES PROVENIENTES DE TRANSPORTE  
URBANO EM CAMPOS DOS GOYTACAZES

**CARLA GOMES TEODORO**

“Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para a obtenção  
de título de Mestre em Ciências Naturais”.

Aprovada em 03 de setembro de 2008.

**Comissão Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elza Maria Senra Oliveira – CEFET/CAMPOS

---

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva -UENF

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Priscila Pessanha de Castro -UENF

---

Prof. Dr. Delson Ubiratan da Silva Schramm – UENF (co-orientador)

---

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel – UENF (Orientador)

À minha mãe Maria de Lourdes e meu pai Amintas

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. Sem Ele nada seria possível.

Agradeço algumas pessoas especiais, que diretamente ou indiretamente, são essenciais para a elaboração deste trabalho e principalmente pelo apoio nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Marcelo Sthel, a quem tenho uma grande admiração, pela excelente orientação, pelas palavras otimistas e pelos ensinamentos compartilhados.

Ao meu co-orientador Prof. Delson pelos ensinamentos e a valiosa colaboração.

Aos meus pais Amintas e Maria de Lourdes por sempre me incentivarem a estudar, pelo amor sempre demonstrado e por nunca medir esforços para nos oferecer a melhor formação, buscando sempre um futuro melhor para todas as filhas, através da educação.

As minhas irmãs Kelly, Ana Paula e Tatiane pelo apoio. É o amor que nos une, que permite vencer, e saber que, mesmo nem sempre presentes pessoalmente nas conquistas, estamos torcendo uma pela outra.

Aos meus primos Maycow Lucas e Ramon, que durante esses anos passaram a ser irmãos de coração.

Ao meu sobrinho Igor, “Amor da minha vida”, e aos meus afilhados Marcos Junior e Davi, por me motivar a lutar por um mundo melhor.

Ao Nélio, pelo amor, carinho, amizade e companheirismo durante todos esses anos, por perdoar, aceitar e compreender minha ausência.

A todos meus familiares e em especial minha querida avó Izabel.

As minhas amigas: Talita, Eliana, Sâmylla, Clícia, Lorena, Anália, Georgina e Rudymilla. Agradeço em muito especial a minha amiga Silvânia, que esteve ao meu lado dividindo as alegrias e tristezas que a vida nos proporciona.

A minha amiga Ivânia por sempre estar presente em minha vida, contagiando a todos com o carisma.

Aos meus eternos amigos (Físicos da turma Heisenberg): Priscilia, Adriana, Ellen, Maria Carla, Cosme, Eny, Ledilson, Márlon e Sabrina. E em especial aos amigos e companheiros de caminhada Edmar e Karla Cynthia.

Aos amigos de Laboratório Talita, Chico, Sávio, Lucio, Milton, Wily, Milena Gustavo, Luíza, Aline e Ana Paula, pelo convívio agradável e em especial ao Guilherme, Juliana e Mila pela ajuda nas pesquisas e pela amizade que torna a equipe de trabalho unida. Ah, ao Guilherme também pelo desenho da montagem experimental e a Juliana pelas caronas, principalmente para coletar as amostras.

Aos professores do LCFIS pela atenção, dedicação e em especial ao Prof. Marcelo Gomes e a Prof<sup>a</sup>. Maria Priscilla por estarem sempre presentes durante minha formação.

A Prof<sup>a</sup>. Elza Senra por aceitar participar da banca de defesa e contribuir para este trabalho.

Aos funcionários do LCFIS: Izabel, Israel, Rosane, Sérgio e em especial ao Técnico Luiz Antônio pela sempre colaboração e disponibilidade.

Agradeço aos proprietários e funcionários das empresas de ônibus da cidade de Campos, que permitiram a coleta das amostras gasosas, colaborando para esta dissertação.

Um sonho...

Uma conquista...

Uma vitória...

Faça Valer!



# SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	iv
Lista de Tabelas .....	vii
Resumo .....	ix
Abstract .....	x
Capítulo 1 .....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Objetivo .....	12
Capítulo 2 .....	13
2.1 Aspectos históricos sobre os problemas ambientais: poluição atmosférica .....	13
2.2 Algumas fontes de emissão de gases poluentes .....	14
2.2.1 A combustão de combustíveis .....	16
2.3 Impacto dos principais gases poluentes .....	17
2.3.1 Efeitos de gases poluentes ao meio ambiente e à saúde .....	17
2.3.2 Efeito Estufa .....	18
2.3.3 Ozônio Troposférico: smog fotoquímico .....	20
Capítulo 3 .....	22
3.1 Fenômeno Fotoacústico .....	22
3.2 Considerações Teóricas da Espectroscopia Fotoacústica .....	24
Capítulo 4 .....	28

4.1	Arranjo experimental .....	28
4.1.1	A espectroscopia fotoacústica .....	28
4.1.2	URAS (Analisador Infravermelho) .....	32
4.1.3	Sistema Coletor de amostra .....	33
Capítulo 5 .....		35
5.1	Calibração .....	35
5.1.1	Coeficiente de Absorção Óptica .....	35
5.1.2	Frequência de ressonância .....	36
5.1.3	Linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser .....	38
5.1.4	Cascata de diluição e limite de detecção da célula Fotoacústica .....	39
5.2	Resultados experimentais .....	43
5.2.1	Considerações iniciais .....	43
5.2.2	Coleta das amostras .....	44
5.2.3	Análise das amostras coletadas .....	45
5.2.4	Repetição das análises .....	55
5.2.5	Relação do sinal de fundo das análises com a calibração: espectroscopia fotoacústica .....	56
5.2.6	Análises das amostras para o CH <sub>4</sub> e NH <sub>3</sub> .....	57
5.3	Discussão dos resultados .....	58
5.3.1	Concentração de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	58

5.3.2	Concentração de CO .....	59
5.3.3	Concentração de NO .....	60
5.3.4	Concentração de CO <sub>2</sub> .....	61
.....		
Capítulo 6	.....	63
6.1	Conclusões .....	63
6.2	Perspectivas Futuras .....	65
Referências Bibliográficas	.....	66
Apêndices	.....	72
Anexos	.....	74
Anexo 1	Resoluções do Conama	74
	Anexo A CONAMA/N.º 03, de 28 de junho de 1990 .....	74
	Anexo B CONAMA Nº 18, de 6 de maio de 1986 .....	83
	Anexo C CONAMA/N.º 10, de 14 de setembro de 1989 .....	104
Anexo 2	LEI Nº 8.723, de 28 de outubro de 1993 .....	110

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Composição da camada atmosférica .....	1
Figura 2 – Componente do Forçamento Radiativo .....	5
Figura 3 – Crescimento do número de Ônibus e Microônibus da cidade de Campos dos Goytacazes entre 2001 e 2007 .....	9
Figura 4 – Aparato utilizado por Bell na descoberta do efeito fotoacústico ..	23
Figura 5 – Esquema ilustrativo para a geração da onda acústica gerada pela absorção de radiação modulada .....	25
Figura 6 – Arranjo Experimental .....	28
Figura 7 – Figura e fotos da célula fotoacústica ressonante.....	30
Figura 8 – Foto do arranjo experimental (laser de CO <sub>2</sub> e a célula fotoacústica) .....	31
Figura 9 – Esquema de detecção do URAS .....	32
Figura 10 – Foto do Analisador Infravermelho – URAS .....	33
Figura 11 – (a) foto do coletor de gases (AVOCS) e (b) foto do recipiente metálico (Canister) .....	34
Figura 12 – Medidas de coeficiente de absorção óptico do etileno na banda 10P e 10R do laser de CO <sub>2</sub> para a célula fotoacústica .....	36
Figura 13 – Curva de freqüência de ressonância da célula fotoacústica .....	37
Figura 14 – Freqüência de ressonância da célula fotoacústica para várias concentrações do gás etileno .....	38
Figura 15 – Linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser .....	39

Figura 16 – Cascata de diluição do etileno .....	40
Figura 17 – Linearidade do sinal fotoacústico com a concentração do gás etileno .....	41
Figura 18 – Limite de detecção fotoacústico experimental .....	42
Figura 19 – Média dos sinais fotoacústicos para a cascata de limite de detecção .....	43
Figura 20 – Fotos do Canister e Procedimento de Coleta .....	44
Figura 21 – Gráfico com a comparação das concentrações de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração..	46
Figura 22 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração .....	46
Figura 23 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração .....	47
Figura 24 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO <sub>2</sub> quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração .....	47
Figura 25 – Gráfico com a comparação das concentrações de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração..	48
Figura 26 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração .....	49
Figura 27 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração .....	49
Figura 28 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO <sub>2</sub> quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração .....	50

Figura 29 – Gráfico com a comparação das concentrações de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração..	51
Figura 30 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração .....	51
Figura 31 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração .....	52
Figura 32 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO <sub>2</sub> quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração .....	52
Figura 33 – Gráfico com a comparação das concentrações de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração..	53
Figura 34 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração .....	54
Figura 35 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração .....	54
Figura 36 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO <sub>2</sub> quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração .....	55
Figura 37 – Relação entre o sinal de fundo da calibração e os sinais de fundo das medidas .....	57
Figura 38 – Gráfico com a emissão de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> para todos os ônibus analisado .....	58
Figura 39 – Gráfico com a emissão de CO para todos os ônibus analisados .....	59
Figura 40 – Gráfico com a emissão de NO para todos os ônibus analisados .....	60

Figura 41 – Gráfico com a emissão de CO <sub>2</sub> para todos os ônibus analisados .....	61
Figura 42 – Tubo de coleta das amostras gasosas entupido pelo particulado da exaustão de ônibus urbano .....	72
Figura 43 – Comparação entre o tubo entupido e um tubo novo .....	73
Figura 44 – Amostra de uma parcela do particulado da exaustão de ônibus urbano .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição do combustível utilizado como fonte de energia para o setor de transporte rodoviário entre os anos de 2000 a 2006.....	4
Tabela 2 – Limite máximo de emissão de gases para automotores com motor do ciclo diesel segundo a resolução do CONAMA de 1989 .....	7
Tabela 3 – Limites de emissão de gases em escapamento para veículos pesados do ciclo Diesel, segundo a lei nº8.723, de 1993 .....	8
Tabela 4 – Alguns gases e suas principais fontes antropogênicas .....	15
Tabela 5 – Gases poluentes e seus principais danos à saúde e ao meio ambiente .....	17
Tabela 6 – Empresa A – Ônibus sem aceleração .....	45
Tabela 7 – Empresa A – Ônibus com aceleração .....	45
Tabela 8 – Empresa B – Ônibus sem aceleração .....	48
Tabela 9 – Empresa B – Ônibus com aceleração .....	48
Tabela 10 – Empresa C – Ônibus sem aceleração .....	50
Tabela 11 – Empresa C – Ônibus com aceleração .....	50
Tabela 12 – Empresa D – Ônibus sem aceleração .....	53
Tabela 13 – Empresa D – Ônibus com aceleração .....	53
Tabela 14 – Análise dos gases realizadas em amostras de um mesmo ônibus (sem aceleração) .....	55
Tabela 15 – Análise dos gases realizadas em amostras de um mesmo ônibus (com aceleração) .....	56



## RESUMO

Atualmente, a poluição atmosférica se apresenta como uma grave ameaça ao planeta. As concentrações de gases provenientes de atividades antropogênicas causam conseqüências que variam da escala local à global, afetando o clima, o meio ambiente e a saúde humana. A cidade de Campos dos Goytacazes destaca-se na região norte do estado do Rio de Janeiro devido ao seu grande número de habitantes, à sua extensão territorial e às atividades de seu parque industrial (cerâmico e sucroalcooleiro). A cidade possui uma frota de mais de 1400 ônibus, em sua grande maioria com mais de 10 anos de uso e sem filtros apropriados. Portanto, é necessário a detecção e o monitoramento de um grande número de gases emitidos por estas fontes de poluentes. Entretanto, existem poucos dados sobre esta temática na região; sendo assim, estudos sistemáticos e criteriosos precisam ser realizados para que se possa avaliar a poluição atmosférica local. Para esse fim, se faz necessário a utilização de técnicas sensíveis e seletivas para detecção ao nível de traços de gases poluentes. As técnicas fototérmicas, em particular a espectroscopia fotoacústica, possuem estas características e permitem a detecção de inúmeras espécies gasosas, como o  $C_2H_4$ , que é um gás poluente primário, gerador do ozônio troposférico. Neste trabalho, é apresentado um novo limite de detecção para o espectrômetro fotoacústico composto por um laser de  $CO_2$  e uma célula fotoacústica ressonante. Análises de amostras coletadas na exaustão de ônibus urbanos da cidade foram realizadas. A detecção de etileno foi realizada através da espectroscopia fotoacústica e as concentrações de CO, NO e  $CO_2$ , foram obtidas através do analisador infravermelho – URAS.

Palavras-chave: Gases. Poluição atmosférica. Espectroscopia Fotoacústica

## ABSTRACT

Nowadays, air pollution is presented as a serious threat to the planet. The concentrations of gases from anthropogenic activities cause consequences ranging from local to global scale, affecting the climate, the environment and human health. The city of Campos dos Goytacazes highlights in the north of Rio de Janeiro State due to its large number of inhabitants, the territorial extension and its industrial park activities (ceramic and sugar alcohol industry). The city has a fleet of more than 1400 buses, most of them with more than 10 years of use and without appropriate filters. So it is necessary the detection and monitoring of a large number of gases emitted by these sources of pollutants. However, there are few data on this subject in the region, so systematic and careful studies must be made in order to evaluate the local air pollution. For this, one needs to rely on sensitive and selective detection techniques at the level of trace gas pollutants. The photothermal techniques, particularly photoacoustic spectroscopy, have these characteristics and allow the detection of many gaseous species such as  $C_2H_4$ , which is a primary pollutant gas, and produces tropospheric ozone. In this work, it is presented a new detection limit for a photoacoustic spectrometer composed of a  $CO_2$  laser and a photoacoustic resonant cell. Analyses of samples collected in the exhaust of urban buses in the city were held. The detection of ethylene was obtained through photoacoustic spectroscopy and concentrations of  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ , were obtained through an infrared analyzer - URAS.

Keywords: Gases. Air pollution. Photoacoustic Spectroscopy.

## Capítulo 1

### 1.1 Introdução

A humanidade faz parte de um sistema vivo denominado Planeta Terra, o qual lhe proporciona condições de vida. É da Terra que o ser humano extrai tudo que é necessário para sua sobrevivência e também é o local onde se deposita todo o resíduo, tanto doméstico como industrial, produzido por ele.

O planeta Terra é coberto por uma camada de gases, sem odor, sem cor e sem sabor, denominada atmosfera. A atmosfera é constituída por uma mistura de gases: 78% de Nitrogênio ( $N_2$ ), 21% de oxigênio ( $O_2$ ) e 1% dos demais gases (Figura 1) (Baird, 2002 ). Esta composição levou mais de um bilhão de anos para ser atingida, portanto pequenas flutuações na mesma podem provocar um grave desequilíbrio atmosférico, podendo assim, causar danos irreparáveis à biosfera e, em particular, à saúde humana.

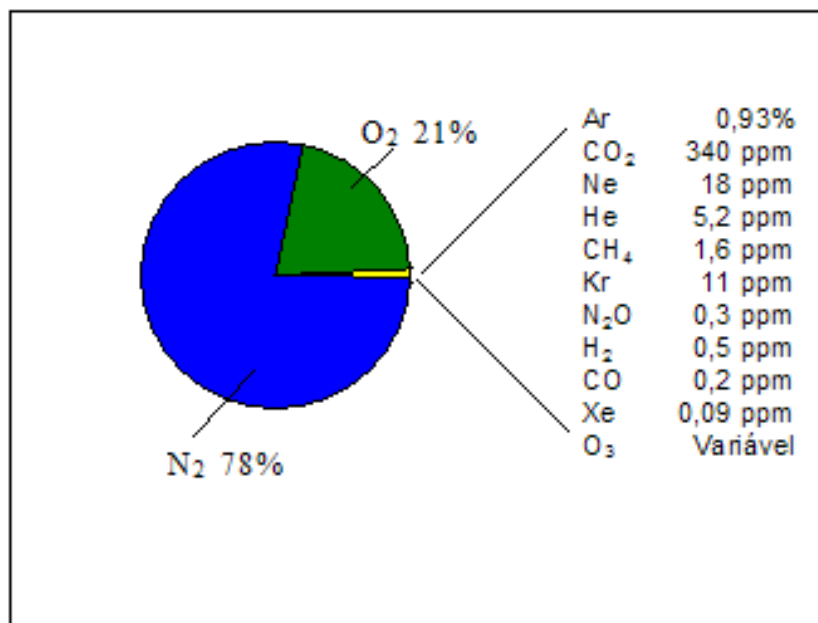


Figura 1 – Composição da camada atmosférica.

O oxigênio e o nitrogênio, presentes na atmosfera, são essenciais para a sobrevivência na Terra; respirar é fundamental para plantas e animais. A atmosfera

também é considerada um reservatório de gases e partículas que moderam a temperatura do planeta, absorvendo a energia radiante do sol, protegendo a sua superfície, transportando energia através das regiões equatoriais (ventos e correntes marítimas), e sendo responsável pelo ciclo hidrológico e pelo ciclo do carbono.

O processo de poluição atmosférica inicia-se na emissão de poluentes (gases e partículas) por fontes, que podem ser naturais como os vulcões, ou antropogênicas, como os veículos automotores e atividades industriais.

Com a globalização, um dos assuntos mais debatidos entre os governantes, ambientalistas, sociólogos e a sociedade em geral é a preservação do planeta. A poluição atmosférica é um dos principais problemas discutidos, já que os seus efeitos a longo prazo não são totalmente conhecidos.

O termo poluição atmosférica é definido na resolução do CONAMA nº 03, de 28 de junho de 1990, como uma forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com a sua composição normal e que tornem ou possam tornar o ar:

- impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- inconveniente ao bem-estar público;
- danoso aos materiais, à fauna e à flora;
- prejudicial à segurança e ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Diferente de outros tipos de poluição, a poluição atmosférica não é totalmente controlada, como acontece em correntes líquidas, quando a emissão de resíduos é controlada ou estes são dissipados localmente ou regionalmente. Os poluentes atmosféricos se diluem rapidamente no ar e, podem ser levados por ventos, podendo tornar-se um problema global.

A poluição atmosférica é um fenômeno gerado principalmente pela atividade humana, pelo crescimento populacional e pelo desenvolvimento econômico e industrial.

Esta forma de poluição é proveniente de numerosas emissões de gases e se torna uma grande preocupação devido às suas diversas conseqüências graves, como: a chuva ácida, smog fotoquímico, depleção da camada de ozônio e mudanças climáticas globais (Sigrist, 1994a).

O comportamento do clima influencia a vida do ser humano, sendo cada vez mais evidente a presença antropogênica na emissão de gases do efeito estufa. Em

1997 foi firmado em Kioto-Japão, um tratado internacional, no qual os países desenvolvidos têm o compromisso de reduzir entre 2008 e 2012, 5,2% dos gases do efeito estufa referente aos níveis de 1990. Inventários sobre a emissão de gases já estão sendo realizados anualmente por alguns países, sendo necessário a redução na emissão de alguns gases. Entretanto, essas iniciativas não são suficientes para resolver o problema do aquecimento global.

O aquecimento global é um assunto prioritário, pois além de ser um problema global, afeta todas as classes sociais e em todos os países. As conseqüências do aquecimento global podem ser variadas, e em cada país e em cada região, os efeitos serão diversos, como: secas, desertificação e inundações, podendo gerar fome e doenças; sendo os países subdesenvolvidos os mais atingidos. Outra conseqüência é a fauna e a flora, com a extinção de várias espécies de animais e plantas.

O setor de transporte tem sido um dos principais segmentos em crescimento na economia globalizada. Essa fonte de poluição tem contribuído para a magnitude da taxa de crescimento da emissão dos gases de efeito estufa. O CO<sub>2</sub>, principal gás de efeito estufa, contribui com 13% das emissões antropogênicas (IPCC, 2001), sendo o setor de transporte o responsável pela maior parte na emissão mundial de CO<sub>2</sub> (Schäfer e Victor, 1998). Embora com um grande empenho no aperfeiçoamento no setor de transporte, existem obstáculos que impedem a eliminação total de poluentes gasosos.

O Ministério de Minas e Energia do governo do Brasil criou um documento oficial destinado a registrar a distribuição de energia para vários setores. Para o setor de transporte rodoviário, a maior porcentagem de energia utilizada é procedente do óleo diesel (Tabela 1) (BEN, 2007).

Tabela 1: Distribuição do combustível utilizado como fonte de energia para o setor de transporte rodoviário entre os anos de 2000 a 2006.

**UNIDADE: %**

<b>IDENTIFICAÇÃO</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>
GÁS NATURAL	0,6	1,2	1,9	2,6	2,9	3,6	4,1
ÓLEO DIESEL	54,7	56,0	56,4	54,7	54,8	53,7	53,4
GASOLINA AUTOMOTIVA	31,0	30,3	27,9	29,6	28,6	28,3	29,4
ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO	7,1	7,5	8,7	8,7	8,4	8,5	5,7
ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO	6,5	5,1	5,0	4,3	5,2	6,0	7,4
<b>TOTAL</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

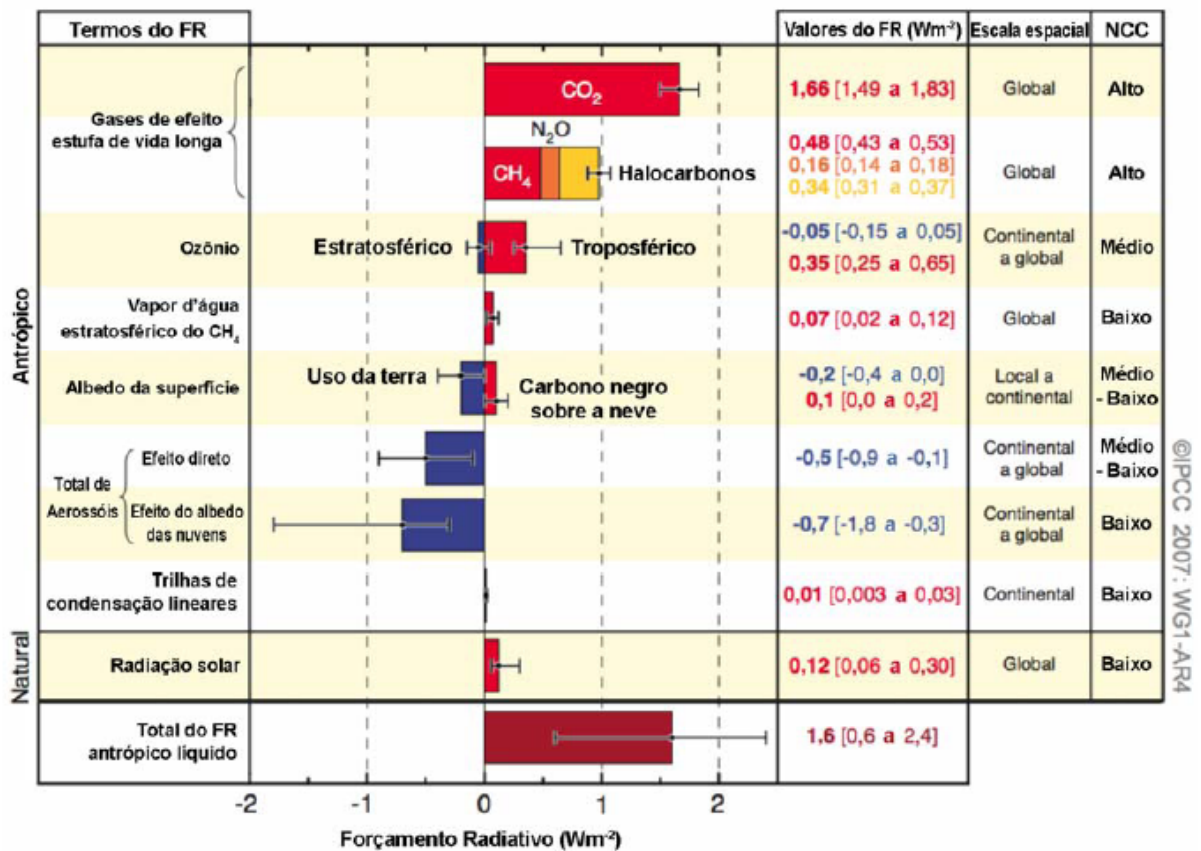
Fonte: Balanço Energético Nacional (BEN) 2007, ano base 2006.

O diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído por, predominantemente, hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia (Braun *et al.*, 2003).

Tanto o diesel, como a gasolina, principais combustíveis do setor de transporte, emitem, além de CO<sub>2</sub>, outros compostos, como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO, hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) (Braun *et al.*, 2003). Dentre os hidrocarbonetos, o metano (CH<sub>4</sub>) e o etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) merecem destaque no painel de emissões globais. O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) de 2007 apresenta um quadro com os componentes do forçamento radioativo (Figura 2), no qual dentre eles destacam-se o metano e o ozônio troposférico (O<sub>3</sub>). O etileno não aparece diretamente neste quadro, mas ele é importante Composto Orgânico Volátil (COVs), precursor da formação do ozônio troposférico, um dos gases em destaque neste cenário. Sendo, portanto objeto de estudo neste trabalho.

A Figura 2 apresenta um quadro com a síntese de um trabalho realizado entre pesquisadores que classificaram e quantificaram o forçamento radiativo no ano de 2005 devido a alguns fatores (gases, aerossóis, etc.). O forçamento radiativo é a perturbação do balanço de energia do sistema Terra-atmosfera (em Wm<sup>-2</sup>), ou seja, um fluxo de energia por unidade de área, em um determinado tempo (J.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>). Um forçamento radiativo positivo tende a aquecer a superfície da Terra e um forçamento radiativo negativo tende a esfriar a superfície da Terra. O quadro também apresenta

a extensão geográfica (escala espacial) do forçamento e o seu nível de compreensão científica (NCC) avaliado (IPCC, 2007).



Fonte: IPCC, 2007

Figura 2 – Componente do Forçamento Radiativo.

O forçamento antropogênico líquido e sua faixa também são mostrados neste quadro. Isso requer a soma das estimativas assimétricas da incerteza dos termos componentes e, não pode ser obtido por simples adição. Considera-se que outros fatores do forçamento não apresentados tenham um NCC muito baixo. Os aerossóis vulcânicos contribuem com um forçamento natural adicional, mas não são incluídos nesta figura em razão da sua natureza episódica. A faixa para as trilhas de condensação lineares não incluem outros efeitos possíveis da aviação ou da nebulosidade (IPCC, 2007).

Neste quadro, o forçamento radiativo do ozônio troposférico é apenas 27% menor que o do metano. Óxidos de Nitrogênio e os hidrocarbonetos são precursores de ozônio e particulado (Lloyd e Cackette, 2001).

Muitos trabalhos já foram desenvolvidos relacionando a poluição atmosférica com a saúde humana (Gauderman *et al.*, 2004; Gouveia *et al.*, 2003; Cançado *et al.*, 2006; Nascimento *et al.*, 2006), assim como internações e visitas hospitalares que relacionam às emissões de monóxido de carbono, material particulado e ozônio (Freitas *et al.*, 2004).

Atualmente, existem várias pesquisas em andamento relacionando a emissão de gases poluentes ao aquecimento global (Mann *et al.*, 1998). As emissões de gases que contribuem para o efeito estufa têm merecido crescente atenção da opinião pública mundial. Monitorar essas emissões é compromisso de todos os países signatários do Protocolo de Kioto, mesmo os que, como o Brasil, que ainda não tem compromissos de reduzir as emissões (Miguez *et al.*, 2006).

Inúmeros gases poluentes são emitidos pelo escapamento de indústrias, veículos, usinas, etc. No Brasil, houve um aumento da procura de energia, gerada por óleo diesel e por outros combustíveis fósseis, devido à falta de chuva e conseqüentemente a diminuição da disponibilidade de energia hidroelétrica, que gerou o racionamento de energia. Sabe-se que a combustão de óleo diesel é a principal fonte de muitos poluentes gasosos como o óxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e de hidrocarbonetos (Schramm *et al.*, 2003).

O Brasil emite gases do efeito estufa de diversas fontes, principalmente na geração de energia, no consumo residencial, industrial, transporte e principalmente as queimadas na região amazônica. Os padrões de uso de energia no Brasil, com relação ao consumo final de energia por fonte, estão concentrados em 38% de eletricidade e 34% de derivados de petróleo (BEN, 1999). No Brasil, como em outros países, a gasolina e o diesel são os principais combustíveis utilizados, principalmente devido ao seu uso no setor rodoviário (Azuaga, 2000).

O governo brasileiro, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou em 1986 o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PRONCOVE), por meio da resolução CONAMA Nº 18, de 06 de maio de 1986. O PROCONVE tem como objetivos:

- reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores, visando o atendimento dos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos;



- promover o desenvolvimento técnico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios de emissão de poluentes;
- criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;
- promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;
- promover a melhoria das características técnicas postas à disposição da frota nacional, visando a redução de emissões poluidoras à atmosfera.

O PROCONVE estabelece limites máximos de emissão de poluentes de acordo com sua categoria: veículos leves com motores do ciclo Otto, veículos pesados com motores do ciclo Otto, motores e veículos com motores do ciclo Diesel.

A Resolução do CONAMA nº 10, de 14 de setembro de 1989, dispõe a estabelecer limites máximos para a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio para automotores com motor do ciclo diesel (Tabela 2).

Tabela 2 – Limite máximo de emissão de gases para automotores com motor do ciclo diesel segundo a resolução do CONAMA de 1989.

<b>GASES</b>	<b>VALORES EM g/KWh</b>
MONÓXIDO DE CARBONO	11,20
HIDROCARBONETOS	2,80
ÓXIDOS DE NITROGÊNIO	14,40

Fonte: resolução do CONAMA de 1989.

A Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, dispõe sobre a redução da emissão de poluentes automotores. Para veículos pesados, os fabricantes de motores e veículos automotores e os fabricantes de combustíveis ficam obrigados a tomar as providências necessárias para reduzir os níveis de emissão de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e material particulado e outros compostos poluentes nos veículos comercializados no país, enquadrando-se aos limites fixados pela Lei. Os limites fixados para os veículos pesados do ciclo diesel

devem atender aos limites fixados pelo CONAMA após 1º de janeiro de 2000 (Tabela 3).

Tabela 3 – Limites de emissões de gases em escapamento para veículos pesados do ciclo Diesel, segundo a lei nº8.723, de 1993.

<b>GASES</b>	<b>VALORES EM g/KWh</b>
MONÓXIDO DE CARBONO	4,0
HIDROCARBONETOS	1,1
ÓXIDOS DE NITROGÊNIO	7,0
PARTICULADO*	0,15

\* a critério do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA, até o final de 1994, em função de sua viabilidade técnica.

Fonte: lei nº8.723, de 1993

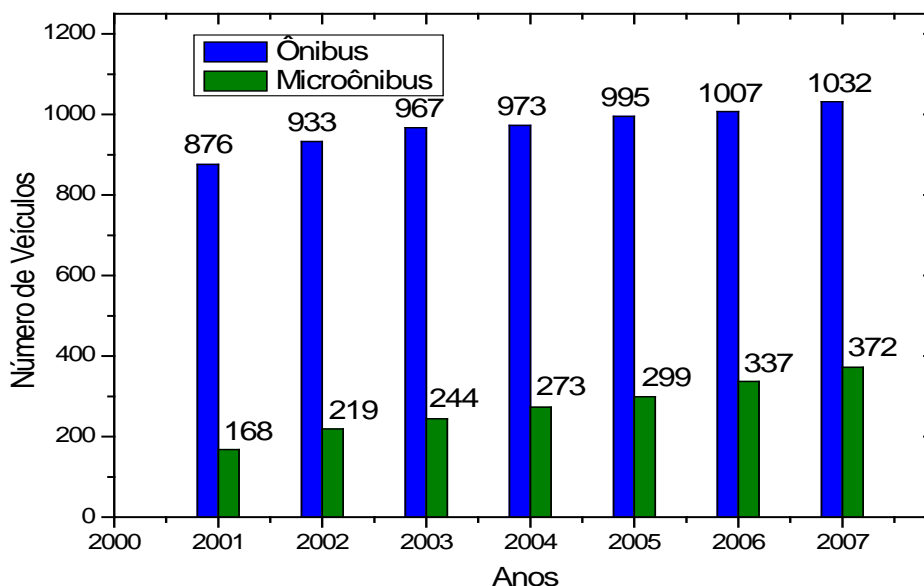
Nesta mesma lei, está definido que todos os veículos turbinados são obrigados a apresentar emissão nula dos gases do cárter, devendo os demais veículos pesados atender às disposições em vigor do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (Lei 8.723, 1993). Um motor turbinado tem a capacidade de aumentar a potência do veículo. Os veículos pesados são denominados como veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou de uso misto, com capacidade para transportar mais que doze passageiros ou com massa total máxima superior a 2800 quilogramas. Gases do Cárter são aqueles emitidos pra a atmosfera, provenientes de qualquer abertura do sistema de lubrificação ou ventilação do cárter do motor (Conama nº18, de 6 de maio de 1986; Mercosul, 1996).

Em alguns estados do Brasil, como no Rio de Janeiro, para o veículo obter o licenciamento anual, é realizado a aprovação do veículo no teste de emissão de gases realizado pelo DETRAN. As resoluções do CONAMA, nº 7, de 31 de agosto de 1993, e nº 256, de 22 de julho de 1999 estabelecem diretrizes e regras para as inspeções de emissões de gases.

O município de Campos dos Goytacazes está localizado ao norte do estado do Rio de Janeiro (Latitude 21º45'15" Sul, Longitude 41º19'28" Oeste), a uma altitude de 5 a 14m, com uma área 4148 km<sup>2</sup> e população de aproximadamente 400 mil habitantes.

Campos dos Goytacazes possui uma frota de 110 mil veículos automotivos, a mesma é composta de mais de 1400 ônibus e microônibus, 4900 caminhões e 3000 caminhonetes o restante são de veículos de passeio (DETRAN). Geralmente a frota de utilitários é movida a óleo diesel, o que agrava muito a qualidade do ar na cidade. Outro fator preocupante é que a grande maioria dos ônibus em circulação não utiliza filtros nos escapamentos e possuem longo tempo de uso (10 anos).

Dentre as fontes de emissão de gases poluentes, o setor de transporte, em especial os ônibus e microônibus da cidade, é uma importante fonte na emissão de poluentes gasosos. A frota de ônibus e microônibus da cidade de Campos dos Goytacazes está aumentando a cada ano (Figura 3), aumentando desta forma a utilização de combustíveis e a conseqüente emissão de gases poluentes (DETRAN).



Fonte: Detran/RJ – Consultoria de Informática – Renavam. Dados atualizados até novembro de 2007.

Figura 3 - Crescimento do número de Ônibus e Microônibus da cidade de Campos dos Goytacazes entre 2001 e 2007.

A cidade de Campos dos Goytacazes conta com mais de cem indústrias cerâmicas que produzem cerâmicas vermelhas (tijolos e telhas), numa produção estimada de setenta e cinco milhões de peças por mês. Esta atividade produz volumes significativos de gases poluentes durante o seu processamento, pois os combustíveis utilizados na produção são: a lenha, óleo combustível e recentemente o gás natural.

A Micro-região de Campos dos Goytacazes é formada por mais quatro municípios vizinhos, onde estão instaladas sete usinas de açúcar, sendo a queima da palha da cana uma prática corriqueira na região, produzindo desta forma volumes consideráveis de gases poluentes e material particulado.

Atualmente, o aterro de lixo da cidade de Campos dos Goytacazes recebe em média diariamente 300 toneladas de lixo, certamente com produção de gases do tipo biogás (metano, dióxido de carbono, etc.).

Diante desse potencial poluidor, faz-se necessário identificar e monitorar o ar atmosférico. O aumento das emissões de poluentes agrava ainda mais as conseqüências provocadas por esta forma de poluição.

Para que este assunto possa ser debatido e as soluções possam ser encontradas é preciso conhecer a origem e a concentração dos gases poluentes.

Técnicas de detecção de gases vêm sendo desenvolvidas em todas as áreas de pesquisa, como: a espectroscopia fotoacústica, espectroscopia por absorção óptica diferencial (DOAS), espectroscopia de absorção por laser de diodo com comprimento de onda ajustável, espectroscopia no infravermelho, o LIDAR (Light detection and ranging), espectroscopia infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR), etc. (Sigrist, 1994b; Harren, 1997; Meyer e Sigrist, 1990), e analisadores de gases na região do infravermelho.

A detecção e o monitoramento de gases exigem o uso de técnicas sensíveis e seletivas, devido à dificuldade de medidas *in situ* dos gases poluentes. A espectroscopia fotoacústica apresenta algumas vantagens sobre as técnicas convencionais de detecção de gases, como: capacidade multicomponente, alta sensibilidade, alta seletividade, ótima resolução temporal e grande faixa dinâmica de detecção, além da não necessidade de preparo e/ou acúmulo de amostra (Sigrist et al., 2000a; Sigrist et al., 2000b; Sigrist, 1994a).

As técnicas fototérmicas, em particular a espectroscopia fotoacústica e analisadores de gases no infravermelho possibilitam a identificação e a detecção de gases poluentes. Aplicações em análise de traço de gases estão presentes em diversas áreas, como: ar ambiente (gases do efeito estufa), monitoramento de emissões industriais (processo de fabricação e queima de resíduos), agrícolas (controle de adubação, estocagem de fruto), monitoramento da qualidade do ar e diagnóstico médico (análise do ar exalado) (Sigrist et al., 2000b).

Em geral, a detecção fotoacústica de gases está relacionada com a aplicação de fontes de laser, modulados ou pulsados, variando do infravermelho ao visível. Os lasers de CO<sub>2</sub> e CO estão entre os mais usados (Harren *et al.*, 1997) e o laser de CO<sub>2</sub> tem um grande potencial para a detecção seletiva de uma mistura multicomponente (Sigrist, 1994a).

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica capaz de monitorar numerosos poluentes atmosféricos, como amônia, etileno, ozônio e álcoois, com um tempo de resolução de alguns minutos (Moeckli *et al.*, 1998). A análise de gases poluentes em lugares abertos, como campos e ambientes urbanos, exige um limiar de detecção no intervalo de parte por bilhão (ppb), pois estes gases estão presentes em numerosos poluentes (Sigrist, 1994a; Sigrist, 1999).

Neste trabalho, é apresentado um estudo de emissões de poluentes gasosos, emitidos da exaustão de ônibus urbano da cidade de Campos dos Goytacazes utilizando a Espectroscopia Fotoacústica e o Analisador Infravermelho – URAS, que possuem a capacidade de detectar espécies gasosas. Apresentamos a calibração da célula fotoacústica ressonante, que é utilizada na aplicação desta técnica. Através destas calibrações obteve-se limite mínimo de detecção do gás etileno (COVs) que é emitido pela exaustão dos ônibus.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é à caracterização de uma célula fotoacústica ressonante, utilizando um espectrômetro fotoacústico acoplado ao laser de CO<sub>2</sub>. Esta célula foi desenvolvida no Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH), pelo grupo liderado pelo Prof. M. Sigrist. Através desta caracterização determinou-se o limite de detecção desta célula para o gás etileno. O mesmo gás foi detectado na exaustão de ônibus urbanos, na faixa de ppmV.

Utilizou-se o Analisador Infravermelho – URAS para determinar a concentração de outros gases emitidos como: CO, NO e CO<sub>2</sub> pelo transporte urbano (ônibus) da cidade de Campos dos Goytacazes.

Outro objetivo deste trabalho foi identificar as principais fontes móveis e estacionárias de poluição gasosa da cidade de Campos dos Goytacazes, bem como o mapeamento de possíveis dispersões dos poluentes causados pelas condições geográficas desta região.

## Capítulo 2

### 2.1 Aspectos históricos sobre os problemas ambientais: poluição atmosférica.

Os problemas relacionados ao meio ambiente e em especial à poluição atmosférica são certamente manifestados há muitos anos. As primeiras intervenções da humanidade nos processos naturais começaram com o domínio do fogo, marcando o início da ação do ser humano sobre a natureza, modificando as condições naturais da superfície do planeta Terra. Desde então, a queima da madeira e do carvão mineral marcam o início da emissão antropogênica de gases poluentes.

O uso da terra de modo extensivo teve seu início em 8000 a.C., com a chamada Revolução Agrícola (Ruddiman, 2003), porém no decorrer do século XVIII, houve o maior rompimento entre a sociedade e a natureza com a Revolução Industrial. Com isso, a sociedade começou a observar a natureza de modo a transformá-la e explorá-la de maneira que lhe fosse conveniente, gerando um dos mais graves problemas ambientais do nosso tempo: o aquecimento global, devido ao aumento da emissão de alguns gases, desde 1750, tais como: 31% de CO<sub>2</sub>, 15% de CH<sub>4</sub> e 17% de N<sub>2</sub>O.

Com a invenção da máquina a vapor por James Watt, onde a energia térmica é transformada em energia mecânica por meio da expansão do vapor de água, utilizando a queima de material (combustíveis fósseis ou vegetais), vários tipos de poluentes atmosféricos começaram a ser liberados.

Com o avanço da tecnologia e a saída da população rural para as cidades, grandes indústrias foram abertas e desse modo as cidades ficaram mais desenvolvidas e industrializadas, gerando grande número de poluentes.

Sem um controle dos níveis de poluição atmosférica, acidentes começaram a surgir. Registros marcam mortes relacionadas com a poluição do ar em algumas cidades, como Londres, na Inglaterra (1948 e 1952), Vale de Meuse, na Bélgica (1938), Pensilvânia, nos Estados Unidos (1948) (Freitas, 2004).

Após a década de setenta, a sociedade passou a se preocupar com a questão ambiental, e através de relatórios, tratados e movimentos com o objetivo de

conscientizar a população mundial dos riscos ambientais, como a realização da Cúpula da Terra, a ECO'92 e o Protocolo de Kioto.

A contribuição antropogênica para o aumento no nível de poluentes atmosféricos está aumentando desde 1750, ultrapassando os valores pré-industriais determinados com base em testemunhos de gelo de milhares de anos. O aumento do nível de poluentes gasosos na atmosfera se deve principalmente ao uso de combustíveis fósseis. Onze dos últimos doze anos estão entre os mais quentes de acordo com o registro instrumental da temperatura da superfície Global, desde 1850 (IPCC, 2007).

## 2.2 Algumas fontes de emissão de gases poluentes.

A modificação da composição do ar atmosférico é provocada pelas emissões de gases, que podem ser de fontes naturais ou antropogênicas (produzidas pelo homem). Dentre as fontes naturais, destacam-se: as erupções vulcânicas, a queima espontânea de florestas, os aerossóis marinhos e as atividades biológicas naturais, etc. As fontes antropogênicas de maior destaque são: o uso intensivo de combustíveis fósseis no transporte, o setor industrial, o uso doméstico e a queima de biomassa.

Os poluentes emitidos diretamente na atmosfera são classificados como poluentes primários e os formados através de reações químicas e/ou fotoquímicas na atmosfera são classificados como poluentes secundários.

A poluição atmosférica pode causar efeito local, regional, continental ou global. O efeito local atinge uma área limite de até 100 mil km<sup>2</sup>, o efeito regional atinge uma área entre 100 mil e 10 milhões de km<sup>2</sup>, a continental corresponde a uma área entre 10 milhões e 100 milhões de km<sup>2</sup> e o efeito global atinge todo o planeta.

As fontes de poluição também são classificadas como fixas e móveis. As indústrias são as fontes fixas mais significativas ou de maior potencial poluidor, também são classificadas como fontes fixas: a construção civil, as caldeiras, os fornos, os aquecedores, as queimadas ao ar livre, as usinas termoelétricas, etc. As fontes móveis de maior destaque são: os veículos automotores, trens, aviões e embarcações marítimas.

A Tabela 4 mostra alguns gases e suas principais fontes antropogênicas.

Tabela 4 – Alguns gases e suas principais fontes antropogênicas.



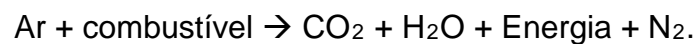
Gases	Fontes
SO <sub>2</sub>	Queima de combustível; Refinaria de petróleo; Queima de florestas e plantações; Operações metalúrgicas; Centrais elétricas.
NO <sub>x</sub>	Queima de combustível; Refinaria de petróleo; Queima de florestas e plantações; Operações metalúrgicas; Produção de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Hidrocarbonetos (HC)	Processos industriais Queima incompleta de combustíveis fósseis
CO	Combustão de combustíveis fósseis; Combustão incompleta; Queima de biomassa; Processos industriais.
O <sub>3</sub> (troposférico)	Reações fotoquímicas envolvendo o NO <sub>x</sub> e os HCs + a radiação UV. Decomposição com NO <sub>2</sub> .
Fluorclorocarboneto	Sistema de refrigeração industrial.
CO <sub>2</sub>	Queima de biomassa; Queima de combustíveis fósseis;
N <sub>2</sub> O	Fertilização; Combustíveis fósseis.

---

Gases	Fontes
CH <sub>4</sub>	Decomposição biológica anaeróbica (plantação de arroz, criação de gado, lixo e aterros sanitários, etc.).
NH <sub>3</sub>	Decomposição biológica anaeróbica.

### 2.2.1 A combustão de combustíveis

Uma das maiores fontes de emissão de gases poluentes é o setor de transporte, o qual utiliza combustíveis líquidos e recentemente gás natural como fonte de energia. Para uma combustão, a queima completa do combustível seria:



Porém, alguns gases como: O<sub>2</sub>, CO e hidrocarbonetos são produzidos pela queima incompleta do combustível. Para a queima ser completa, todo O<sub>2</sub> que entra no motor deve ser usado na queima.

Os motores diesel são geralmente utilizados em aplicações que precisam de elevada potência, como no caso dos ônibus, grandes caminhões, tratores e máquinas para mineração e dragagem (Alves, 2005). O interesse pela máquina a diesel vem crescendo, devido a maior eficiência do diesel como combustível em relação à gasolina e, ao preço do diesel ser muito inferior ao de outros combustíveis, aumentando desta forma a sua utilização em caminhões e ônibus em muitas áreas urbanas (Alves, 2005). Apesar de suas inúmeras vantagens, o motor diesel é normalmente sujo. As partículas em suspensão emitidas da combustão dos motores diesel contribuem para a névoa urbana regional. (Lloyd, 2001)

Os três principais poluentes sob regulamentação, presentes na exaustão dos motores à gasolina e a diesel, são: CO, HC e os NO<sub>x</sub>. A legislação atual para emissões veiculares não regulamentam as emissões de outros gases, dentre eles o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>, principais gases do efeito estufa. A regulamentação não prevê análise na participação de cada hidrocarboneto na emissão de uma amostra veicular, não havendo desta forma a discriminação entre eles.

## 2.3 Impacto dos principais gases poluentes.

### 2.3.1 Efeitos de gases poluentes ao meio ambiente e à saúde

Os gases poluentes produzem vários tipos de danos ao meio ambiente e a saúde humana. A Tabela 5 mostra alguns gases poluentes e seus principais danos à saúde e ao meio ambiente.

Tabela 5 – Gases poluentes e seus principais danos à saúde e ao meio ambiente.

Gases	Danos
SO <sub>2</sub>	Chuva ácida; Efeito sobre plantas; Sistema respiratório. Irritante na mucosa dos olhos.
NO <sub>x</sub>	Chuva ácida. O NO <sub>2</sub> é irritante aos pulmões, agrava a asma e podendo levar às doenças respiratórias agudas em crianças.
Hidrocarbonetos (HC)	Cancerígenos; Mutagênicos.
Fluorclorocarboneto	Buraco na camada de ozônio.
O <sub>3</sub> (troposférico)	Smog fotoquímico. Tóxico a plantas e animais; Prejudicial aos tecidos dos pulmões.

---

Gases	Danos
CO	<p>Reduz a capacidade do sangue de transportar oxigênio ligando-se irreversivelmente ao Fe da hemoglobina. Os órgãos que mais necessitam de oxigenação, caso do coração e do sistema nervoso central, são os mais afetados.</p> <p>Irritante da mucosa respiratória.</p>
CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Efeito Estufa.
N <sub>2</sub> O	Efeito Estufa.

### 2.3.2 Efeito Estufa

A temperatura da Terra seria em média 30°C menor, caso não existisse a atmosfera, onde um equilíbrio entre as concentrações dos gases que a compõem, produz o efeito estufa natural. Esta composição permite que uma parte da radiação solar seja absorvida pela atmosfera, outra parte seja refletida de volta para o espaço e outra parte seja transmitida em direção à superfície da Terra. Na superfície da Terra, parte da radiação é absorvida, uma parcela é irradiada de volta para atmosfera e outra parcela é redirecionada de volta a superfície, mantendo o aquecimento da superfície da terra e do ar.

O Espectro de emissão do sol encontra-se na faixa de comprimentos de onda entre 0,15μm e 3μm. A quantidade máxima de radiação emitida situa-se na região da luz visível, entre 0,40μm e 0,75μm e na região do infravermelho (IV), entre 0,8μm e 3μm. De toda energia recebida pelas camadas superiores da atmosfera, cerca de pouco mais da metade é radiação infravermelha, o restante é luz visível. Os raios situados na região do ultravioleta (UV), de comprimento de onda menores que

0,4 $\mu$ m, são em grande parte filtrados pela camada de ozônio e pelo oxigênio diatômico, como se esses gases formassem um escudo natural da Terra. Da luz incidente total que chega até a Terra, cerca de 50% alcança a superfície, onde é absorvida; outros 20% da luz incidente são absorvidos por gases (UV, pelo ozônio estratosférico e oxigênio diatômico e IV pelo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Os 30% restantes são refletidos de volta ao espaço pelas nuvens, pelo gelo, pela neve, pela areia e por outros corpos refletivos (Baird, 2002). Como qualquer outro corpo aquecido, a Terra irradia, e a quantidade de energia que o planeta absorve é aproximadamente igual ao que irradia, de modo a manter a temperatura média sob controle. O espectro da radiação emitida (irradiada) pela Terra situa-se entre 4 $\mu$ m a 50  $\mu$ m; região chamada de infravermelho térmico. Os principais gases constituintes da atmosfera, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar, não absorvem luz infravermelha, porém, outros gases presentes na atmosfera podem absorver dentro desta faixa de radiação térmica, entre eles o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) (Baird, 2002). Portanto, quanto maior o acúmulo desses gases na atmosfera maior a absorção da radiação pela atmosfera, e conseqüentemente um aumento do aquecimento do planeta.

O CO<sub>2</sub> é responsável por absorver metade da luz infravermelha térmica que é irradiada. O aumento da concentração de CH<sub>4</sub> na atmosfera também é grave, pois o mesmo possui um potencial de aquecimento global 21 vezes maior que o gás CO<sub>2</sub>, pois as moléculas de CH<sub>4</sub> absorvem uma maior fração dos fótons IV térmico do que as moléculas de CO<sub>2</sub>, remetendo mais energia que a molécula de CO<sub>2</sub>. Estima-se que o CH<sub>4</sub> tenha gerado 1/3 de todo o aquecimento global que foi produzido pelo dióxido de carbono (Baird, 2002), apesar da concentração do metano (1,75 ppm) na atmosfera ser bem menor que a do dióxido de carbono (375 ppm).

Ciclos periódicos de resfriamento e aquecimento têm ocorrido naturalmente ao longo das eras no Planeta; por isso a questão do efeito estufa atual ser considerado produto de ações antropogênicas ainda causa uma grande polêmica mundial. Recentes artigos internacionais (Hansen *et al.*, 2005; Karoly e Stott, 2006; Foukal *et al.*, 2006) indicam fortemente que as atividades humanas estão alterando a temperatura do planeta.

Neste contexto, também há as forçantes positivas e forçantes negativas, que produzem alterações na temperatura do planeta. As forçantes positivas contribuem para o aumento da temperatura, eles são: o dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, halocarbonos, o ozônio troposférico (ozônio produzido antropogenicamente),

fuligem de combustíveis fósseis e Clorofluorcarbonetos (CFC's). As forçantes negativas contribuem com a diminuição da temperatura, pois refletem radiação, eles são: os aerossóis de sulfatos, queima de biomassa e ozônio estratosférico.

O clima muda em resposta a diversos fatores naturais e antropogênicos, e como o ser humano faz parte do equilíbrio natural, o aperfeiçoamento da tecnologia e o crescimento da população ocasionam um aumento gradual do consumo de energia e da produção industrial, emitindo mais gases para a atmosfera, intensificando o efeito estufa natural. Este é um dos mais graves problemas ambientais do mundo atual.

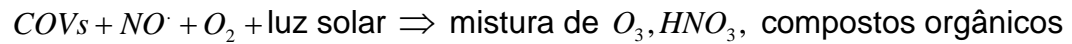
### 2.3.3 Ozônio Troposférico: smog fotoquímico

O ozônio ( $O_3$ ) está presente em quase toda a atmosfera e sua concentração varia de acordo com a camada da atmosfera. Sua origem é natural, mas também pode ser produzido através de reações fotoquímicas. O ozônio é conhecido por sua importância na camada estratosférica, como um “escudo solar”, que impede que o raio ultravioleta (UV) provenientes do Sol atinja a superfície do planeta Terra.

Na camada troposférica da Terra, o ozônio é um poluente secundário, gerado por reações fotoquímicas que envolvem poluentes primários, como os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) e  $NO_x$ , emitidos de fontes antropogênicas de gases. O ozônio é um poluente atmosférico de altíssimo grau, pois provoca vários danos à saúde humana, à fauna e à flora e também danifica materiais. Além de ser um dos gases que intensificam o aquecimento do planeta, ele é um dos principais formadores do smog fotoquímico.

O smog fotoquímico é definido através da palavra *smoke* + *fog*, ou seja, fumaça e neblina. Sua formação abrange centenas de reações diferentes, envolvendo um número indeterminado de substâncias químicas, que ocorrem simultaneamente. Os reagentes mais importantes na formação do smog fotoquímico são o óxido nítrico ( $NO$ ) e os hidrocarbonetos emitidos principalmente pela queima incompleta de combustíveis em motores. Outro ingrediente para o smog fotoquímico é a luz solar, pois esta radiação aumenta as concentrações de radicais livres que participam do processo químico da formação do smog. Os produtos finais do smog são: ozônio, ácido nítrico e compostos orgânicos parcialmente oxidados (e, em

alguns casos nitrato). A reação abaixo simplifica este processo químico (Baird, 2002).



As emissões de  $NO_x$  provenientes dos motores Diesel (bem como gasolina) são importantes mecanismos geradores de  $O_3$  e material particulado (Lloyd, 2001).

A cor amarela na atmosfera de uma cidade envolvida pelo smog deve-se à presença do dióxido de nitrogênio, pois esse gás absorve um pouco de luz visível próximo ao limite do violeta e, conseqüentemente, a luz solar transmitida através da névoa parece amarela (Baird, 2000).

## Capítulo 3

### 3.1 Fenômeno fotoacústico

O efeito fotoacústico foi descoberto acidentalmente em 1880, por Alexander Graham Bell, quando estudava o fotofone (Bell, 1880a). O dispositivo do fotofone era composto por um espelho preso a um diafragma de um tubo de fala e uma rede receptora, constituída por um espelho parabólico e um circuito elétrico de um telefone. A luz utilizada era a luz solar, que se refletia no espelho e se dirigia ao outro espelho receptor (parabólico), que continha em seu foco um disco sólido de selênio, conectado ao circuito elétrico do telefone. Ao falar pelo tubo, a luz incidente que era modulada pela voz no primeiro espelho, recebia as vibrações do diafragma e transmitia por reflexão as informações para o espelho parabólico. A fala se deve ao movimento do diafragma, no qual a voz da pessoa modulava a intensidade da luz transmitida. Com isso, a resistência do selênio era modulada pela luz recebida, reproduzindo assim o som, transmitido por um telefone receptor.

Bell percebeu que quando uma radiação modulada incidia sobre um sólido colocado em um tubo de vidro fechado, um sinal acústico podia ser ouvido e concluiu que o sinal acústico dependia da radiação e do sólido usado. Ele observou o sinal acústico fazendo o mesmo experimento utilizando outros sólidos e também líquidos e gases. O fenômeno fotoacústico é considerado o mais antigo dos fenômenos fototérmicos(Bell, 1880b).

Outros cientistas da época (Rayleigh, 1881; Röntgen, 1881; Tyndall, 1881) também se interessaram por este novo fenômeno e se dedicaram a estudá-lo, mas devido às limitações instrumentais e a falta de explicações, o fato não passou de uma curiosidade científica.



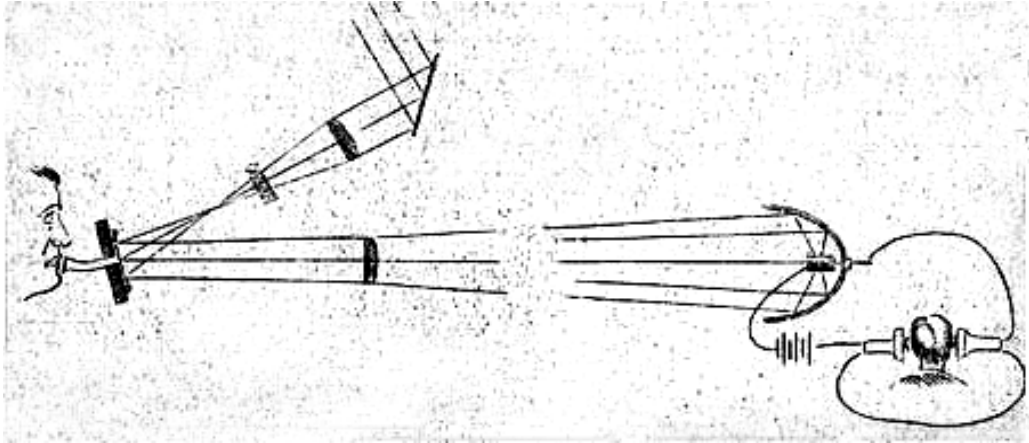


Figura 4 – Aparato utilizado por Bell na descoberta do efeito fotoacústico.

O ressurgimento da espectroscopia fotoacústica deu-se no final da década de 30, quando Viengerov, em 1938, com o auxílio dos microfones estudou o efeito pela absorção da luz infravermelha, realizando a primeira análise de gás. Este analisou moléculas de  $\text{CO}_2$  diluídas em  $\text{N}_2$ . Em 1943, Luft conseguiu detectar concentrações de parte por milhão em volume (ppmV,  $10^{-6}$ ) de  $\text{CO}_2$  em  $\text{N}_2$ , avançando na análise de concentrações gasosas.

Em 1968, Kerr e Atwood, com o maior desenvolvimento da eletrônica e o advento dos lasers, utilizaram esta nova fonte de radiação, com propriedade de coerência e monocromaticidade e deram um novo avanço no desenvolvimento da técnica fotoacústica e conseguiram detectar concentrações de  $\text{CO}_2$  diluído em  $\text{N}_2$ . Em 1971, Kreuzer detectou moléculas de  $\text{CH}_4$  diluídas em  $\text{N}_2$  no nível de parte por bilhão em volume (ppbV,  $10^{-9}$ ).

Com o desenvolvimento de novas montagens experimentais de detecção, a espectroscopia fotoacústica está sendo empregada e aplicada em diversas áreas, como: agricultura, medicina e ciências ambientais, etc. (Rosencwaig, 1980; Arguello *et al.*, 1995; Arguello *et al.*, 1996; Lima, 2002). Ultimamente concentrações a nível de parte por bilhão (ppb) ou sub-ppb já foram detectadas (Sigrist, 1999) e novos lasers estão sendo utilizados como fontes de radiação, além de células fotoacústicas com maior sensibilidade (Baptista Filho *et al.*, 2006).

## 3.2 Considerações Teóricas da Espectroscopia Fotoacústica

O efeito fotoacústico consiste na conversão da energia luminosa em som. Ele se baseia nas mudanças locais de pressão na amostra, devido à excitação vibracional, rotacional e eletrônica de suas moléculas ao absorver energia eletromagnética. As moléculas absorvem esta energia e passam do seu estado fundamental  $E_0$  para um estado excitado  $E_1$ , de forma que  $E_1 - E_0 = h\nu$  ( $h$  é a constante de Planck,  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s e  $\nu$  é a frequência do fóton absorvido). As moléculas então retornam ao seu estado fundamental  $E_0$ , perdendo a energia absorvida através de processos de relaxação (processos radiativos e não-radiativos) e eventos químicos (processos fotoquímicos) (Sigrist, 1994b).

Nos processos radiativos de relaxação, a radiação é emitida espontaneamente e o tempo de decaimento da energia absorvida é maior que nos processos não-radiativos, no qual as moléculas perdem a energia absorvida através de relaxação colisional (colisões entre as moléculas), gerando calor dentro da amostra (Sigrist, 1994b).

Em processos de excitação no infravermelho, o processo radiativo tem o tempo de decaimento de  $10^{-1}$ – $10^{-3}$ s, o que é considerado longo em comparação à relaxação não-radiativo, onde o seu tempo de decaimento característico é de  $10^{-6}$ – $10^{-9}$ s. Portanto, o processo não-radiativo predomina no efeito fotoacústico, e desta forma parte da energia absorvida pelas moléculas do gás é convertida em energia térmica (Sigrist, 1994b). Cada molécula absorve energia em determinados comprimentos de onda da faixa espectral do laser, sendo possível obter o espectro fotoacústico do gás, tornando, esta técnica seletiva. O espectro de absorção é único para cada molécula, como uma “impressão digital”, particularmente na região de comprimento de onda no infravermelho.

Desta forma, o aquecimento produzido pelo calor gerado dentro do gás é modulado, devido à modulação da radiação incidente, e causa uma variação local na temperatura. Como esta variação da temperatura ocorre a volume constante, haverá uma variação da pressão na amostra gasosa.

Esta variação de pressão produz ondas acústicas que são detectadas por microfones localizados no interior de uma cavidade ressonante da célula fotoacústica, que contém o gás a ser medido. A Figura 5 representa um esquema da geração do efeito fotoacústico.

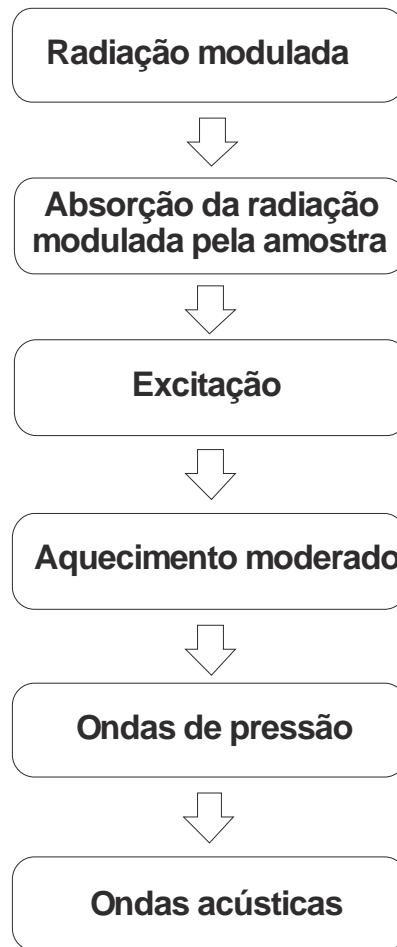


Figura 5 – Esquema ilustrativo para a geração da onda acústica gerada pela absorção de radiação modulada.

A teoria da geração e da detecção do sinal fotoacústico em meios gasosos foi esboçada primeiramente por Kreuzer e seguido por diversos autores, como Hunter e Turtle (1980) e Tam (1983) (Sigrist, 1994b; Meyer, 1990).

A geração do sinal fotoacústico é dividida em duas categorias: a produção de calor no gás pela absorção da radiação eletromagnética e a geração de ondas acústicas. Modulando-se (em intensidade ou em comprimento de onda) a radiação incidente, o aquecimento da amostra torna-se periódico. Para o caso de modulação em intensidade do feixe de excitação e ausência de saturação óptica, a densidade de calor depositado na amostra ( $H$ ) é diretamente proporcional à concentração ( $N$ ), a secção de choque de absorção do gás absorvedor ( $\sigma$ ) e a intensidade da radiação incidente ( $I_0$ ). Assim, a produção de calor no gás é descrita pela equação (Sigrist, 1994b):

$$H(\mathbf{r}, t) = N\sigma I_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

onde  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular de modulação da radiação incidente.

As ondas acústicas são geradas a partir de fenômenos termodinâmicos e da mecânica dos fluidos.

O sinal fotoacústico é medido em cada comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação, pois cada molécula absorve energia em determinados comprimentos de onda.

Para uma amostra monocomponente, o sinal fotoacústico é determinado pela equação:

$$S(\lambda) = CP(\lambda)N_{tot}c\sigma(\lambda) \quad (2)$$

onde C é a constante de acoplamento da célula, P é a potência emitida pelo laser,  $N_{tot}$  é a densidade total de moléculas (para uma pressão de 1013hPa e temperatura de 20°C,  $N_{tot} \approx 2,5 \cdot 10^{19}$  moléculas/cm<sup>3</sup>) e c é a fração molar do gás absorvedor. O coeficiente de absorção do gás é dado por:  $\alpha(\lambda) = N_{tot}\sigma(\lambda)$  (Sigrist, 1994b).

Utilizando a expressão acima, pode-se determinar a concentração mínima detectável do gás:

$$c_{min} = \frac{S_{min}}{N_{tot}CP\sigma} = \frac{S_{min}}{CP\alpha} \quad (4)$$

onde  $S_{min}$  é o sinal mínimo para um gás não-absorvedor inerte, normalmente o sinal do ruído eletrônico.

Para uma amostra multicomponente, determina-se o sinal fotoacústico em vários comprimentos de onda ( $\lambda_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, m$ ), tendo como base o espectro de absorção de cada molécula. O sinal fotoacústico é determinado por:

$$S(\lambda_i) = S_i = CP(\lambda_i)N_{tot} \sum_{j=1}^n c_i \sigma_{ij} \quad (5)$$

com  $i = 1, 2, \dots, m$  e  $j = 1, 2, \dots, n$ ;  $m \geq n$ , onde  $n$  é o número de espécies químicas que compõem a amostra.

A concentração da  $j$ -ésima molécula presente na amostra é determinada pela equação:

$$c_j = \frac{1}{CN_{tot}} \sum_{i=1}^m (\sigma_{ij})^{-1} \left( \frac{S_i}{P_i} \right) \quad (6)$$

onde  $(\sigma_{ij})^{-1}$  é a inversa da matriz  $(\sigma_{ij})$ .

As células fotoacústicas possuem características individuais, que dependem da sua geometria e da sua sensibilidade. A constante da célula  $C$  é expressa como:

$$C = \frac{(\gamma - 1)GLQ}{\omega_1 V} R_{mic} p(r_{mic}) \quad (5)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente adiabático do gás,  $L$  e  $V$  são respectivamente o comprimento e o volume da célula fotoacústica ressonante,  $G$  é a integral de acoplamento entre o feixe de excitação e os modos de ressonância acústicos da célula,  $p(r_{mic})$  é a distribuição de pressão,  $\omega$  a frequência de ressonância,  $R_{mic}$  é a sensibilidade do microfone (em milivolts por pascal, geralmente de 10-100mV/Pa) e  $Q$  é fator de qualidade da ressonância. O fator  $Q$  é descrito como:

$$Q = \frac{\omega}{\Delta\omega} \quad (6)$$

onde  $\omega$  é a frequência de ressonância e  $\Delta\omega$  é a largura a meia-altura da ressonância.

A constante  $C$  da célula é determinada através de medidas de calibração utilizando a equação (2), utilizando-se uma mistura certificada de gás, empregando um gás certificado (geralmente etileno), com secções de choque de absorção e concentração conhecidas (Sigrist, 1994a).

## Capítulo 4

### 4.1 Arranjo experimental

#### 4.1.1 A espectroscopia fotoacústica.

O arranjo experimental empregado nas medidas de detecção fotoacústica de traços de gases é mostrado esquematicamente na Figura 6.

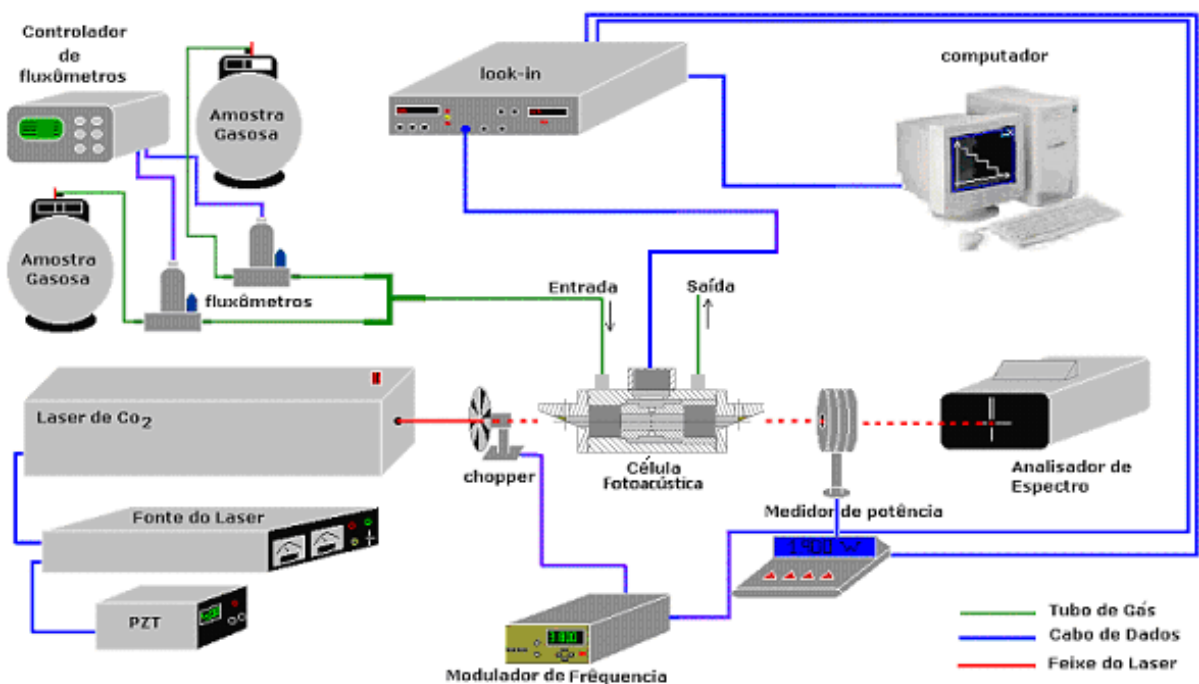


Figura 6 – Arranjo Experimental

A fonte de radiação é um laser de CO<sub>2</sub>, (Lasertech Group inc - LTG) modelo LTG150 626G, que contém uma rede de difração ajustada através de um micrômetro, e emite na faixa de comprimentos de onda infravermelho de 9,2 $\mu$ m a 10,6 $\mu$ m. Este laser possui modo transversal TEM<sub>00</sub>, com polarização horizontal. Seu ressonador tem 110 cm de comprimento e emite um feixe com diâmetro de 3,7mm com um ângulo de divergência de 3,7 mrad. A potência máxima é de 12W. Este sistema possui um sistema piezotransdutor, que desloca levemente (alguns  $\mu$ m) um dos espelhos do ressonador, alterando o comprimento de sua cavidade óptica. Com

isso, é possível um ajuste fino no comprimento de onda desejado e uma otimização da potência emitida. A radiação emitida pelo laser é modulada através de um chopper (New Focus, 3605), que pode variar sua frequência entre 100 Hz e 6 kHz, com passo mínimo de 10 Hz.

A montagem também contém uma célula fotoacústica ressonante, com volume constante, possuindo apenas a entrada e a saída do gás. A absorção modulada da luz pela amostra gera um sinal acústico, que é detectado pelos microfones e convertido em um sinal elétrico. Um ou mais microfones estão distribuídos de forma simétrica no centro e ao redor desta cavidade ressonante (Figura 7). Utiliza-se também um pré-amplificador que amplifica o sinal elétrico proveniente dos mesmos. Nas extremidades da cavidade existem janelas ópticas transparentes, que permitem a entrada e a saída da radiação emitida pelo laser. Para se ter uma maior sensibilidade no processo de detecção do sinal fotoacústico, deve-se considerar a geometria da célula e outros fatores, como a constante de acoplamento da célula ( $C$ ) e o fator  $Q$  de qualidade.

A célula fotoacústica possui características individuais que faz com que a montagem experimental tenha diferentes parâmetros de caracterização do sistema. Portanto, se faz necessário calibrar cada célula utilizada em experimentos diferentes, principalmente empregando fonte de radiação diversificada.

Neste trabalho, foi utilizada uma célula fotoacústica composta por uma cavidade ressonante de 68 mm de comprimento e 18 mm de diâmetro, e possui oito microfones distribuídos simetricamente em torno da cavidade. As janelas ópticas são de seleneto de zinco ( $ZnSe$ ) e estão dispostas em ângulo de Brewster, o que reduz a reflexão da radiação incidente. Esta célula foi desenvolvida no Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH), em Zurique, pelo grupo liderado pelo Prof. M. Sigrist. Para esta célula fotoacústica foram obtidos experimentalmente, um fator de qualidade  $Q = 24,7$  e uma constante de acoplamento da célula no valor de  $40,2 \text{ VcmW}^{-1}$ . A frequência de ressonância desta célula é de 2,4 kHz.

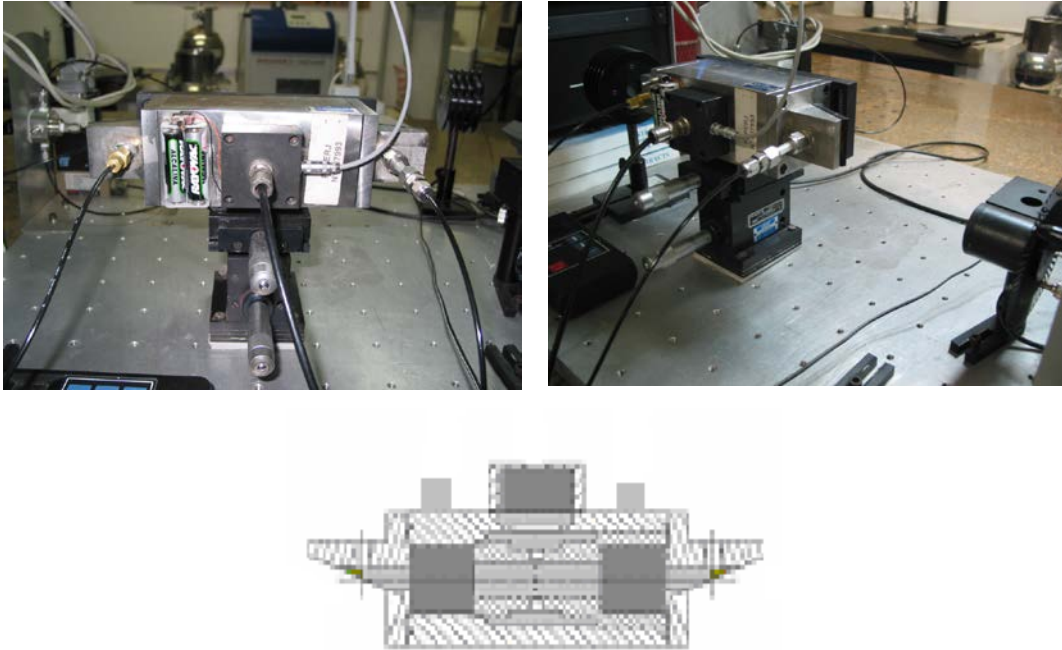


Figura 7- Figura e fotos da célula fotoacústica ressonante.

O sinal fotoacústico, após ser detectado pelos microfones, é convertido em sinal elétrico e enviado para um amplificador lock-in (Stanford Research Systems, SR 850) que filtra sinais com frequências diferentes da ressonância da célula utilizada. Este sinal detectado é filtrado, amplificado e processado em amplitude e fase. Os dados obtidos são enviados para um microcomputador.

A verificação da linha espectral emitida pelo laser é realizada utilizando-se um analisador de espectros (Macken Instruments, Inc. Modelo 16 A). A potência do laser é monitorada por um medidor de potência (Orion TH, Ophir Optronics, Inc.) e utilizada para a normalização do sinal fotoacústico. Através de uma porta serial, os valores obtidos pelo medidor de potência podem ser armazenados em um microcomputador.

O fluxo dos gases usados é controlado por fluxômetros (controladores de fluxos eletrônicos) (Brooks), podendo variar em faixa de 0L/h a 5L/h, com passos de 0,005L/h. Posteriormente, os fluxos dos gases são conectados na célula fotoacústica para análises.

A partir do programa computacional de simulação Hitran-PC e da literatura, as seções de choque de absorção das moléculas podem ser obtidas.

A Figura 8 mostra uma foto do arranjo experimental destacando o laser de CO<sub>2</sub> e a célula fotoacústica.





Figura 8 – Foto do arranjo experimental (laser de CO<sub>2</sub> e a célula fotoacústica)

Para realizar as medidas de calibração da célula ressonante, utilizou-se uma mistura certificada do gás etileno (White Martins). O etileno é utilizado por ser inerte e apolar, e ser bom absorvedor na faixa de emissão do laser CO<sub>2</sub>. A linha espectral adotada para esta calibração foi a 10P14 ( $k= 949,51 \text{ cm}^{-1}$ ), pois este gás absorve mais fortemente neste número de onda. Utilizando fluxômetros de precisão, tornou-se possível a diluição do etileno em nitrogênio. Esta calibração se faz necessária para conhecer o desempenho da célula ressonante, de modo a determinar o limite de detecção do método fotoacústico.

#### 4.1.2 URAS (Analisador Infravermelho)

O URAS (Analisador infravermelho de gases - Marca ABB) é um analisador de gases, cujo princípio de funcionamento também consiste no efeito fotoacústico.

O URAS contém uma fonte de radiação infravermelha, modulada por um chopper, que passa por duas células, uma contendo um gás inerte, normalmente o nitrogênio (célula de referência) e a outra contendo o gás absorvedor a ser analisado.

A radiação que sai das duas células possuem intensidades diferentes, devido à absorção da radiação por algumas moléculas na célula de amostra e o fato do  $N_2$  não absorver radiação nesse comprimento de onda. O sistema de detecção do URAS consiste em duas câmaras seladas separadas por um diafragma ou membrana capacitiva e ambas são preenchidas com gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. A radiação modulada, com intensidade diferente, ao incidir nas duas câmaras do detector, gera um aquecimento periódico, produzindo uma diferença de pressão que resulta num sinal elétrico. Esse sinal equivale à concentração do componente do gás analisado, que é amplificado. Através de uma curva de calibração realizada pelo fabricante, o sinal elétrico é convertido em concentração do gás e indicado em um painel frontal.

Os gases que podem ser detectados pelo analisador infravermelho URAS são:  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  e  $CH_4$ . A Figura 9 mostra o esquema interno e a Figura 10 a foto externa do Analisador infravermelho URAS.

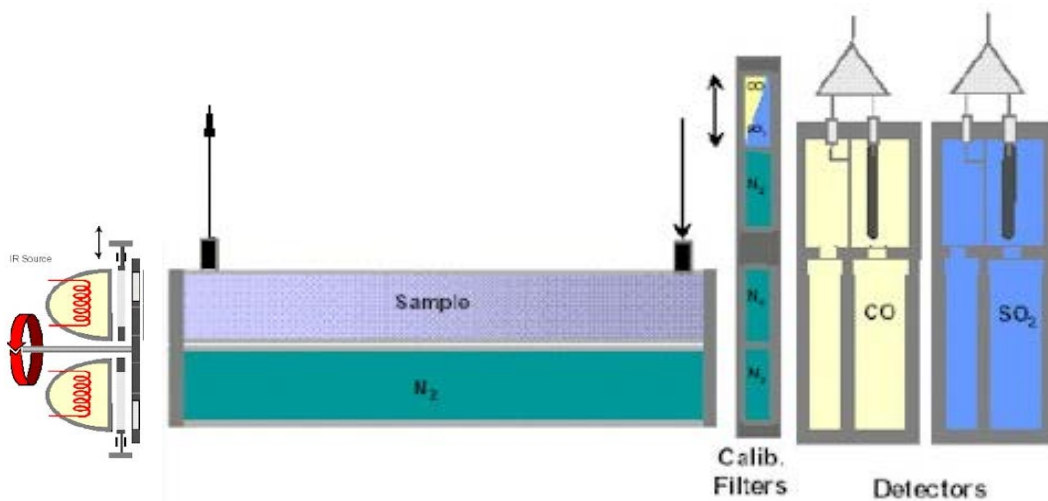


Figura 9 - Esquema de detecção do URAS.



Figura 10 – Foto do Analisador Infravermelho – URAS.

#### 4.1.3 Sistema Coletor de amostra

Para a coleta de amostras gasosas no campo, utilizou-se um sistema de bombeamento denominado Ambient Volatile Organic Canister Sample (AVOCS), ou seja, coletor de amostras orgânicas voláteis do ambiente. O armazenamento e o transporte dos gases são realizados em sacolas plásticas (Tedlar) ou em recipientes metálicos (canisters).

Também é possível a coleta das amostras utilizando apenas o canister, pois este consiste num recipiente metálico pré-evacuado que, por diferença de pressão, suga a amostra gasosa quando é aberto. Para retirar a amostra do canister utilizou-se uma bomba de vácuo (introduzida antes da célula). O fluxo da amostra é controlado através de fluxômetros, assim a pressão no interior da célula se conserva próxima à pressão ambiente. As amostras gasosas são introduzidas diretamente na cavidade ressonante da célula fotoacústica para se efetuar as medidas.

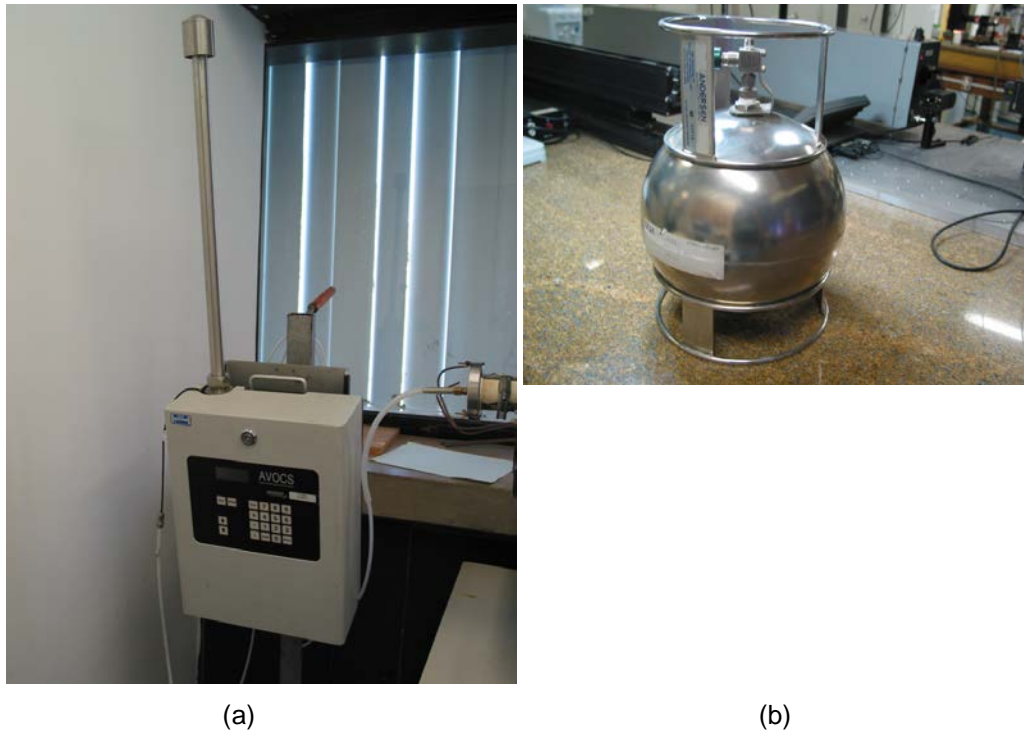


Figura 11 – (a) foto do coletor de gases (AVOCS) e (b) foto do recipiente metálico (Canister).

Os canisters podem ser reaproveitados através de um processo de limpeza, que consiste em evacuá-los a uma pressão de  $10^{-4}$  torr, por pelo menos duas horas.

## Capítulo 5

### 5.1 Calibração

Foram realizadas medidas de calibração a fim de se verificar o desempenho do sistema fotoacústico utilizado neste trabalho. Como já mencionado, para a calibração usou-se o gás etileno ( $C_2H_4$ ) - White Martins, em concentração de 100 ppmV e 1 ppmV.

#### 5.1.1 Coeficiente de Absorção Óptica

Primeiramente, realizou-se uma medida de absorção pelo gás etileno na faixa espectral emitida pelo laser de  $CO_2$ . Realizaram-se medidas para verificar as linhas emitidas pelo laser de  $CO_2$  nas quais as moléculas do gás etileno absorvem a radiação. Aproveitando o fato de que cada molécula tem um coeficiente de absorção óptico diferente para cada comprimento de onda de radiação incidente, portanto, realizou-se uma medida de coeficiente de absorção do gás etileno variando os comprimentos de onda da radiação emitida pelo laser de  $CO_2$ .

Este procedimento permite observar que o gás etileno tem uma intensa absorção na linha 10P14 ( $k= 949,51 \text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 12 mostra a comparação entre o valor experimental do coeficiente de absorção do gás, obtido no laboratório e o coeficiente de absorção teórico. Portanto, a linha espectral adotada para a calibração e para as análises das amostras foi a 10P14.

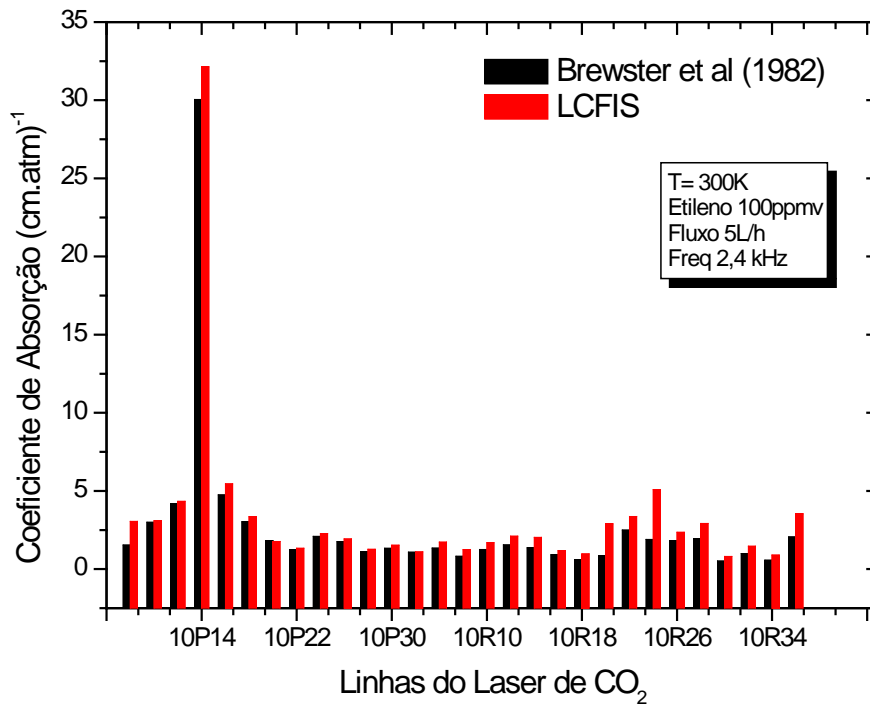


Figura 12 – Medidas de coeficiente de absorção óptico do etileno na banda 10P e 10R do laser de CO<sub>2</sub> para a célula fotoacústica.

### 5.1.2 Frequência de ressonância

Para se obter a frequência de ressonância, realizou-se uma varredura da frequência de modulação da radiação do laser, com a finalidade de encontrar a frequência de ressonância da célula fotoacústica, ou seja, a frequência que possibilita uma amplificação máxima do sinal fotoacústico. Utilizando um fluxo de 5 L/h do gás etileno na concentração de 1ppmV. A linha espectral utilizada é a de maior absorção do gás etileno, 10P14.

Variou-se a frequência de modulação da radiação emitida pelo laser de 1,0 a 3,5 kHz, encontrando a frequência de ressonância em 2,4 kHz. A alta frequência de ressonância da célula permite a obtenção de um melhor sinal fotoacústico, pois diminui a interferência de ruídos externos. A frequência de ressonância depende da geometria da célula e do tamanho da cavidade ressonante. A Figura 13 mostra a curva da varredura de frequência de modulação, demonstrando a ressonância da célula fotoacústica.

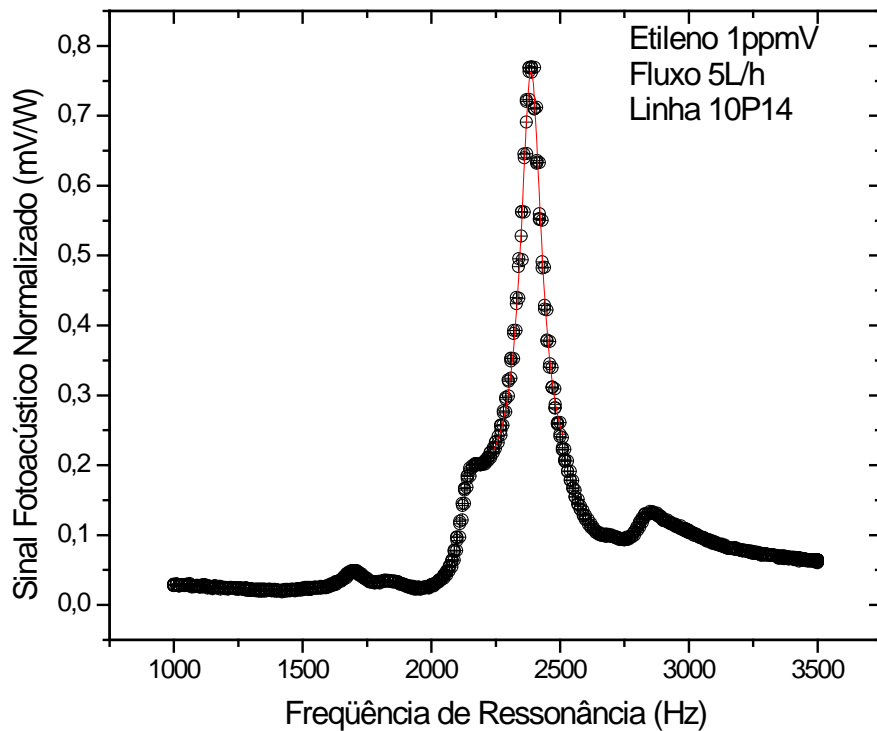


Figura 13 – Curva de freqüência de ressonância da célula fotoacústica.

Alguns modos de ressonâncias (pequenos picos) ficaram presentes na varredura da freqüência de modulação da radiação do laser, porém estes modos ressonantes se devem à variação eletrônica do chopper quando é selecionado algumas trocas de freqüência e também a outras ressonâncias da própria célula. Portanto a freqüência escolhida é a de maior sinal fotoacústico.

Pequenas variações na freqüência de ressonância para gases e concentrações diferentes. Entretanto, as variações são mínimas e para a realização das medidas de espectroscopia fotoacústica, adotou-se uma freqüência (neste caso, 2,4 kHz) para a realização de todos os experimentos. A Figura 14 mostra a pequena variação na freqüência de ressonância para várias concentrações do gás etileno.

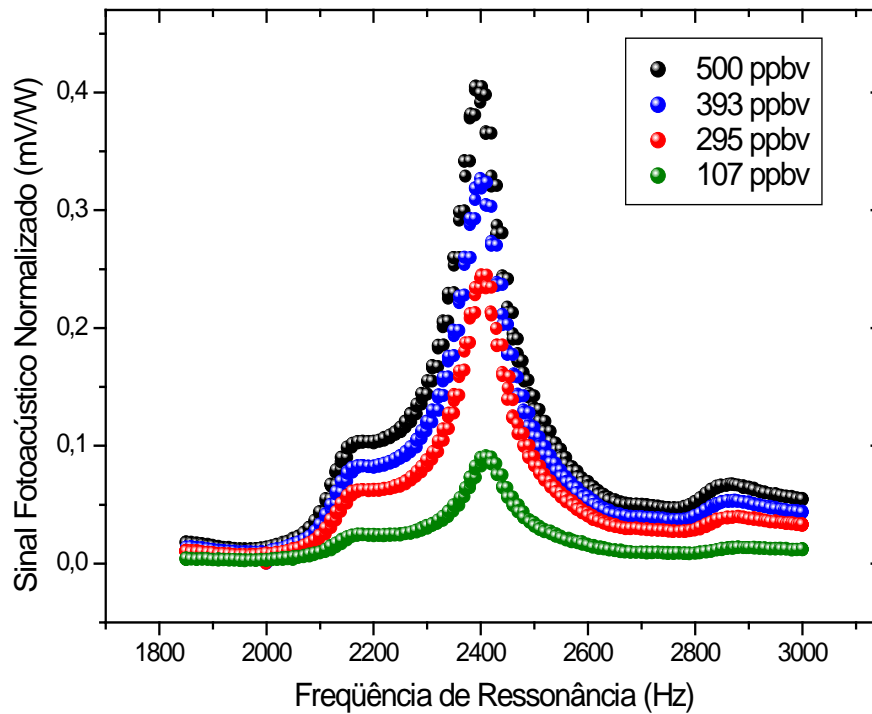


Figura 14 – Freqüência de ressonância da célula fotoacústica para várias concentrações do gás etileno.

### 5.1.3 Linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser.

Algumas flutuações na potência do laser influenciam no sinal fotoacústico, pois este sinal depende diretamente da potência do laser. Por isso, normalizou-se o sinal fotoacústico pela potência do laser, ou seja, fez-se uma divisão do sinal pela potência, obtendo assim um sinal praticamente constante.

Para demonstrar a linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser foi realizada uma variação da potência do laser, utilizando um fluxo de 5L/h do gás etileno (1ppmV) na linha 10P14 e freqüência de ressonância de 2,4 kHz. A proporcionalidade do sinal fotoacústico com a potência pode ser observada no gráfico da Figura 15.



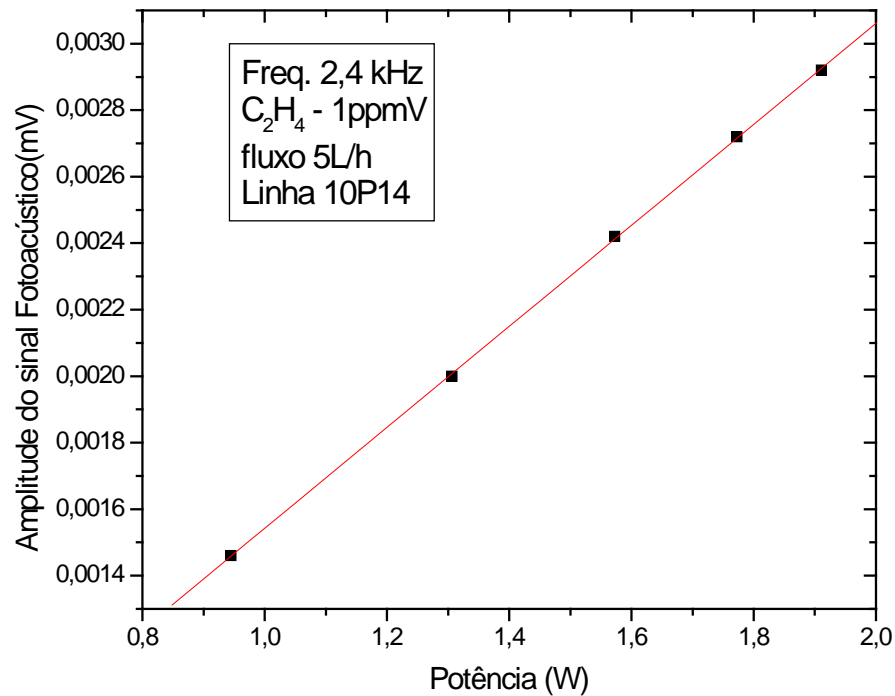


Figura 15 - Linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser.

#### 5.1.4 Cascata de diluição e limite de detecção da célula Fotoacústica.

Com os dados obtidos anteriormente, foram realizadas outras curvas de calibração, utilizando fluxos diferentes do gás etileno diluído em nitrogênio e obtendo-se várias concentrações deste.

Primeiramente foi realizada uma cascata de diluição do gás etileno para vários valores de fluxos. A Figura 16 apresenta a cascata de diluição realizada no laboratório.

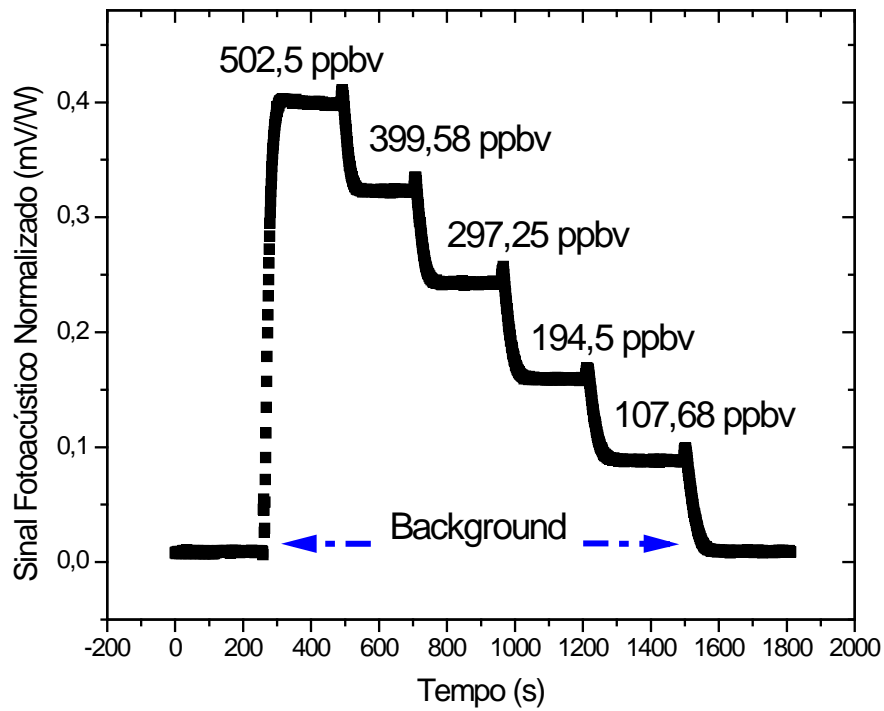


Figura 16 – Cascata de diluição do etileno.

Após a obtenção desta cascata de diluição, obteve-se a média para cada patamar, ou seja, as médias dos sinais fotoacústicos normalizados para cada concentração. A Figura 17 mostra a linearidade do sinal fotoacústico normalizado com a concentração do gás etileno.

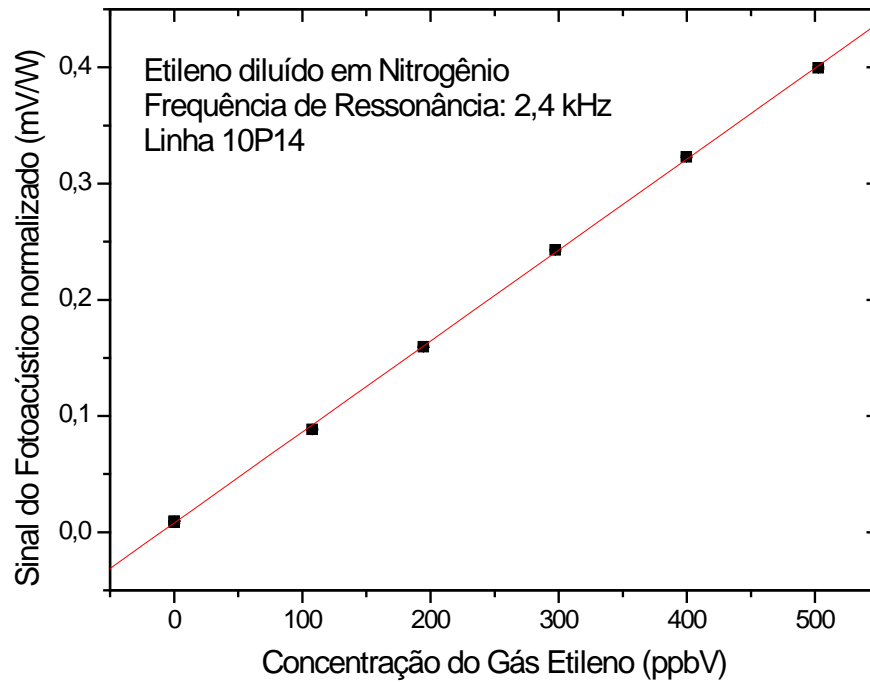


Figura 17 - Linearidade do sinal fotoacústico com a concentração do gás etileno.

De acordo com a demonstração da linearidade do sinal fotoacústico normalizado com a concentração do gás, foi possível obter os valores das concentrações do gás etileno nas amostras gasosas coletadas em campo.

Através de uma cascata de diluição do gás etileno em concentrações ainda menores, obteve-se o limite de detecção experimental para este espectrômetro fotoacústico, confirmando a sensibilidade da técnica. Portanto, realizou-se uma cascata de diluição utilizando fluxos mais baixos do gás etileno, obtendo-se assim concentrações mínimas deste gás.

A Figura 18 apresenta a sensibilidade da célula fotoacústica utilizada, e a determinação do limite de detecção fotoacústico experimental para esta célula fotoacústica, acoplada a um laser de  $\text{CO}_2$ , em 9,95 ppbV.

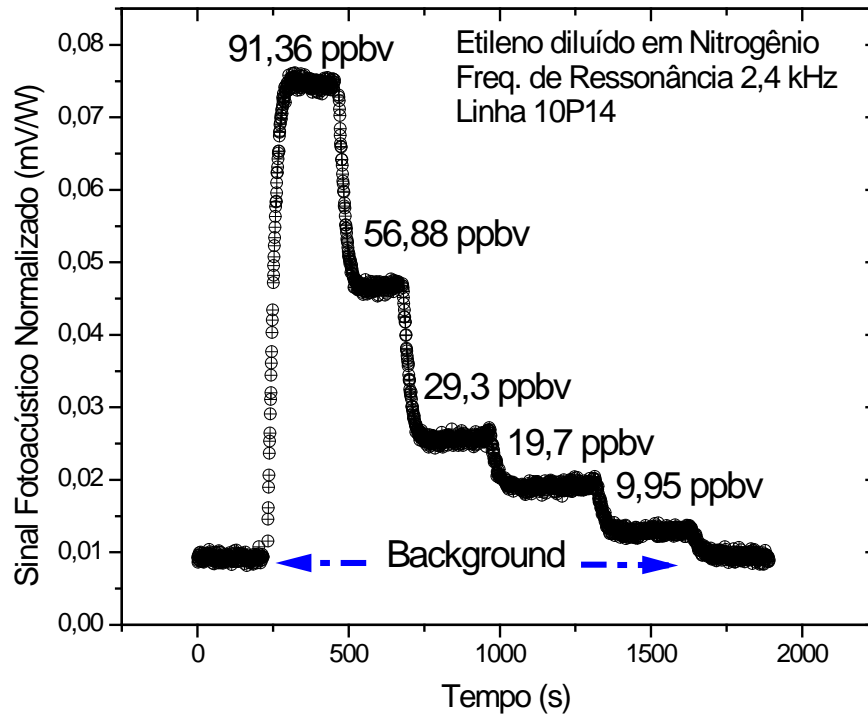


Figura 18 – Limite de detecção fotoacústico experimental.

Através de cálculos utilizando-se o sinal de fundo da célula, foi obtido o limite de detecção real de  $8,31\text{ppbV} \pm 0,5\text{ppbV}$  para o gás etileno para a técnica de espectroscopia fotoacústica. Este valor foi o menor encontrado para este espectrômetro fotoacústico, composto de um laser de  $\text{CO}_2$  e uma célula ressonante, anteriormente mencionada.

Também foi calculada uma média da amplitude do sinal fotoacústico para cada patamares de concentração (Figura 19), obtendo-se uma linearidade do sinal fotoacústico normalizado com a concentração do gás etileno para concentrações mais baixas. Pode-se observar que o ajuste não se apresenta tão linearmente com as médias das concentrações. Este fato se deve ao ruído experimental que se apresenta maior em sinais fotoacústicos próximos ao sinal de fundo do sistema (background).

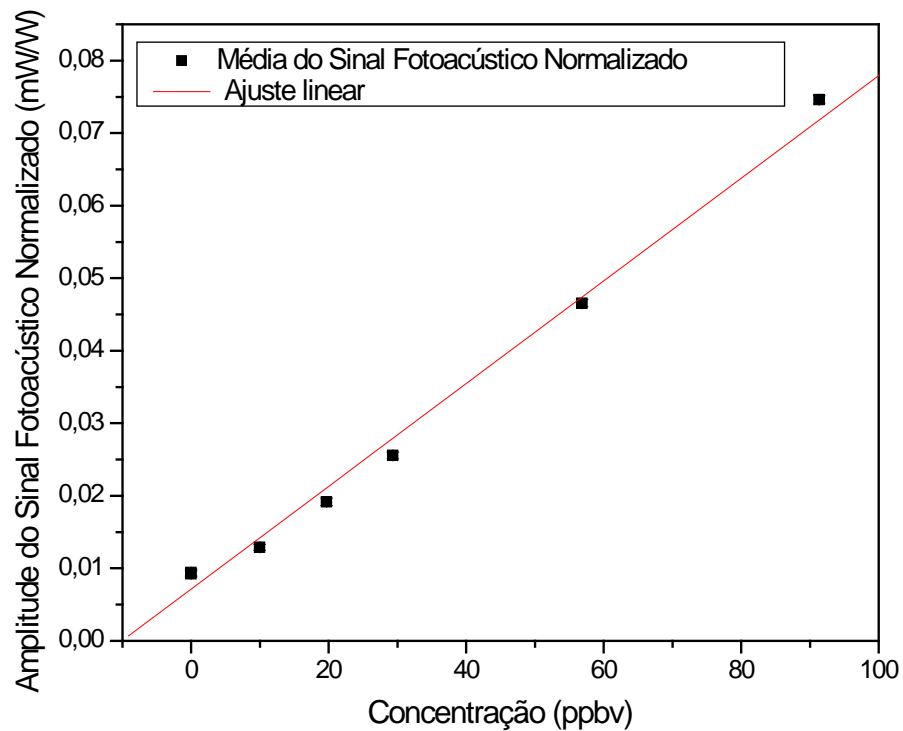


Figura 19 – Média dos sinais fotoacústicos para a cascata de limite de detecção.

## 5.2 Resultado experimental

### 5.2.1 Considerações iniciais

O setor de transporte da cidade de Campos dos Goytacazes se destaca como uma fonte móvel de poluição atmosférica. Esta fonte emite diariamente vários tipos de gases e particulado durante a queima de combustível fóssil. Nesta seção são apresentadas concentrações de moléculas de  $C_2H_4$ , detectados por meio da espectroscopia fotoacústica, e de moléculas de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $NO$  detectadas por meio do Analisador Infravermelho – URAS, das amostras coletadas na exaustão de ônibus urbano e microônibus da cidade.

### 5.2.2 Coleta das amostras

Foram coletadas na cidade de Campos dos Goytacazes, entre os meses de junho e setembro de 2007, amostras de gases emitidos durante a exaustão de ônibus urbano de quatro empresas, que utilizam o óleo diesel como combustível, a fim de obter uma análise qualitativa da emissão gasosa de ônibus urbanos.

Para este trabalho foram coletadas amostras em duas seqüências em cada ônibus: a primeira com o ônibus ligado e sem aceleração, com o motor entre 600 e 700 RPM (rotações por minuto) e a segunda com o ônibus ligado e com aceleração, com o motor entre 2000 e 2500 RPM.

Dessas empresas, duas (Empresa A, Empresa B), referem-se aos ônibus urbanos de maior circulação da cidade, sendo as representantes neste trabalho da frota de ônibus urbano do município. Os ônibus destas empresas apresentam com pelo menos dez anos de uso e não apresentam filtros em seus escapamentos.

A terceira empresa (Empresa C) é particular e contém microônibus em sua frota. Esta empresa não é representativa para a cidade, pois sua circulação não é significativa em comparação aos ônibus urbanos que circulam diariamente na cidade. A quarta empresa (Empresa D) é composta por ônibus mais novos e também é uma empresa de transporte coletivo da cidade, porém sua circulação é menor, poucas linhas e horários, e seu trajeto é entre a cidade e alguns distritos. Esta empresa possui um ônibus do ano de 2007, que serve como referência para este trabalho.

Em todas as coletas foi utilizado o sistema do canister para coletar e reservar a amostra. Utilizou-se filtros de partículas para retirar o particulado maior que 2  $\mu\text{m}$ .

A Figura 20 mostra a imagem do Canister e o procedimento de coleta de gases poluentes do tubo de descarga de um ônibus.



Figura 20 – Fotos do Canister e Procedimento de Coleta.

### 5.2.3 Análise das amostras coletadas.

As técnicas utilizadas, como mencionada anteriormente, foram a espectroscopia fotoacústica, onde obtiveram-se os resultados experimentais para a concentração de  $C_2H_4$  e o Analisador Infravermelho – URAS, no qual obtiveram-se as concentrações de CO, NO e  $CO_2$ .

As amostras foram analisadas em série e simultaneamente, utilizando-se a espectroscopia fotoacústica e o analisador infravermelho – URAS. Primeiro a amostra passava pela célula fotoacústica e depois pelo analisador infravermelho, em fluxo constante. Os resultados são apresentados abaixo e serão discutidos posteriormente. Também são apresentados em cada tabela a marca do motor e o ano de fabricação dos ônibus.

Os gráficos abaixo das tabelas comparam a relação das concentrações dos gases obtidos quando os ônibus estão sem aceleração e quando estão com aceleração.

Tabela 6 – Empresa A – Ônibus sem aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	$C_2H_4$ (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	$CO_2$ (ppmv)
Ônibus 1	1995	Mercedes Bens	10,4	80	42	5500
Ônibus 2	1996	Mercedes Bens	7,13	100	32	5700

Tabela 7 – Empresa A – Ônibus com aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	$C_2H_4$ (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	$CO_2$ (ppmv)
Ônibus 1	1995	Mercedes Bens	35,2	240	41	8100
Ônibus 2	1996	Mercedes Bens	46,6	450	27	10800

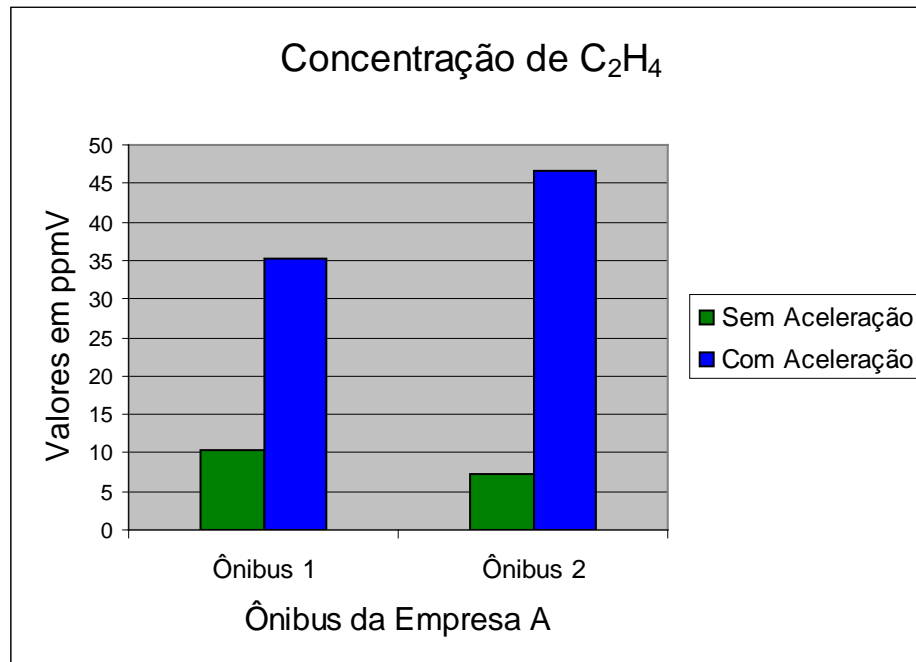


Figura 21 – Gráfico com a comparação das concentrações de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração.

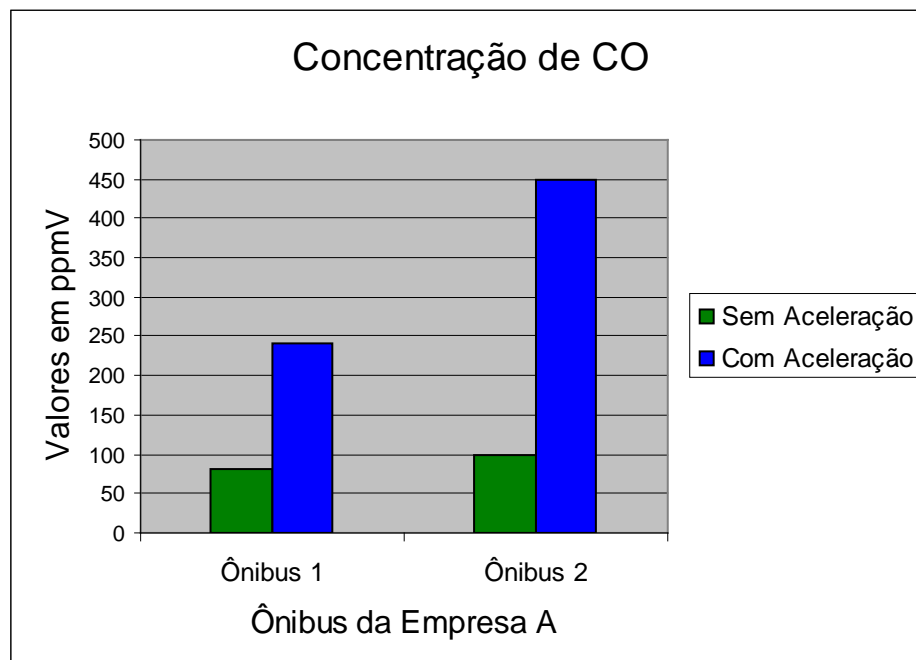


Figura 22 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração.



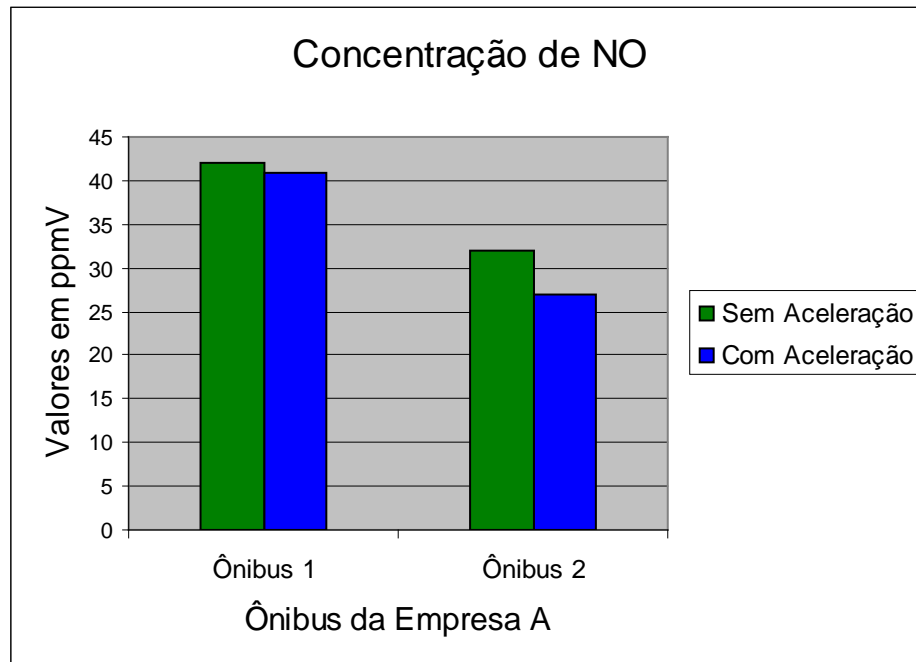


Figura 23 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração.

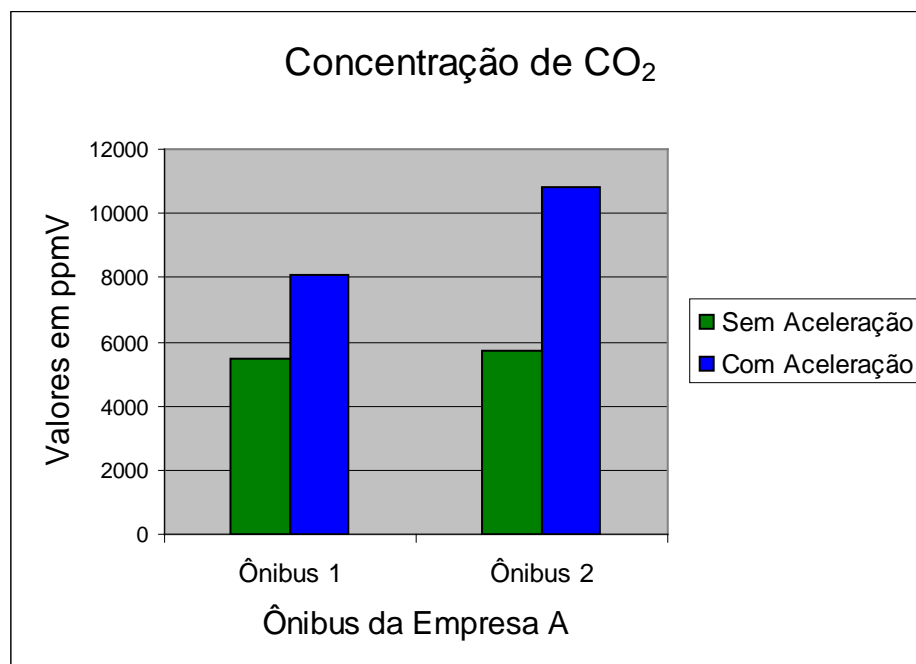


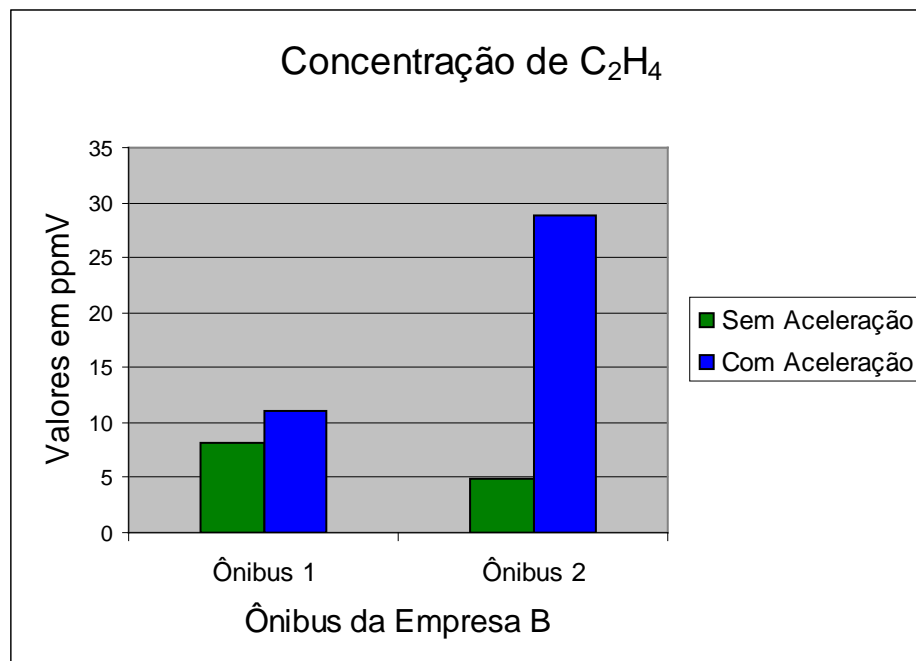
Figura 24 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO<sub>2</sub> quando os ônibus da empresa A estão sem aceleração e com aceleração

Tabela 8 – Empresa B – Ônibus sem aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Ônibus 1	1996	Mercedes Bens	8,22	120	8	5500
Ônibus 2	1996	Mercedes Bens	4,9	60	3	2300

Tabela 9 – Empresa B – Ônibus com aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Ônibus 1	1996	Mercedes Bens	10,99	140	19	7700
Ônibus 2	1996	Mercedes Bens	28,8	270	7	7700

Figura 25 – Gráfico com a comparação das concentrações de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração.

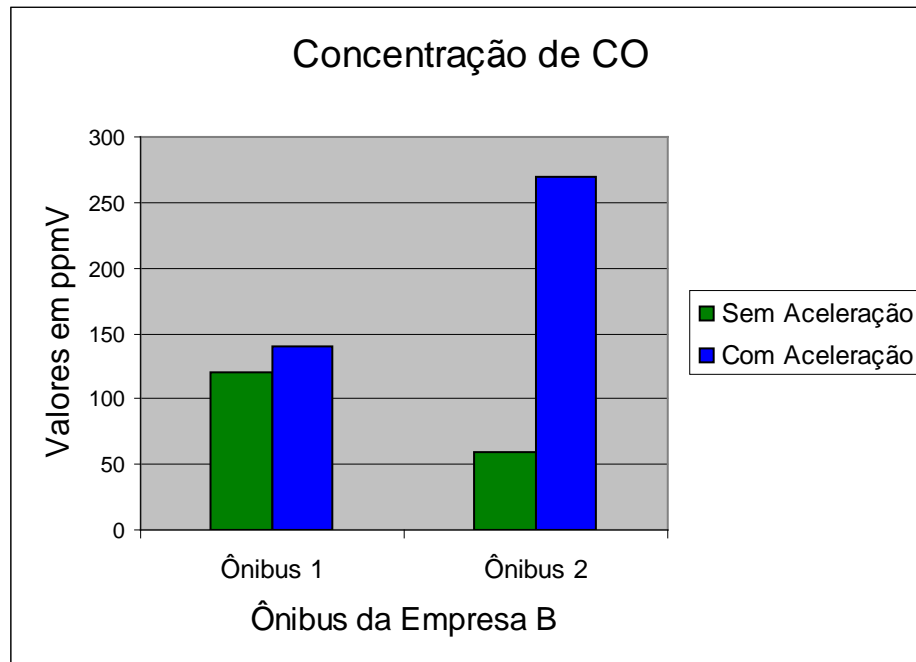


Figura 26 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração.

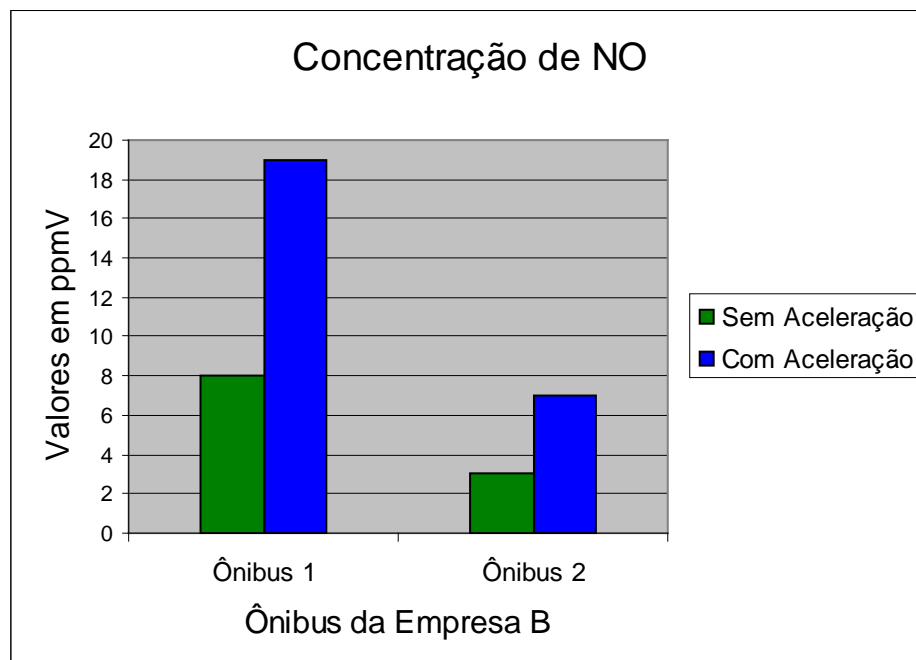


Figura 27 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração.

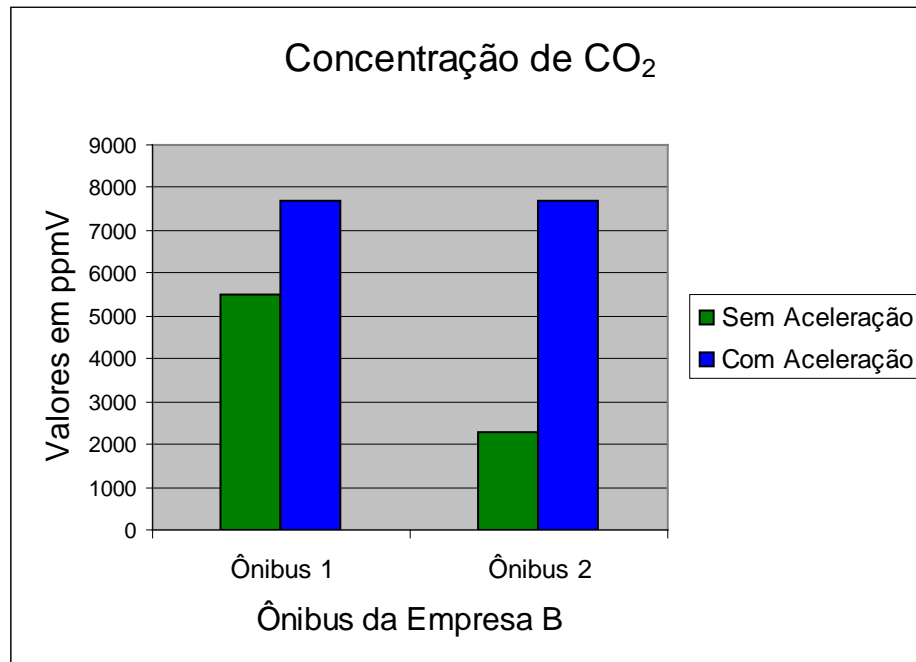


Figura 28 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO<sub>2</sub> quando os ônibus da empresa B estão sem aceleração e com aceleração

Tabela 10 – Empresa C – Ônibus sem aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Ônibus 1	1992	Mercedes Bens	1,26	20	15	600
Microônibus 2	2005	Mercedes Bens	0,57	20	15	2300

Tabela 11 – Empresa C – Ônibus com aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Ônibus 1	1992	Mercedes Bens	7,24	120	6	2700
Microônibus 2	2005	Mercedes Bens	3,61	110	48	9500

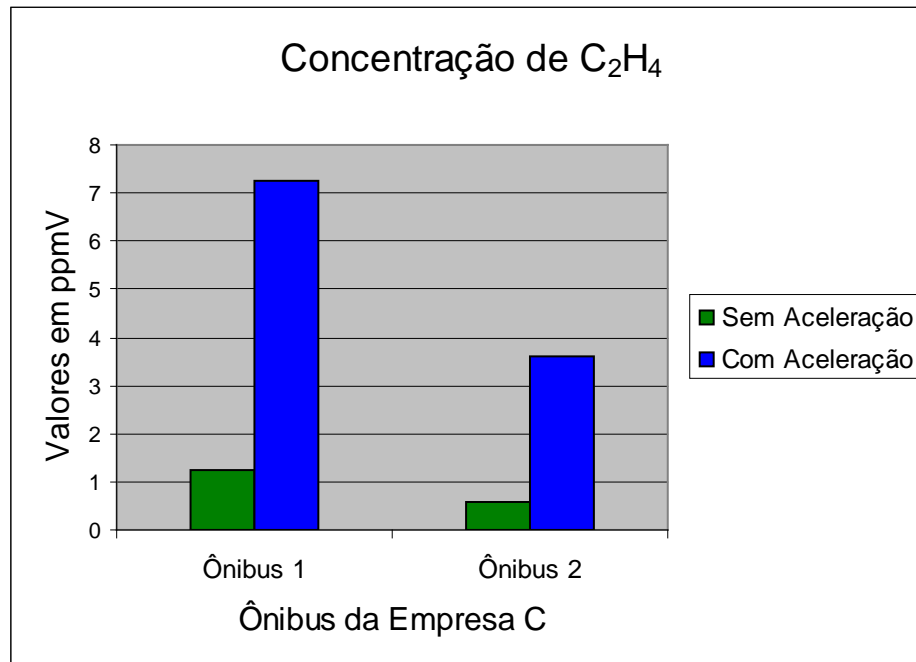


Figura 29 – Gráfico com a comparação das concentrações de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração.

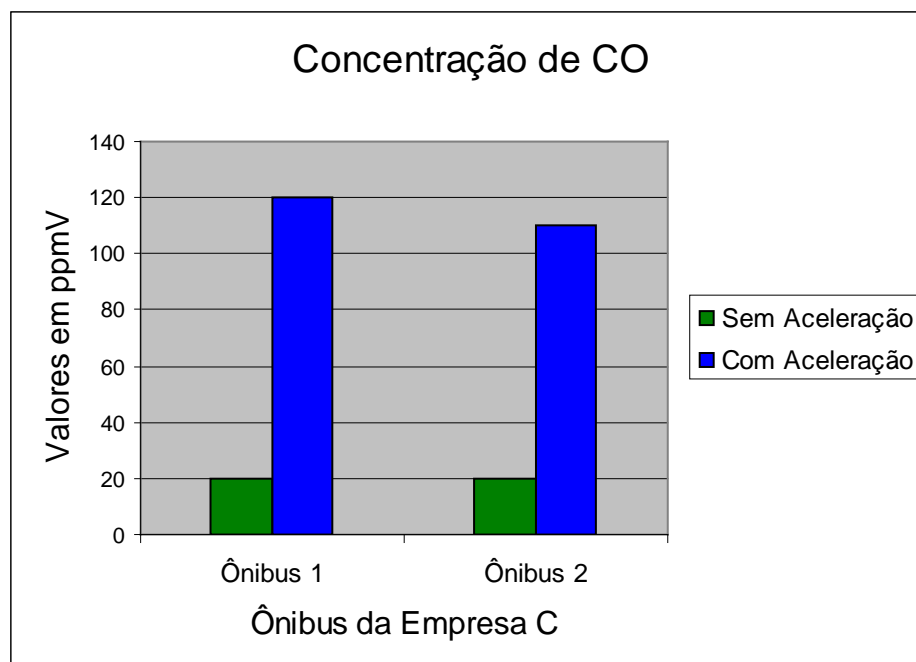


Figura 30 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração.

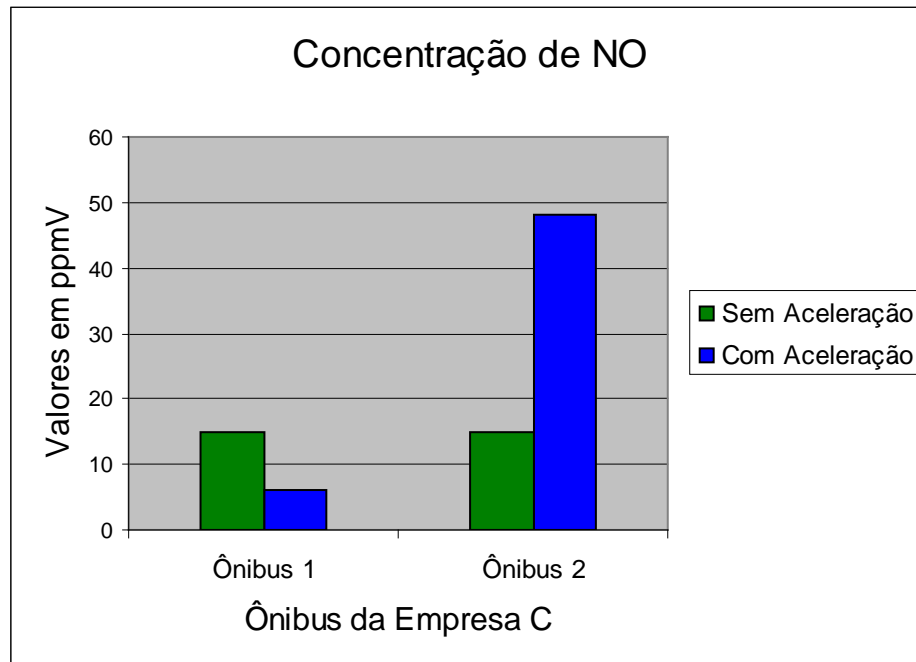


Figura 31 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração.

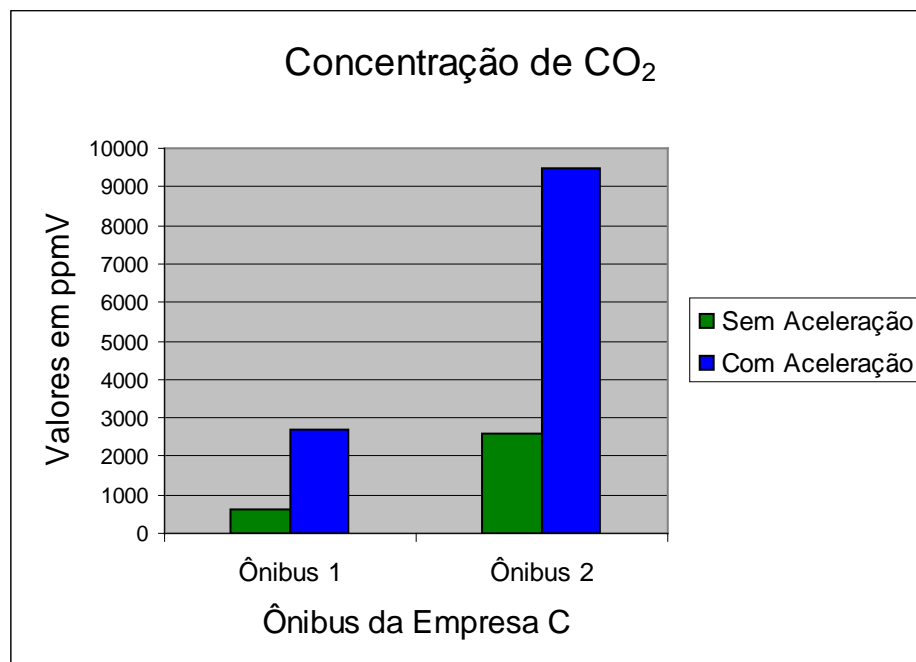


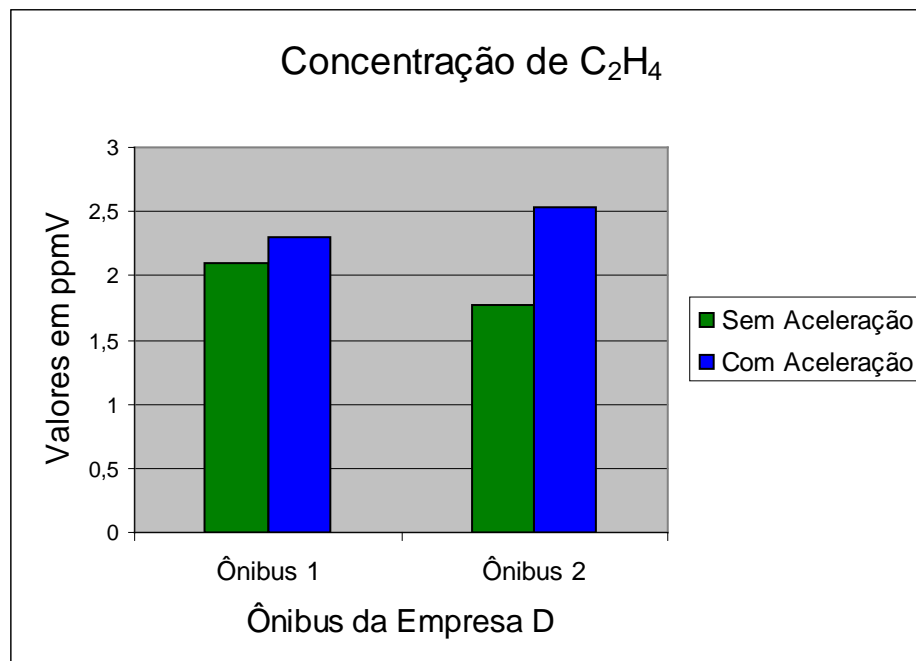
Figura 32 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO<sub>2</sub> quando os ônibus da empresa C estão sem aceleração e com aceleração.

Tabela 12 – Empresa D – Ônibus sem aceleração

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Ônibus 1	2006	Mercedes Bens	2,1	30	20	5800
Ônibus 2	2007	Mercedes Bens	1,77	40	27	6200

Tabela 13 – Empresa D – Ônibus com aceleração.

ÔNIBUS	ANO DE FABRICAÇÃO	MOTOR	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Ônibus 1	2006	Mercedes Bens	2,3	50	9	7700
Ônibus 2	2007	Mercedes Bens	2,53	70	31	8600

Figura 33 – Gráfico com a comparação das concentrações de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração

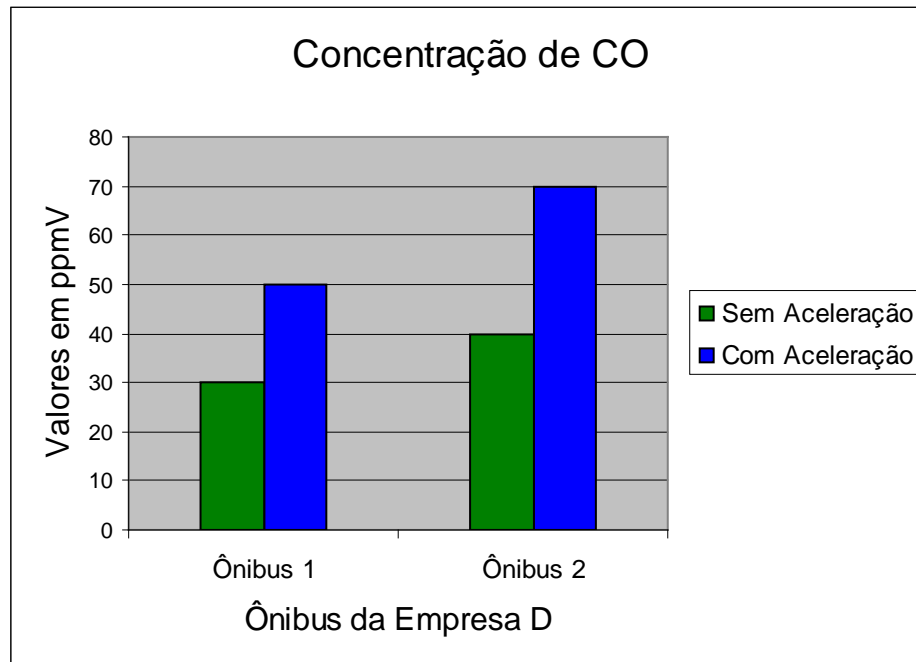


Figura 34 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração.

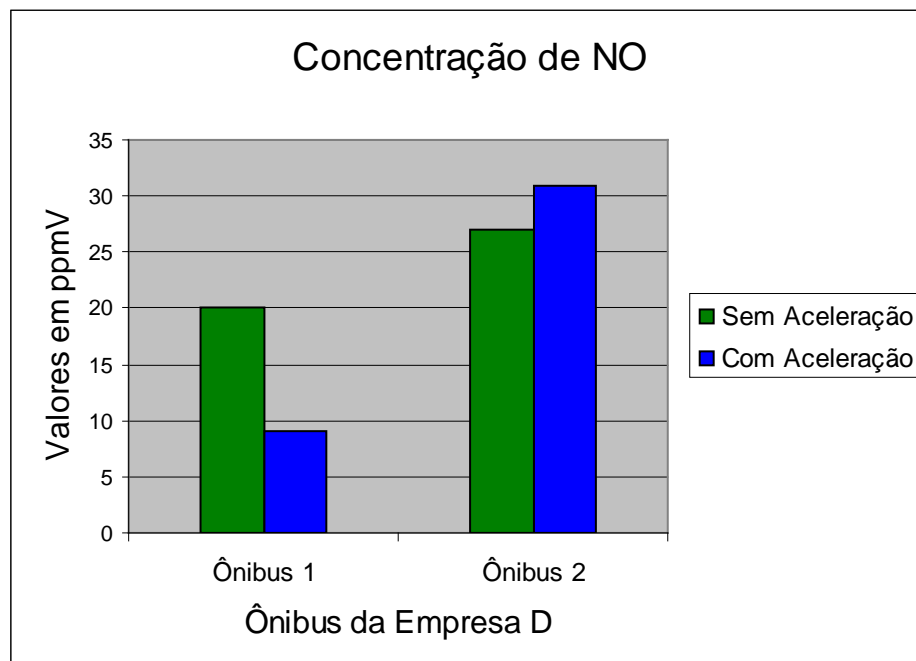


Figura 35 – Gráfico com a comparação das concentrações de NO quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração.



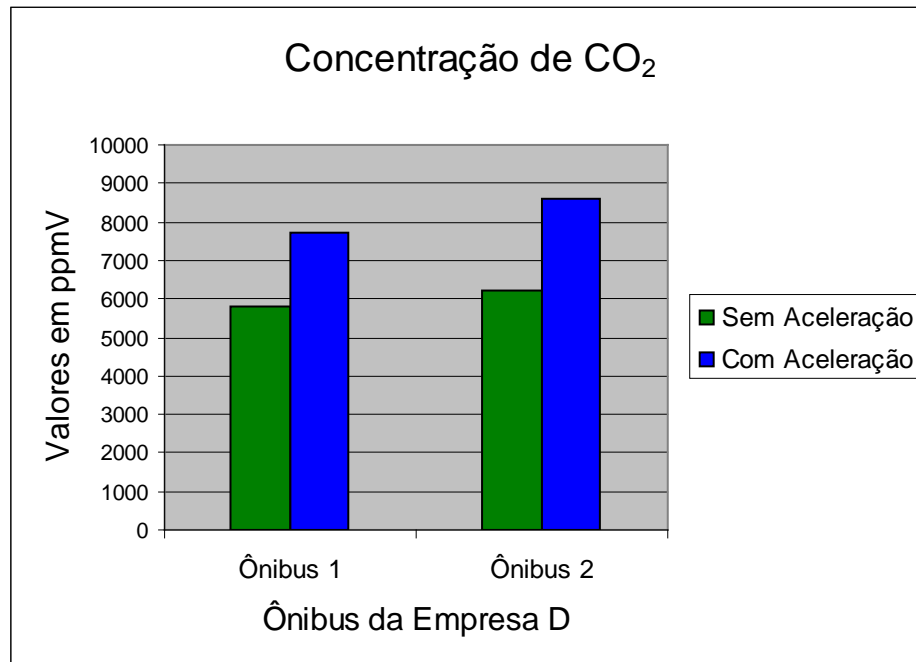


Figura 36 – Gráfico com a comparação das concentrações de CO<sub>2</sub> quando os ônibus da empresa D estão sem aceleração e com aceleração.

#### 5.2.4 Repetição das análises.

Para certificar a veracidade das amostras coletadas, repetiu-se a coleta de amostras de um ônibus para comparar seus resultados. O ônibus escolhido foi o mais novo, da empresa D, ano de fabricação 2007. A coleta realizou-se com o intervalo de dois dias. Os resultados são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Análise dos gases realizadas em amostras de um mesmo ônibus (sem aceleração).

ÔNIBUS	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Análise 1	1,77	40	27	6200
Análise 2	1,8	30	35	5800

Tabela 15 – Análise dos gases realizadas em amostras de um mesmo ônibus (com aceleração).

ÔNIBUS	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppmv)	CO (ppmv)	NO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (ppmv)
Análise 1	2,53	70	31	8600
Análise 2	2,7	60	25	7600

### 5.2.5 Relação do sinal de fundo das análises com a calibração: espectroscopia fotoacústica

Foi empregada a espectroscopia fotoacústica para a detecção da molécula de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> das amostras de exaustão de ônibus urbano. Os sinais fotoacústicos normalizados foram obtidos e analisados através da reta de calibração (Figura 17). Portanto para que os valores possam ser considerados reais, os valores de fundo para as medidas das amostras de exaustão são comparados com o valor de fundo da medida de calibração. Através da Figura 37 observa-se que os valores são muito próximos e que as concentrações obtidas das amostras de exaustão dos ônibus urbanos podem ser consideradas verdadeiras. Os índices A1 e A2 referem-se aos ônibus 1 e 2 da empresa A, assim como B1 e B2, empresa B; C1 e C2, empresa C; D1 e D2, empresa D.

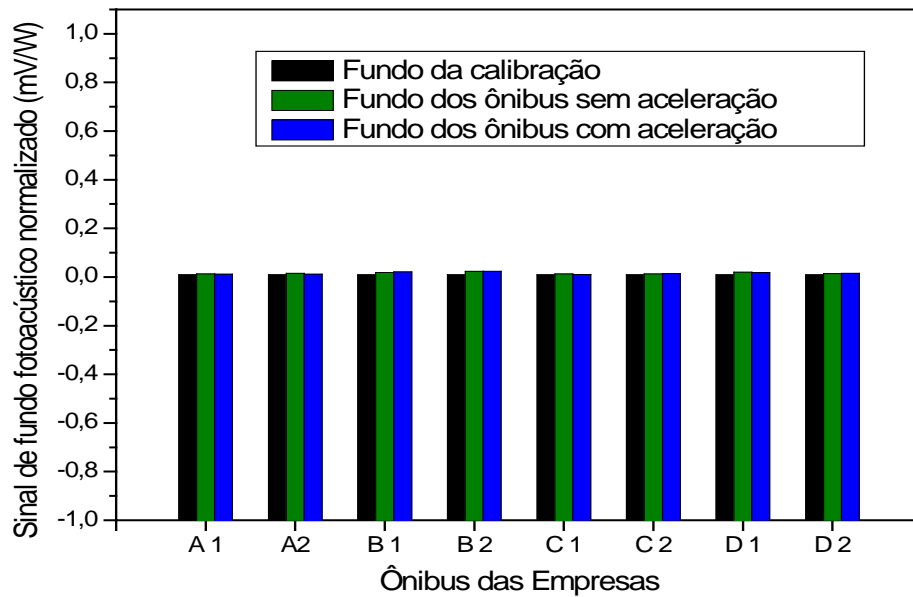


Figura 37 – Relação entre o sinal de fundo da calibração e os sinais de fundo das medidas.

### 5.2.6 Análises das amostras para o CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub>.

A faixa espectral analisada no espectrômetro fotoacústico inclui a absorção da amônia (NH<sub>3</sub>), sendo obtido um sinal fotoacústico, indicando provavelmente sua presença. Porém, não foi possível determinar tal concentração pelo fato da NH<sub>3</sub> ser uma molécula polar, o que dificulta as avaliações quantitativas desta espécie de gás; além disto, não obteve-se a curva de calibração da célula fotoacústica ressonante para esta molécula.

As moléculas de amônia e de metano também foram detectadas através do analisador infravermelho – URAS, mas as concentrações destas moléculas não puderam ser determinadas devido a amostra conter moléculas de vapor d'água. Em um teste simples, efetuou-se a passagem do gás nitrogênio (gás que não apresenta absorção de radiação na faixa espectral utilizada) como gás de arraste em um tubo contendo água. Este teste revelou que os detectores de amônia e metano sofrem influência do vapor d'água, não sendo possível obter suas concentrações.

Entretanto, com esses resultados, pode-se afirmar que há presença de molécula de amônia e metano nas amostras de exaustão de ônibus urbanos, porém suas concentrações não puderam ser determinadas.

### 5.3 Discussão dos resultados

Comercialmente, a composição do óleo Diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e diferentes processos de refino. Além disso, a qualidade do Diesel tem mudado constantemente desde sua introdução no mercado como combustível (Scheepers e Bos, 1992).

As amostras coletadas nos ônibus das empresas de Campos dos Goytacazes comprovam a existência de gases poluentes e cada um desses gases será avaliado a seguir. Não foi possível obter informações sobre a presença de catalisadores nestes ônibus.

#### 5.3.1 Concentração de $C_2H_4$

A Figura 38 mostra o gráfico obtido de emissão de  $C_2H_4$  para todas as amostras dos ônibus, analisadas utilizando a técnica da espectroscopia fotoacústica.

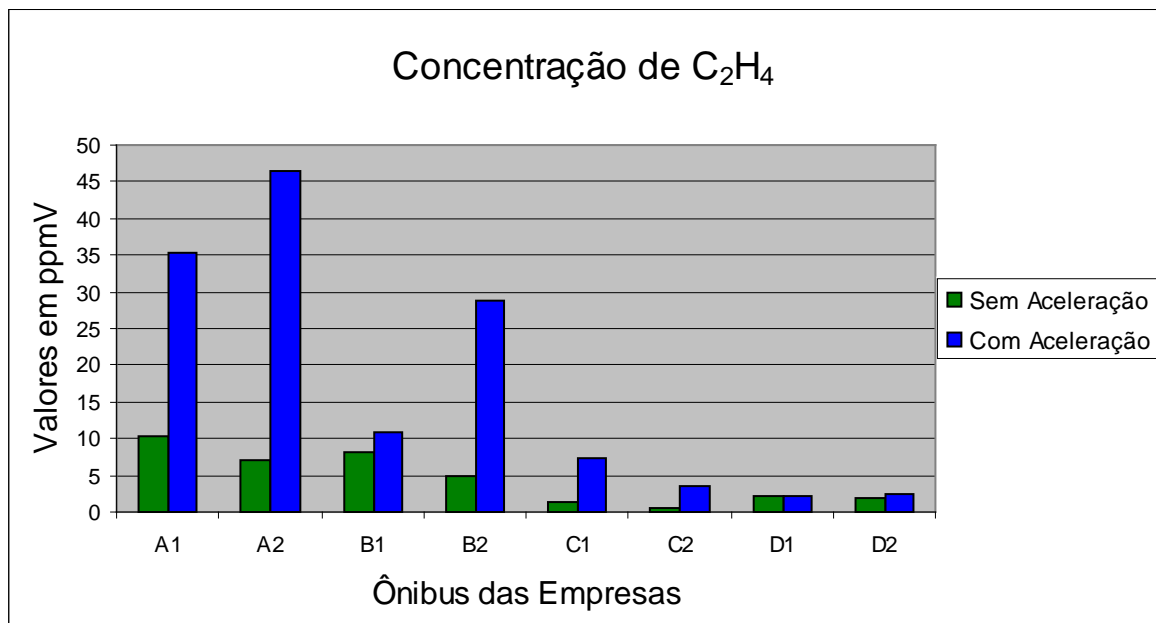


Figura 38 – Gráfico com a emissão de  $C_2H_4$  para todos os ônibus analisados.

Foram obtidas, através da espectroscopia fotoacústica, as concentrações de  $C_2H_4$  nas amostras coletadas em ônibus urbanos. A maioria dos hidrocarbonetos (não-metano) na exaustão de carro são: etileno (11%), tolueno (10,2%) e acetileno

(8,7%) (Nelson e Quigley, 1984, apud Abels *et al.*, 1992). Nas áreas urbanas, os automóveis contribuem entre 30 e 75% do etileno total na atmosfera (Lonneman *et al.*, 1974; Mayrsohn *et al.*, 1977, apud Abels *et al.*, 1992).

Os ônibus da empresa A (A1, A2) e B (B1, B2), que tem uma maior circulação na cidade e são antigos (1995 e 1996) emitem mais etileno. O ônibus e o microônibus da empresa C (C1, C2) emitem menor quantidade de etileno, mas sua circulação é menor na cidade. Os ônibus da empresa D (D1, D2) são os que menos emitem etileno e são mais novos (2006 e 2007). Conseqüentemente, é evidenciada na Figura 38 uma redução das emissões de etileno para os ônibus mais novos, possivelmente devido a uma melhor eficiência da combustão nos motores dos mesmos.

### 5.3.2 Concentração de CO

A Figura 39 mostra o gráfico de emissão de CO que foram analisadas através do Analisador Infravermelho – URAS, para todas as amostras dos ônibus.

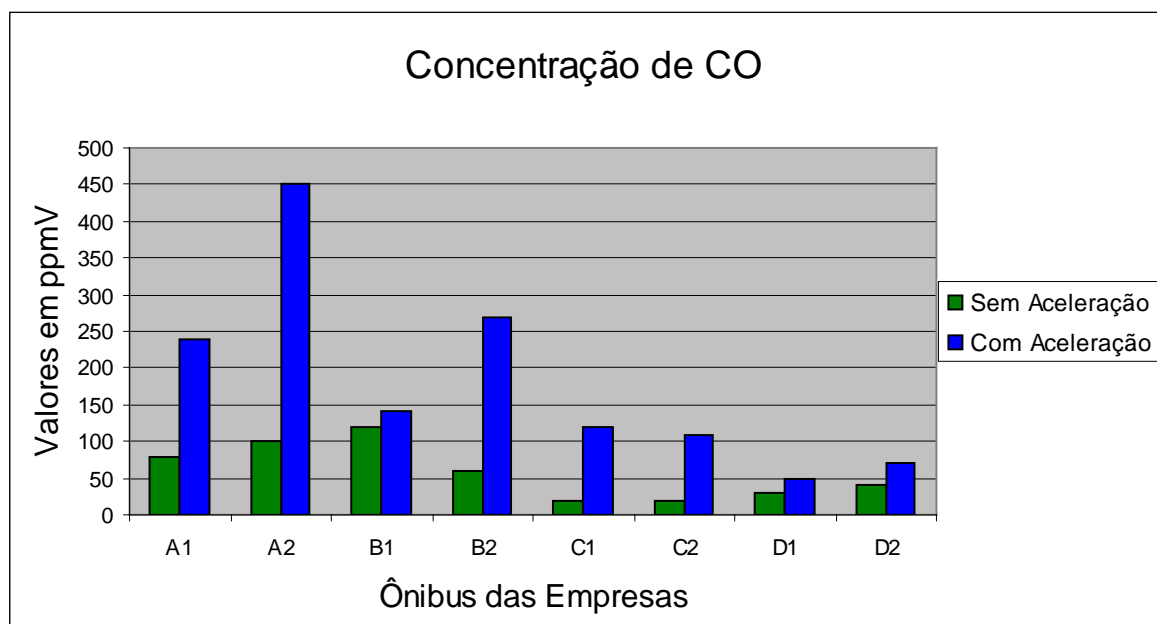


Figura 39 – Gráfico com a emissão de CO para todos os ônibus analisados.

No mecanismo de formação do CO em combustão, os radicais formados a partir do combustível são atacados pelo oxigênio para formar aldeídos, que por sua

vez, formam outros radicais que se convertem em CO por decomposição térmica (Puri, 1993).

Podemos ver que a redução da emissão do CO para os ônibus C e D segue a mesma tendência da emissão de etileno para ônibus mais novos. Este fato provavelmente se deve a eficiência do motor.

### 5.3.3 Concentração de NO

As concentrações de NO foram obtidas por meio do Analisador Infravermelho – URAS. A Figura 40 mostra o gráfico desta análise para todos os ônibus mencionados.

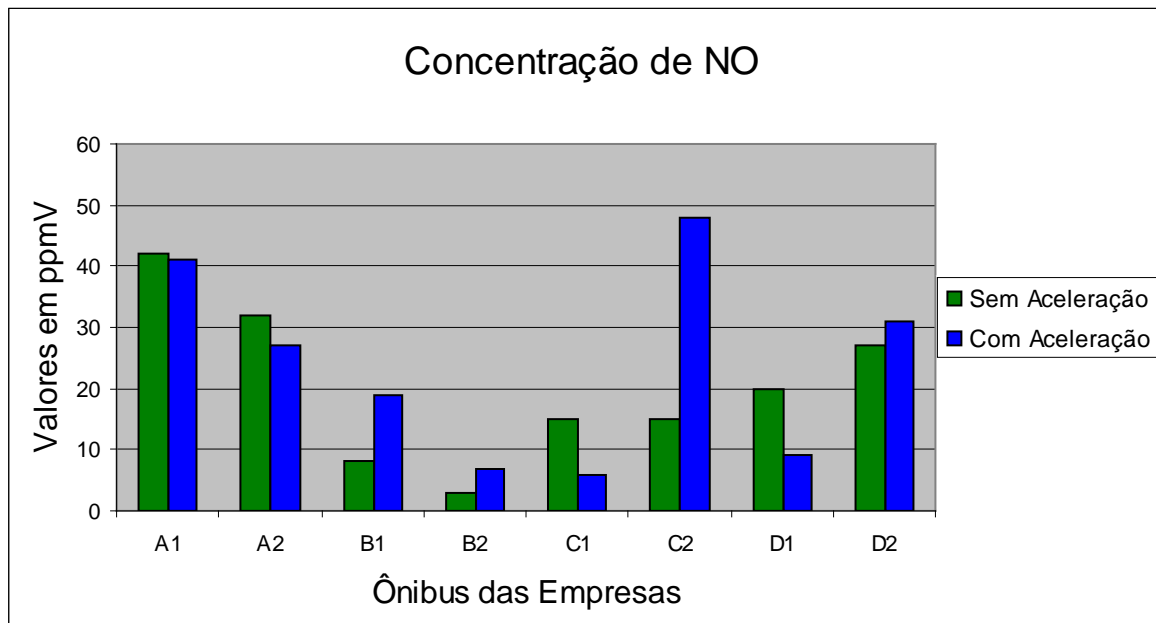
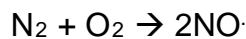


Figura 40 – Gráfico com a emissão de NO para todos os ônibus analisados.

Os óxidos de nitrogênio gasosos são produzidos sempre que um combustível é queimado na presença de ar submetido a uma alta temperatura, quando parte do nitrogênio e do oxigênio gasosos no ar combinam e formam o óxido nítrico (Baird, 2002).



Os dois componentes do grupo  $\text{NO}_x$  mais emitidos em uma combustão são o NO e o  $\text{NO}_2$ , sendo normalmente a quantidade de NO formada maior que a quantidade de  $\text{NO}_2$ . (Carvalho Jr e Laçava, 2003)

Portanto, quanto maior a temperatura da chama, maior a quantidade de NO. O comportamento da concentração de NO em nossas amostras provavelmente está ligado a temperatura do motor, tendo em vista que as coletas das amostras B1, B2 e C1 foram realizadas nas garagens, com os ônibus sem circulação no dia de coleta.

### 5.3.4 Concentração de $\text{CO}_2$

A Figura 41 mostra o gráfico de emissão de  $\text{CO}_2$  para todas amostras dos ônibus analisados. Utilizou-se o Analisador Infravermelho – URAS para obter estes resultados.

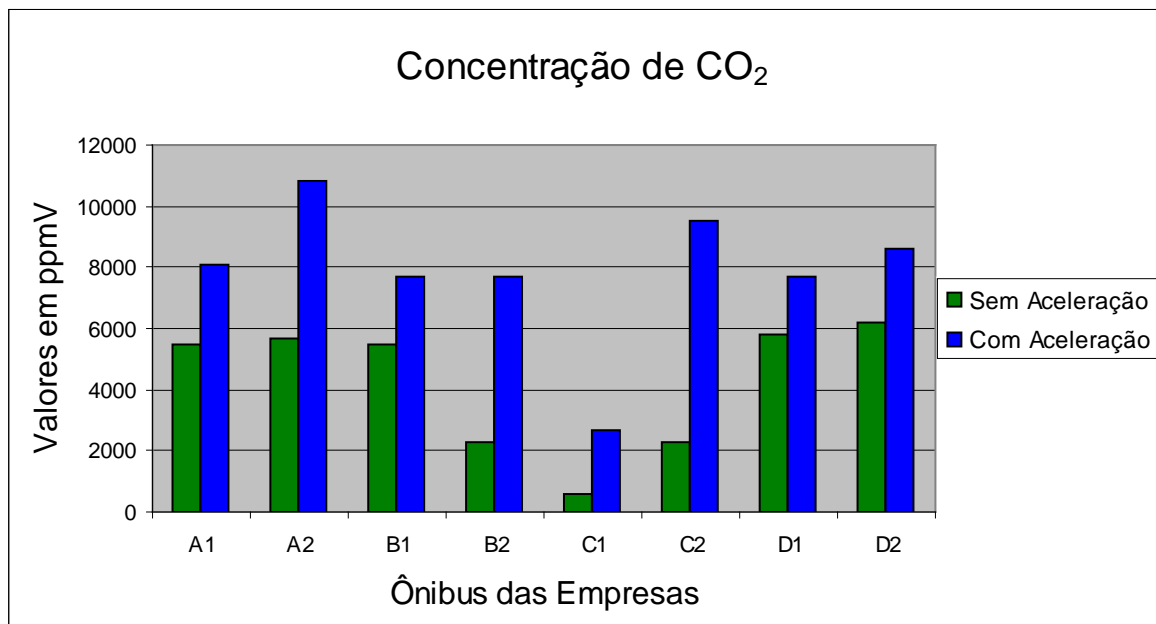


Figura 41 – Gráfico com a emissão de  $\text{CO}_2$  para todos os ônibus analisados

Devido ao fato do  $\text{CO}_2$  ser um gás resultante da queima completa de combustível fóssil ele foi identificado em altas concentrações em todos os ônibus analisados. Nos modos de operação (sem aceleração e com aceleração), houve sempre um aumento na taxa de emissão do  $\text{CO}_2$ , para o modo acelerado.

A redução da emissão de CO<sub>2</sub> observada para o ônibus 1 da empresa C, não pode ser totalmente definida. Sabe-se que este ônibus tem pouquíssima circulação, apesar de ser antigo.



## Capítulo 6

### 6.1 Conclusões

Neste trabalho, foi realizado o início de um estudo sobre a poluição atmosférica da cidade de Campos dos Goytacazes. Atualmente, a detecção de gases poluentes é relevante para a sociedade e para os governantes.

Para ter uma maior sensibilidade do sistema fotoacústico utilizado, um novo limite de detecção foi obtido. Este fato é muito importante para demonstrar a alta sensibilidade desta técnica.

Estudos sobre as emissões veiculares são relativamente recentes. Determinar a concentração de gases emitidos por veículos é fundamental devido ao crescimento da frota automotiva a cada ano.

A análise de etileno proveniente da queima incompleta dos combustíveis em veículos é essencial, tendo em vista que a legislação não obriga a discriminação desses vários tipos de hidrocarbonetos, e pelo fato desse gás ser um poluente primário na geração do ozônio troposférico.

Os resultados obtidos das amostras analisadas por meio da espectroscopia fotoacústica e do analisador infravermelho – URAS relatam que os ônibus mais antigos da cidade estão emitindo mais poluentes ( $C_2H_4$  e  $CO$ ), o que agrava a poluição gasosa do município.

Os diferentes óxidos de nitrogênio que compõem o  $NO_x$  não são discriminados na determinação do nível de emissão, não sendo possível apresentar índices para eles.

Para o  $CO_2$ , os resultados mostram que independentemente da qualidade do motor, sua concentração é alta, pois ele é resultante da queima completa de combustível fóssil. O que é um fator preocupante, pois é um poderoso gás estufa e o setor de transporte precisa evoluir para reduzir estas emissões.

Portanto, as técnicas fototérmicas se mostraram eficientes no estudo das emissões de gases oriundos da exaustão veicular.

Não há como obter dados completos para se ter um quadro real das emissões do setor de transporte de Campos. Entretanto, para chegar a conclusões precisas, é

necessário mais dados sobre os ônibus, estudos mais criteriosos, como qualidade do motor, qualidade do combustível, dentre outros parâmetros.

Durante este trabalho, também foram realizadas algumas coletas de amostras em ar urbano. Entretanto, a cidade de Campos dos Goytacazes possui uma topografia plana, com ocorrência de ventos diários. Desta forma, a poluição gasosa se dispersa rapidamente, dificultando a detecção destes gases poluentes.

A Cidade de Campos dos Goytacazes apresenta importantes fontes fixas de poluição atmosféricas, entre elas as mais de 100 olarias que produzem cerâmicas, as queimadas na cana, que produzem grandes quantidades de particulados e gases poluentes. As fontes móveis foram discutidas neste trabalho principalmente no setor de transporte, os ônibus urbanos, que são velhos e, portanto tem grande potencial poluidor.

Não existem dados sobre a poluição atmosférica da cidade, portanto, este trabalho se apresenta como o início de uma série de pesquisas nesta área, principalmente com a utilização de técnicas fototérmicas para a detecção dos gases.

Estudos sobre fontes de poluição são uma forma de entender e diagnosticar as consequências que os gases poluentes podem causar para o planeta Terra e para a saúde humana.

## 6.2 Perspectivas Futuras

A cidade de Campos dos Goytacazes apresenta um campo diversificado de estudo na análise de poluentes. Além de poluentes gasosos, a cidade também tem como um agravante atmosférico, a poluição de particulado, devido principalmente à queima da palha de cana-de-açúcar.

Portanto como perspectiva futura apresenta-se os seguintes itens de estudo:

- Estudo de emissão de gases poluentes provenientes de outras fontes automotivas, como: vans, carros particulares, motocicletas.
- Avaliar as emissões de gases emitidos pela queima de diferentes combustíveis: gasolina, álcool, diesel, gás natural veicular (GNV); assim como carro flex.
- Analisar os gases emitidos pela queima dos combustíveis utilizados na indústria cerâmica: óleo combustível (diesel), biomassa (lenha) e gás natural.
- Coletar e analisar as amostras de gases da cidade de Campos dos Goytacazes.
- Desenvolver um mapa das fontes de distribuição da poluição atmosférica da cidade de Campos dos Goytacazes.

## Referências Bibliográficas

- Abels, F.B., Morgan, P.W., Jr., M.E.S. (1992) *Ethylene in Plant Biology*. 2. ed. Califórnia: Academic Press, Inc., 414p.
- Alves, C. (2005) Atmospheric aerosols: historical perspective, sources, chemical formation processes and organic composition. *Química Nova* 28(5):859-870.
- Arguello, C., Alvarado-Gil, J.J., Delgadillo, I., Chirtoc, M., Vargas, H. (1995). A new optical method based on laser “knife edge” detection for monitoring an early embryonic beating heart. *Measurement Science & Technology*. 6:1433-1435
- Arguello, C., Acosta-Avalos, D., Alvarado-Gil, J.J., Vargas, H. (1996). Photoacoustic monitoring of life cycles of leishmania mexicana.
- Azuaga, D. (2000) *Danos ambientais causados por veículos leves no Brasil. Dissertação* (Mestrado em Engenharia) Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ, 193p.
- Baptista Filho, M., da Silva, M.G., Sthel, M.S., Schramm, D.U., H, Vargas, H., Miklos, A., Hess, P. (2006) Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy. *Applied Optics* 45(20):4966-4971
- Bell, A. G. (1880a) On the production and reproduction of sound. *American Journal of Science.*, 20:305- 324.
- Bell, A. G. (1880b) Bell's Photophone , *Nature*. 23:15-19.
- Braid, C. (2002) *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Brookman, 622p.
- Brasil. Lei Nº 8.723, de 28 de outubro de 1993. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. Brasília, 28 de outubro de 1993; Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil/leis/L8723.htm>. Acesso em: 12/11/07. Mantido pela Presidência da República.

- Braun, S. Appel, L. G. Schmal, M. (2003) A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel – A questão dos particulados. Estratégias atuais para redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*, 27(3): 472 – 482.
- Brewer, R. J., Bruce, C. W., Mater, J. L. (1982) Optoacoustic spectroscopy of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at the 9 and 10µm CO<sub>2</sub> laser wavelengths. *Appl. Opt.* (21): 4092 – 4100
- Cançado, J.E.D., Braga, A., Pereira, L.A.A., Arbex, M.A., Saldiva, P.H.N., Santos, U.P. (2006) Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. *Jornal Brasileiro de Pneumologia* 32(2):5 – 11
- Carneiro, L. O. (2006) *Detecção Fotoacústica de Traços de Poluentes Gasosos. Dissertação* (Mestrado em Ciências Naturais) – Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.
- Carvalho Jr, J.A., Lacava, P.T. (2003) *Emissões em processos de combustão*. São Paulo. Fundação Editora da UNESP. 135p.
- Conama/N.º 003 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR". Data da legislação: 28/06/1990. Publicação DOU: 22/08/1990. Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em 20/07/07. Mantido pelo Ministério do meio ambiente.
- Conama/N.º 018 de 06 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE" - Data da legislação: 06/05/1986 - Publicação DOU: 17/06/1986 Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>. Acesso em 20/07/07. Mantido pelo Ministério do meio ambiente.
- Conama/N.º 010 de 14 de setembro de 1989. Dispõe sobre Mecanismos de Controle de Emissão de Gases de Escapamento por Veículos com Motor ciclo Otto" - Data da legislação: 14/09/1989 - Publicação DOU: 18/12/1989. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res89/res1089.html>. Acesso em 20/07/07. Mantido pelo Ministério do meio ambiente.

- Detran – Departamento Estadual de Transito do Rio de Janeiro.  
[www.detran.rj.gov.br/ estatistica.veiculo/02.asp](http://www.detran.rj.gov.br/estatistica.veiculo/02.asp), em 20/11/2007. Mantido pelo Governo do Estado do Rio de Janeiro.
- Foukal, P., Fröhlich, C., Spruit, H., Wigley, T. M. L. (2006) Variations in solar luminosity and their effect on the Earth's climate. *Nature*. 443(14): 161-166.
- Freitas, C., Bremner, S.A., Gouveia, N., Pereira, L.A.A., Saldiva, P.H.N. (2004) Interações e órbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. *Revista Saúde Pública* 38(6):751-757
- Gauderman, W.J., Avol, E., Gilliland, F., Vora, H., Thomas, D., Berhane, K., MacConnel, R., Kuenzili, N., Lurmann, F., Rappaport, E., Margolis, H., Bates, D., Peters, J. (2004) The effect air pollution on lung development from 10 to 18 years of age. *The New England Journal Medicine* 351(11):1057-1067.
- Gouveia, N., Mendonça, G.A.E.S., de Leon, A.P., Correia, J.E.M., Junger, W.L., Freitas, C.U., Martins, L.C., Giussepe, L., Conceição, G.M.S., Manerich, A., Cunha-Cruz, J. (2003) Poluição do ar e efeitos na saúde nas populações de duas grandes metrópoles brasileiras. *Epidemiologia e Serviços de Saúde* 12(1):29-40
- Hansen, J., Nazarenko, L., Ruedy, R., Makiki, S., Willis, J., Genio, D., Koch, D., Lacis, A., Lo, Ken., Menon, S., Novakov, T., Perlwitz, J., Russel, G., Schmidt, G. A., Tausnev, N. (2005) Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications. *Science*. 308: 1431-1434
- Harren, F., Reuss, J. (1997) Photoacoustic spectroscopy. *Encyclopedia of Applied Physics*. 19: 413-435.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC (2001) Working Group I. Third Assessment Report. Summary for Policymakers. Marrocos
- Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC (2007), Working Group I, The Physical Science Basis, Paris

- Karoly, D. J., Stott, P. A. (2006) Anthropogenic warming of central England temperature. *Atmospheric Science Letters*.
- Kerr, E. L., Atwood J. G. (1968). The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths. *Applied Optics*. 7: 915-921
- Kreuzer, L. B. (1971). Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy *Journal of Applied Physics*. 42: 2934-2943.
- Lloyd, A., Cackette, T.A. (2001) Diesel Engines: Environmental Impact and Control. *J. Air & Waste Management Association* 51:809-847
- Lonneman, W.A., kopczynski, S.L., Darley, P.E., Sutterfield, F.D. (1974) Hydrocarbon composition of urban air pollution. *Environmental Science & Technology* 8:229-236
- Luft, K. F. (1943). Ueber eine neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe der Absorption ultraroter Strahlen ohne spektrale Zerlegung. *Z. Journal of Technical Physics*. 5:97- 104.
- Mann, M.E., Bradley, R.S., Hughes, M.K. (1998) Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature*. 392(23):779-787.
- Mayrsohn, H., Crabtree, J.H., Kuramoto, M., Sothern, R.D., Mano, S.H. (1977) Source reconciliation oh atmospheric hydrocarbons 1974. *Atmospheric Environment* 11:189-192
- MERCOSUL/GMC/RES. N° 128/96 Regulamento Técnico de Limites Máximos de Emissão de Gases Poluentes e Ruído para Veiculos Automotores. <http://www.cancilleria.gov.ar/comercio/mercosur/normativa/resolucion/1996/res12896.html>. Acesso em 15/10/07.
- Meyer, P.L., Sigrist, M.W. (1990) Atmospheric pollution monitoring using CO<sub>2</sub> – laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. *Review of Scientific Instruments* 61(7): 1779-1805.

- Miguez, J.D.G., Alvim, C.F. (eds.) (2006) Balanço de Carbono nas Atividades energéticas do Brasil. *Revista Economia e Energia* 62:1-60
- Moeckli, M.A., Hilbes, C., Sigrist, M.W. (1998) Photoacoustic multicomponent gas analysis using a Levenberg – Marquardt fitting algorithm. *Applied Physics B* 67:449-158.
- Nascimento, L.F.C., Pereira, L.A.A., Braga, A.L.F., Módolo, M.C.C., Carvalho Jr, J.A. (2006) Efeitos da poluição atmosférica na saúde infantil em São José dos Campos, SP. *Revista de Saúde Pública* 40(1):77-82.
- Nelson, P.F., Quigley, M.S. (1984) The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles. *Atmospheric Environment* 18:79-81
- Puri, I.K. (1993) Environmental Implications of Combustion Process. *CRC Press* 33-70p.
- Rayleigh, J. W. (1881). The photophone. *Nature*. 23: 274-275.
- Röntgen, W. C. (1881). Ueber Toene, welche durch intermittierende Bestrahlung eines Gases entstehen. *Annals of Physics*. 3(12): 155-159
- Rosencwaig, A. (1980) Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, *J. Wiley & Son*.
- Ruddiman, W. F. (2003) The anthropogenic era began thousands of years ago. *Climatic Change*. 61: 261-293.
- Schäfer, A., Victor, D.G. (1998) Global passenger travel: implications for carbon dioxide emissions. *Energy*. 24: 657-679.
- Scheepers, P.T.J.; Bos, R.P (1992) International Archives of Occupational and Environmental Health. *Springer Berlin / Heidelberg* 64:149.
- Schramm, D.U., Sthel, M.S., Silva, M.G., Carneiro, L.O., JUNIOR A.J.S., Souza, A.P., Vargas, H. (2003) Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines. *Infrared Physics & Technology* 44:263-269.



- Sigrist, M.W. (1994a) Trace gas monitoring by laser-photoacoustic spectroscopy. *Infrared Physics & Technology* 36(1):415-425.
- Sigrist, M.W. (1994b) - Air monitoring by spectroscopic techniques. ed Wiley-Interscience Publication. vol. 127. 163-189p.
- Sigrist, M.W. (1999) Applications of Photoacoustic and Photothermal spectroscopy. *10<sup>th</sup> International Conference* edited by F. Scudieri and M. Bertolotti.
- Sigrist, M.W., Bohren, A., Calasso, I.G., Nägele, M., Romann, A., Seiter, M. (2000a) Laser Spectroscopic Densifying of Air Pollutants. *13<sup>th</sup> Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy*. Leonid N. Sinitsa, editor, v. 4063, p 17-25.
- Sigrist, M.W., Bohren, A., Calasso, I.G., Nägele, M., Romann, A. (2000b) Sensitive and selective monitoring of trace gases by laser photoacoustic spectroscopy. *Biomedical Optoacoustic*, Alexander A. Oraevsky, editor, v. 3916, p 286-294.
- Tyndall, J. (1881). Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter. *Proceedings of the Royal Society* 31: 307-317.
- Viengerov, M. (1938). Dokl. Akad. Nauk *Society for the Scientific Study of Religion* 19:687.

## Apêndice

### Particulado proveniente da exaustão de ônibus urbano.

Os poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis, além de moléculas gasosas, são compostos por um grande número de particulados.

As partículas estão entre os poluentes que apresentam maiores riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Seu tamanho varia de 0,1 a 10 $\mu$ m. O particulado com tamanho inferior a 0,1 $\mu$ m é denominado fuligem e sua formação está associada às reações de craqueamento dos hidrocarbonetos, ou seja, complexas reações em fase gasosa que geram núcleos condensados sólidos (Carvalho Jr e Lavaca, 2003).

Durante o trabalho de coleta das amostras gasosas para a detecção de gases através das técnicas fototérmicas, observou-se que o tubo do sistema coletor de amostra, sempre estava entupido. Este fato se deve aos particulados emitidos na exaustão dos ônibus, onde foram realizadas as coletas.

Por falta de equipamentos analíticos de material particulado, não foi possível sua determinação. Entretanto, são mostradas fotos (Figura 42, Figura 43 e Figura 44) do sistema coletor de gases, onde algumas amostras de particulado ficaram presos no tubo utilizado nas coletas dos gases.



Figura 42 – Tubo de coleta das amostras gasosas entupido pelo particulado da exaustão de ônibus urbano.



Figura 43 – Comparação entre o tubo entupido e um tubo novo.



Figura 44 – Amostra de uma parcela do particulado da exaustão de ônibus urbano.

## **Anexo**

### Anexo 1 Resoluções do Conama

## **Anexo A**

### **RESOLUÇÃO/conama/N.º 003 de 28 de junho de 1990**

Publicada no D.O.U, de 22/08/90, Seção I, Págs. 15.937 a 15.939.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o inciso II, do Art. 6º, da Lei nº 7.804, de 18 de julho de 1989, e tendo em vista o disposto na Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990, Decreto nº 99.274, de 06 de junho de 1990 e,

Considerando a necessidade de ampliar o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no País;

Considerando que a Portaria GM 0231, de 27.04.76, previa o estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar quando houvesse informação científica a respeito;

Considerando o previsto na Resolução CONAMA nº 05, de 15.06.89, que instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar "PRONAR, RESOLVE:

Art. 1º - São padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Parágrafo Único - Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II - inconveniente ao bem-estar público;

III - danoso aos materiais, à fauna e flora.

IV - prejudicial à segurança. ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Art. 2º - Para os efeitos desta Resolução ficam estabelecidos os seguintes conceitos:

I - Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.

II - Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Parágrafo Único - Os padrões de qualidade do ar serão o objetivo a ser atingido mediante à estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão e deverão orientar a elaboração de Planos Regionais de Controle de Poluição do Ar.

Art. 3º - Ficam estabelecidos os seguintes Padrões de Qualidade do Ar:

I - Partículas Totais em Suspensão

a) Padrão Primário

1 - concentração média geométrica anual de 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 240 (duzentos e quarenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

b) Padrão Secundário

1 - concentração média geométrica anual de 60 (sessenta) micro gramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 150 (cento e cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

## II - Fumaça

### a) Padrão Primário

1 -concentração média aritmética anual de 60 (sessenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 -concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 150 (cento e cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

### b) Padrão Secundário

1 - concentração média aritmética anual de 40 (quarenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida uma de urna vez por ano.

## III - Partículas Inaláveis

### a) Padrão Primário e Secundário

1- concentração média aritmética anual de 50 (cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 150 (cento e cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

## IV - Dióxido de Enxofre

### a) Padrão Primário

1- concentração média aritmética anual de 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2- concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 365 (trezentos e sessenta e cinco) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mas de uma vez por ano.

b) Padrão Secundário

1 - concentração média aritmética anual de 40 (quarenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de,100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mas de urna vez por ano.

V-Monóxido de carbono

a) Padrão Primário e Secundário

1- concentração médio de 8 (oito) horas de 10.000 (dez mil) microgramas por metro cúbico de ar (9 ppm), que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

2 - concentração média de 1 (urna) hora de 40.000 (quarenta mil) microgramas por metro cúbico de ar (35 ppm), que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

VI-Ozônio

a) Padrão Primário e Secundário

1 - concentração média de 1 (uma) hora de 160 (cento e sessenta) microgramas por metro cúbico do ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

VII - Dióxido de Nitrogênio

a) Padrão Primário

1 - concentração média aritmética anual de 100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 1 (uma) hora de 320 (trezentos e vinte)

microgramas por metro cúbico de ar.

b) Padrão Secundário

1- concentração média aritmética anual de 100 (cem) microgramas

por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 1 (uma) hora de 190 (cento e noventa)

microgramas por metro cúbico de ar.

Art. 3º - Ficam estabelecidos os seguintes métodos de amostragem e análise dos poluentes atmosféricos a serem definidos nas respectivas Instruções Normativas:

a) Partículas Totais em Suspensão - Método de Amostrador de Grandes Volumes ou Método Equivalente.

b) Fumaça - Método da Refletância ou Método Equivalente.

c) Partículas Inaláveis - Método de Separação Inercial/Filtração ou Método Equivalente.

d) Dióxido de Enxofre - Método de Paronasilina ou Método Equivalente.

e) Monóxido de Carbono - Método do Infra-Vermelho não Dispersivo ou Método Equivalente.

f) Ozônio - Método da Quimioluminescência ou Método Equivalente.

g) Dióxido de Nitrogênio - Método da Quimioluminescência ou Método Equivalente.

§ 1º - Constitui-se Método de Referência, os métodos aprovados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO e na ausência deles os recomendados pelo IBAMA como os mais adequados e que deva ser utilizado preferencialmente.



§ 2º - Poderão ser adotados métodos equivalentes aos métodos de referência, desde que aprovados pelo IBAMA.

§ 3º - Ficam definidas como condições de referência a temperatura de 25°C e a pressão de 760 milímetros de coluna de mercúrio (1.013,2 milibares).

Art. 4º - O monitoramento da qualidade do ar é atribuição dos Estados.

Art. 5º - Ficam estabelecidos os Níveis de Qualidade do Ar para elaboração do Plano de Emergência para Episódios Críticos de Poluição do Ar, visando providências dos governos de Estado e dos Municípios, assim como de entidades privadas e comunidade geral, com o objetivo de prevenir grave e iminente risco à saúde à saúde da população.

§ 1º - Considera-se Episódio Crítico de Poluição do Ar a presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera em curto período de tempo, resultante da ocorrência de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos.

§ 2º - Ficam estabelecidos os Níveis de Atenção, Alerta e Emergência, para a execução do Plano.

§ 3º - Na definição de qualquer dos níveis enumerados poderão ser consideradas concentrações de dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, produto entre partículas totais em suspensão e dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio, partículas inaláveis, fumaça, dióxido de nitrogênio, bem como a previsão meteorológica e os fatos e fatores intervenientes previstos e esperados.

§ 4º - As providências a serem tomadas a partir da ocorrência dos Níveis de Atenção e de Alerta tem por objetivo evitar o atingimento do Nível de Emergência.

§ 5º - O Nível de Atenção será declarado quando, prevendo-se a manutenção das emissões, bem como condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes nas 24 (vinte e quatro) horas subseqüentes, for atingida uma ou mais das condições a seguir enumeradas:

1. concentração de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), média de 24 (vinte e quatro) horas, de 800 (oitocentos) microgramas por metro cúbico;

2. concentração de partículas totais em suspensão, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 375 (trezentos e setenta e cinco) microgramas por metro cúbico;
3. produto, igual a  $65 \times 10^3$ , entre a concentração de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e a concentração de partículas totais em suspensão - ambas em microgramas por metro cúbico, média de 24 (vinte e quatro) horas;
4. concentração de monóxido de carbono (CO), média de 08 (oito) horas, de 17.000 (dezesete mil) microgramas por metro cúbico (15 ppm);
5. concentração de ozônio, média de 1 (uma) hora. de 400 (quatrocentos) microgramas por metro cúbico;
6. concentração de partículas inaláveis, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 250 (duzentos e cinquenta) microgramas por metro cúbico;
7. concentração de fumaça, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 250 (duzentos e cinquenta) microgramas por metro cúbico.
8. concentração de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), média de 1 (uma) hora, de 1130 (hum mil cento e trinta) microgramas por metro cúbico.

§ 6º - O Nível de Alerta será declarado quando, prevendo-se a manutenção das emissões, bem como condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão de poluentes nas 24 (vinte e quatro) horas subseqüentes, for atingida uma ou mais das condições a seguir enumeradas:

1. concentração de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), média de 24 (vinte e quatro) horas, 1.600 (hum mil e seiscentos) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas totais em suspensão, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 625 (seiscentos e vinte e cinco) microgramas por metro cúbico;
3. produto, igual a  $261 \times 10^3$ , entre a concentração de dióxido de enxofre(SO<sub>2</sub>) e a concentração de partículas totais em suspensão - ambas em microgramas por metro cúbico, média de 24 (vinte e quatro) horas;
4. concentração de monóxido de carbono (CO), média de 8 (oito) horas, de 34.000 (trinta e quatro mil) microgramas por metro cúbico (30 ppm);
5. concentração de ozônio, média de 1 (uma) hora. de 800 (oitocentos) microgramas por metro cúbico;
6. concentração de partículas inaláveis, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 420 (quatrocentos e vinte) microgramas por metro cúbico.

7. concentração de fumaça. média de 24 (vinte e quatro) horas, de 420 (quatrocentos e vinte) microgramas por metro cúbico.
8. concentração de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), média de 1 (urna) hora de 2.260 (dois mil, duzentos e sessenta) microgramas por metro cúbico:

§ 7º - O nível de Emergência será declarado quando prevendo-se a manutenção das emissões, bem como condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes nas 24 (vinte e quatro) horas subseqüentes, for atingida uma ou mais das condições a seguir enumeradas:

1. concentração de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>); média de 24 (vinte e quatro) horas, de 2.100 (dois mil e cem) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas totais em suspensão, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 875 (oitocentos e setenta e cinco) microgramas por metro cúbico;
3. produto, igual a 393 x 103, entre a concentração de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e a concentração de partículas totais em suspensão - ambas em microgramas por metro cúbico, média de 24 (vinte e quatro) horas;

d) concentração de monóxido de carbono (CO), média de 8 (oito) horas, de 46.000 (quarenta e seis mil) microgramas por metro cúbico (40 ppm);

1. concentração de ozônio, média de 1 (uma) hora de 1.000 (hum mil) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas inaláveis, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 500 (quinhentos) microgramas por metro cúbico;
3. concentração de fumaça, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 500 (quinhentos) microgramas por metro cúbico;
4. concentração de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), média de 1 (uma) hora de 3.000 (três mil) microgramas por metro cúbico.

§ 8º - Cabe aos Estados a competência para indicar as autoridades responsáveis pela declaração dos diversos níveis, devendo as declarações efetuar-se por qualquer dos meios usuais de comunicação de massa.

§ 9º - Durante a permanência dos níveis acima referidos, as fontes de poluição do ar ficarão, na área atingida sujeitas às restrições previamente estabelecidas pelo órgão de controle ambiental.

Art. 6º - Outros Padrões de Qualidade do Ar para poluentes, além dos aqui previstos, poderão ser estabelecidos pelo CONAMA, se isto vier a ser julgado necessário.

Art. 7º - Enquanto cada Estado não deferir as áreas de Classe I, II e III mencionadas no item 2, subitem 2.3, da Resolução/CONAMA nº 005/89, serão adotados os padrões primários de qualidade do ar estabelecidos nesta Resolução.

Art. 8º - Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Tânia Maria Tonelli Munhoz José A. Lutzenberger

## ANEXO B

### **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 18, de 6 de maio de 1986**

Publicado no D.O.U de 17/6/86.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - IBAMA, no uso de suas atribuições legais e,

Considerando que os veículos automotores dos ciclos Otto e Diesel são fontes relevantes de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, fuligem e aldeídos;

Considerando que os veículos automotores do ciclo Otto são fontes relevantes de emissão evaporativa de combustível;

Considerando que a emissão de poluentes por veículos automotores contribui para a contínua deterioração da qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos;

Considerando que a utilização de tecnologias adequadas, de uso comprovado, permite atender as necessidades de controle da poluição, bem como de economia de combustível;

Considerando as necessidades de prazo, para a adequação tecnológica de motores e veículos automotores novos às exigências de controle da poluição, RESOLVE:

I - Instituir, em caráter nacional, o PROGRAMA DE CONTROLE DA POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES - PROCONVE, com os objetivos de :

- reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos;
- promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
- criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;

- promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;
- promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando a redução de emissões poluidoras à atmosfera;

II - O PROCONVE deverá contar com a participação de :

- Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente;
- Conselho Nacional do Petróleo;
- Ministério das Minas e Energia ;
- Ministério dos Transportes;
- Ministério da Indústria e do Comércio;
- Ministério da Ciência e Tecnologia;
- Ministério da Justiça;
- Órgãos Estaduais e Municipais de Controle da Poluição Ambiental;
- Associações legalmente constituídas para defesa dos recursos ambientais;
- Associações representativas dos fabricantes de motores, veículos automotores, equipamentos de controle de emissão e autopeças, bem como outros órgãos e entidades afetos ao programa.

III - Institui uma Comissão de Acompanhamento e Avaliação do PROCONVE-CAP, coordenada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente integrado pelo:

- Secretário Geral do Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente para Assuntos do Meio Ambiente;
- Secretário de Tecnologia Industrial ;
- Presidente do Conselho Nacional de Petróleo - CNP;.
- Presidente da Empresa Brasileira de Planejamento dos Transportes - GEIPOT;
- Presidente do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade industrial - INMETRO;
- Secretário Executivo do Conselho de Desenvolvimento Industrial - CDI;
- Presidente do Conselho Nacional do Trânsito - CONTRAN;

- Presidente da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB;
- Presidente da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA;
- Dirigente de outro órgão estadual de controle da poluição ambiente;
- Diretor Geral do Instituto Nacional de Tecnologia.

Para subsidiar as decisões da CAP, a SEMA poderá convidar representantes de outros órgãos federais, estaduais e municipais, bem como associações e entidades representativas do setor privado e da comunidade.

IV - Dar competência à Comissão de Acompanhamento e Avaliação do PROCONVE para:

- identificar e propor medidas que otimizem o programa com base nos seus resultados e em estudos realizados no âmbito do PROCONVE ;
- desenvolver campanhas educativas com relação à poluição do ar por veículos automotores;
- Atuar junto aos governos estaduais e municipais, visando o desenvolvimento de sistemas de transportes de massa, preferencialmente elétricos, e melhoria de tráfego;
- acompanhar o estado do conhecimento das técnicas e equipamentos de controle de emissão;
- organizar palestras, seminários e reuniões de cunho técnico, relacionados à poluição do ar por veículos automotores;
- envidar esforços para promover o desenvolvimento de profissionais, compra de equipamentos e instalação de laboratórios;
- promover a realização de estudos e pesquisas relativas à poluição do ar por veículos automotores, nacionalização e desenvolvimento de tecnologias de controle de emissão, de equipamentos de ensaio e análise de emissão;
- deliberar sobre a aplicação de penalidades, bem como outras ações necessárias para o acompanhamento do Programa;
- supervisionar a fiscalização do atendimento ao estabelecido nesta Resolução, sem prejuízo da competência dos órgãos envolvidos;
- deliberar sobre os casos omissos.

V - Atribuir ao IBAMA a competência para:

- emitir para fins de controle da poluição do ar a LICENÇA PARA USO DA CONFIGURAÇÃO DE VEÍCULOS OU MOTOR - LCVM em Território Nacional, fundamentando-se no CERTIFICADO DE APROVAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DO VEÍCULO OU MOTOR - CAC, expedido pela STI e nos documentos apresentados pelo fabricante;
- emitir as notificações necessárias às empresas industriais, fundamentando-se, quanto a certificação de conformidade e acompanhamento da produção de veículos, motores e peças de reposição, nas ações e atribuições do CONMETRO, através da sua Secretaria Executiva;
- estabelecer convênios, contratos e atividades afins com órgãos e entidades que, direta ou indiretamente, possam contribuir para o desenvolvimento do PROCONVE;
- delegar a outros órgãos, atribuições previstas nesta Resolução.

VI - Estabelecer os LIMITES MÁXIMOS DE EMISSÃO de poluentes do ar para os motores e veículos automotores novos:

### **1. Veículo leves com motores do ciclo Otto**

1.1. Para as novas configurações de veículos automotores leves lançadas comercializadas a partir de 19 de junho de 1988, a emissão de gases de escapamento não deverá exceder os seguintes valores:

- monóxido de carbono: 24,0 gramas por quilômetro
- hidrocarbonetos: 2,1 gramas por quilômetro
- óxidos de nitrogênio 2,0 gramas por quilômetro
- teor de monóxido de carbono em marcha lenta: 3,0 por cento

1.2. A partir de 1º de janeiro de 1989, a emissão de gases de escapamento por veículos automotores leves não deverá exceder, para os modelos descritos em 1.2.1., os seguintes valores:

- monóxido de carbono: 24,0 gramas por quilômetro
- hidrocarbonetos: 2,1 gramas por quilômetro
- óxidos de nitrogênio: 2,0 gramas por quilômetro



- teor de monóxido de carbono em marcha lenta: 3,0 por cento

#### 1.2.1. Modelos dos veículos sujeitos aos limites de emissão :

- UNO 1300 álcool (exceto Sx);
- UNO 1050 gasolina;
- Prêmio 1300 álcool;
- Corcel álcool;
- Belina álcool;
- Del Rey álcool (exceto câmbio automático) ;
- Scala álcool (exceto câmbio automático) ;
- Escort álcool (exceto XR3);
- Monza 1600 álcool e gasolina;
- Monza 1800 álcool e gasolina;
- Gol 1600 álcool e gasolina (motor refrigerado a água) ;
- Chevette 1600 álcool e gasolina;
- Voyage 1600 álcool e gasolina;
- Parati 1600 álcool e gasolina;
- Saveiro 1600 álcool e gasolina (motor refrigerado a água).

1.3. A partir de 1º de janeiro de 1990, a emissão de gases de escapamento por veículos automotores leves, com exceção dos veículos leves não derivados de automóveis, não deverá exceder os seguintes valores:

- monóxido de carbono: 24,0 gramas por quilômetro
- hidrocarbonetos: 2,1 gramas por quilômetro
- óxidos de nitrogênio : 2,0 gramas por quilômetro
- teor de monóxido de carbono em marcha lenta: 3,0 por cento

1.4. A partir de 1º de janeiro de 1992, a emissão de gases de escapamento por veículos automotores leves não deverá exceder os seguintes valores:

#### 1.4.1. Veículos leves não derivados de automóveis:

- monóxido de carbono: 24,0 gramas por quilômetro
- hidrocarbnnetos: 2,1 gramas por quilômetro

- óxidos de nitrogênio: 2,0 gramas por quilômetro
- teor de monóxido de carbono em marcha lenta: 3,0 por cento

1.4.2. Todos os veículos com exceção dos descritos em 1.4.1. :

- monóxido de carbono: 12,0 gramas por quilômetro
- hidrocarbonetos: 1, 2 gramas por quilômetro
- óxidos de nitrogênio: 1,4 gramas por quilômetro
- teor de monóxido de carbono em marcha lenta: 2,5 por cento

1.5. A partir de 1º de janeiro de 1997, a emissão de gases de escapamento por veículos automotores leves não deverá exceder os seguintes valores:

- monóxido de carbono: 2,0 gramas por quilômetro
- hidrocarbonetos: 0,3 gramas por quilômetro
- óxidos de nitrogênio: 0,6 gramas por quilômetro
- teor de monóxido de carbono em marcha lenta: 0,5 por cento

1.6. O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos necessários ao estabelecimento e implantação dos limites máximos específicos para as emissões de aldeídos e outros compostos orgânicos pelo tubo de escapamento de veículos automotores leves, hoje englobados e expressos como hidrocarbonetos, bem como coordenará a revisão dos limites destes últimos, convocando, a qualquer tempo, os órgão e entidades afetos ao problema e, ouvida a CAP, quando necessário, deverá apresentar ao CONAMA, até 31 de dezembro de 1988, o relatório final com a proposta dos limites a serem exigidos para aprovação.

1.7. A partir de 1º de janeiro de 1988, a emissão de gases do cárter de veículos automotores leves deve ser nula em qualquer regime de trabalho do motor.

1. A partir de 1º de janeiro de 1990, a emissão evaporativa de combustível de veículos automotores leves não deverá exceder o limite máximo de 6,0 g/ensaio.

O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos necessários à revisão dos limites máximos de emissão, convocando, a qualquer tempo, os órgãos e entidades afetos ao problema e, ouvida a CAP quando necessário, deverá

apresentar ao CONAMA o relatório final com a proposta dos limites a serem exigidos, para aprovação.

1.9. O fabricante poderá solicitar ao IBAMA a dispensa do atendimento aos limites máximos de emissão de gás de escapamento, para os veículos automotores leves, cuja produção seja inferior a 2.000 unidades por ano e que são dotados de mesma configuração de carroçaria, independentemente de sua mecânica e do tipo de acabamento disponível.

Podem ainda ser dispensados aqueles que, mesmo pertencendo a uma configuração de veículo à qual são aplicáveis os limites máximos de emissão, constituem-se numa série para uso específico ou seja: uso militar, uso em provas esportivas e lançamentos especiais, assim considerados a critério e julgamento da CAP.

O total geral máximo admitido, por fabricante, é de 5.000 unidades por ano.

### **1. Veículos pesados com motores do ciclo Otto**

2.1 O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos necessários ao estabelecimento e implantação dos limites máximos de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, aldeídos e outros compostos orgânicos pelo tubo de escapamento de veículos equipados com motor do ciclo Otto, convocando, a qualquer tempo, os órgãos e entidades afetos ao problema e, ouvida a CAP quando necessário, deverá apresentar ao CONAMA, até 31 de dezembro de 1988, o relatório final com a proposta dos limites a serem exigidos, para aprovação.

2.2. A partir de 1º de janeiro de 1989, a emissão de gases do cárter de veículos pesados equipados com motor do ciclo Otto deve ser nula em qualquer regime de trabalho do motor.

2.3. O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos necessários ao estabelecimento e implantação dos limites máximos de emissão evaporativa para veículos automotores pesados, convocando, a qualquer tempo, os órgãos e entidades afetos ao problema e, ouvida a CAP quando necessário, deverá apresentar ao CONAMA o relatório final com a proposta dos limites a serem exigidos, para aprovação.

### 3. Motores e veículos com motores do ciclo Diesel

3.1. A emissão de fuligem pelo tubo de escapamento de motores do ciclo diesel e/ou de veículos leves ou pesados com eles equipados, não deverá exceder os valores calculados através da equação:

$C = k$ , conforme o item 4 do Cap. VII.

G

3.2. A partir de 1º de outubro de 1987, para ônibus urbanos e de 1º de janeiro de 1989 para os demais veículos a Diesel, o valor máximo admissível de k será igual a 2,5 (dois e meio), medindo conforme o item 4 do cap. VII, para velocidades angulares entre 1200 rotações por minuto e a rotação máxima do motor, inclusive.

3.3. O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os trabalhos necessários ao estabelecimento do cronograma de implantação para o valor máximo admissível de k igual a 2,0 (dois) para a emissão de fuligem pelo tubo de escapamento para todos os veículos equipados com motores Diesel, inclusive os ônibus urbanos, convocando, a qualquer tempo, os órgãos e entidades afetos ao problema e, ouvida a CAP quando necessário, deverá apresentar ao CONAMA, até 31 de dezembro de 1988, o relatório final com a proposta de prazos a serem fixados, para aprovação.

3.4. O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos necessários ao estabelecimento e implantação dos limites máximos de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, aldeídos e outros compostos orgânicos pelo tubo de escapamento de veículos equipados com motor do ciclo Diesel, convocando, a qualquer tempo, os órgãos e entidades afetos ao problema e, ouvida a CAP quando necessário, deverá apresentar ao CONAM, até 31 de dezembro de 1988, o relatório final com a proposta dos limites a serem exigidos, para aprovação.

3.5. A emissão de gases do cárter de veículos automotores, independentemente do tipo ou tamanho do motor, deverá ser nula em qualquer regime de trabalho do motor. Para os ônibus urbanos com motor de aspiração natural, este controle será implantado a partir de 1º de janeiro de 1988. Para os demais veículos Diesel, o IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos necessários à

definição do cronograma de implantação deste controle e, ouvida a CAP quando necessário, apresentar ao CONAMA, até 31 de dezembro de 1987, o relatório final coma proposta dos prazos a serem fixados, para aprovação.

### **1. Todos os veículos ou motores**

4.1 Os limites máximos estabelecidos para os veículos automotores leves, itens 1.4,2., 1,5., 1.7 e 1.8., devem ser garantidos por escrito pelo fabricante, pelo menos durante 80.000 quilômetros ou cinco anos de uso, aquele que ocorrer primeiro. Para esta finalidade, deverá ser estabelecido, pelo CONMETRO, um procedimento de ensaios, mediante proposta da STI, ouvido o IBAMA.

4.2. Os limites máximos estabelecidos para os veículos pesados equipados com motor do ciclo Diesel ou Otto, itens 2.1., 2.2., 2.3., 3.2., 3.3., 3.4., e 3.5., devem ser garantidos por escrito pelo fabricante, pelo menos durante 160.000 quilômetros ou cinco anos de uso, ou obedecido o procedimento de ensaio dinamométrico que deverá ser estabelecido pelo CONMETRO, mediante a proposta da STI, ouvida a SEMA.

4.3. Até o estabelecimento, pelo CONMETRO, dos métodos e procedimentos de ensaios aplicáveis, as garantias do fabricante, itens 4.1. e 4.2., poderão ser substituídas pela redução de 10% nos limites máximos de emissão estabelecidos por esta Resolução, exceto para o caso de monóxido de carbono em marcha lenta. O fator numérico, utilizado para efetuar esta redução, é denominado Fator de Deterioração da Emissão.

4.4. O IBAMA, ouvida a STI, deverá coordenar os estudos e trabalhos relativos a qualquer revisão necessária aos limites máximos de emissão previstos nesta Resolução, convocando, a qualquer tempo, os órgãos afetos ao problema e, quando necessário, ouvida a CAP, deverá apresentar ao CONAMA o relatório final com a proposta para aprovação.

4.5. O fabricante de veículos pesados poderá solicitar ao IBAMA a dispensa do atendimento aos limites máximos de emissão desta Resolução, para casos omissos, assim considerados a critérios e julgamento exclusivo da CAP.

VII - Definir os principais termos e relacionar os métodos de ensaio, medição, verificação, certificação e documentos complementares, necessários ao cumprimento e para os efeitos desta resolução, sem prejuízo das demais legislações específicas, de responsabilidade dos órgãos competentes.

1. As definições necessárias ao cumprimento desta Resolução estão descritas no Anexo 1.

2. O ensaio e a medição de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio no gás de escapamento de veículos automotores leves do ciclo Otto, devem seguir as prescrições da Norma Técnica NBR-6601 - Análise dos Gases de Escapamento de Veículos Rodoviários Automotores Leves a Gasolina.

Os combustíveis utilizados nos ensaios devem estar de acordo com a norma NBR-8989 - Veículos Rodoviários Leves - Gasolina para Ensaio e Resolução 01/85, do Conselho Nacional do Petróleo, sendo que a mistura gasolina-álcool deve ser preparada a partir dos respectivos combustíveis de ensaio, na proporção de 22,0 + ou - 1,0 por cento de álcool, em volume.

3. O método de ensaio e medição de monóxido de carbono em marcha lenta em veículos automotores leves do ciclo Otto deve ser estabelecido pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida o IBAMA.

4. O método de ensaio do motor para medição de fuligem no gás de escapamento de motores do ciclo Diesel é prescrito para banco dinamométrico, nas Normas Técnicas NBR-5484 - Motores Alternativos de Combustão Interna de Ignição por compressão (Diesel) ou Ignição por Centelha (Otto) de Velocidade Angular Variável e NBR-7027 - Gás de Escapamento Emitido por Motores Diesel - Determinação do Teor de Fuligem em Regime Constante.

A medição de fuligem deve ser executada segundo o prescrito na Norma Técnica NBR-7027 - Gás de Escapamento Emitido por Motores Diesel - Medição do Teor de Fuligem com Amostrador por Elemento Filtrante.

O teor de fuligem corrigido para as condições atmosféricas de referência, as transformações de unidades e a concentração limite de fuligem definida pela equação  $c = k/G$ , devem ser calculados de acordo com as prescrições da Norma

Técnica NBR-5478 - Método de Medição do Teor de Fuligem no Gás de Escapamento Emitido por Motor Diesel - Correlação de Unidades e Fórmula para a Construção da Curva Limite, ressalvadas as situações em que o fluxo nominal de gás de escapamento - "G" - for menor ou igual a 42 litros por segundo ou "G" foi maior ou igual a 200 litros por segundo, quando a concentração "C" máxima admissível de fuligem deve ser calculada para os valores de "G" iguais a 42 ou 200 litros por segundo, respectivamente.

O(s) combustível(eis) utilizado(s) nos ensaios deve(m) estar de acordo com a(s) Resolução CNP nº 01/85 e 08/85, do Conselho Nacional do Petróleo.

5. O método de ensaio e medição da emissão evaporativa de combustível de veículos automotores, deve ser estabelecido pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida o IBAMA.

6. Os métodos de ensaio e medição de aldeídos e outros compostos orgânicos no gás de escapamento de motores e veículos automotores, devem ser estabelecidos pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida o IBAMA.

7. Os métodos de ensaio e medição de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio no gás de escapamento de motores e veículos automotores do ciclo Diesel, devem ser estabelecidos pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida no IBAMA.

8. Os métodos de ensaio e medição de monóxido de carbono, hidrocarboneto e óxidos de nitrogênio no gás de escapamento de motores do ciclo Otto, para veículos automotores pesados, devem ser estabelecidos pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida o IBAMA.

9. O procedimento para a Certificação de Conformidade da produção com os limites máximos de emissão, deve ser estabelecido pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida o IBAMA.

10. O procedimento para a Certificação de Qualidade de Peças de Reposição deve ser estabelecido pelo CONMETRO, mediante proposta da STI, ouvida o IBAMA.

11. O modelo do Termo de Caracterização do Veículo ou Motor necessário ao cumprimento desta Resolução está apresentado no Anexo 2.

VIII- Estabelecer as condições gerais necessárias ao cumprimento desta Resolução:

1. Veículos equipados com motores do ciclo Otto

1.1. A partir da data de publicação desta Resolução, os fabricantes de veículos automotores leves devem declarar ao IBAMA e ao STI, até o último dia útil de cada semestre civil, os valores típicos de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e aldeídos no gás de escapamento de todas as configurações de veículos em produção, bem como apresentar os critérios utilizados para a obtenção e conclusão dos resultados.

Os relatórios dos ensaios realizados devem ficar à disposição do IBAMA e da STI para consulta.

1.2. A partir de 1º de julho de 1987, os fabricantes de veículos automotores leves devem declarar à SEMA e à STI, até o último dia útil do semestre civil, os valores típicos da emissão evaporativa de combustível, das configurações de veículos em produção, a serem determinadas pela SEMA e STI, bem como apresentar os critérios utilizados para obtenção e conclusão dos resultados. Os relatórios dos ensaios os devem ficar à disposição do IBAMA e da STI para consulta.

1.3. A partir de 1º de janeiro de 1989, os fabricantes de veículos automotores pesados, equipados com motor do ciclo Otto, devem declarar ao IBAMA e à STI, até o último dia útil do semestre civil, os valores típicos de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e aldeído no gás de escapamento das configurações em produção, a serem determinadas pelo IBAMA e STI, bem como apresentar os critérios utilizados para obtenção e conclusão dos resultados. Os relatórios dos ensaios realizados devem ficar à disposição do IBAMA e da STI para consulta.

1.4. A partir de 1º de janeiro de 1987, os fabricantes de veículos automotores devem fornecer ao consumidor, através do Manual do Proprietário do veículo, bem como à Rede de Serviço Autorizado, através do Manual de Serviço, as seguintes especificações:



- Emissão de monóxido de carbono em marcha lenta, expressa em porcentagem;
- velocidade angular do motor em marcha lenta, expressa em rotações por minuto;
- ângulo de avanço inicial da ignição, expresso em graus;
- a influência da altitude e da temperatura ambiente nos parâmetros especificados, quando isto for relevante;
- outras especificações que o fabricante julgar necessário, divulgar, para indicar a manutenção correta e o atendimento ao controle de emissão.

## **2. Veículos equipados com motores do ciclo Diesel**

2.1. A partir da data da publicação desta Resolução, os fabricantes de motores e/ou veículos automotores do ciclo Diesel devem declarar o IBAMA e à STI, até o último dia do semestre civil, os valores típicos de emissão de fuligem das configurações de motor em produção. Os relatórios de ensaios realizados devem ficar à disposição do IBAMA e da STI para consulta.

2. 2. A partir de 1º de janeiro de 1987, os fabricantes de veículos automotores devem fornecer ao consumidor e à Rede de Serviços Autorizados, através dos Manuais do Proprietário do Veículo e de Manutenção e Serviços, os valores máximos especificados da emissão de fuligem nas famas de velocidades angular de utilização do motor, indicando, ainda, a curva ou tabela de correção da emissão, para altitudes de zero a 1000 metros, em intervalo máximos de 200 metros.

A emissão de fuligem deverá ser expressa simultaneamente nas seguintes unidades:

- grau de enegrecimento do elemento filtrante;
- opacidade.

2.3. A partir de 1º de janeiro de 1988, os fabricantes de veículos automotores equipados com motor de ciclo Diesel deve declarar ao IBAMA e à STI, até o último dia útil do semestre civil, os valores típicos de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e aldeídos no gás de escapamento das configurações em produção, a serem determinadas pelo IBAMA e STI, bem como

apresentar os critérios utilizados para obtenção e conclusão dos resultados. Os relatórios dos ensaios realizados devem ficar à disposição do IBAMA e da STI para consulta.

### **3. Todos os motores e veículos automotores**

3.1. A partir de 1º de janeiro de 1988, a autorização para a fabricação e comercialização em território nacional, de qualquer modelo e/ou configuração de veículo ou motor ou, ainda, de qualquer extensão destes, somente será concedida pelo Conselho de Desenvolvimento Industrial -- CDI, após a obtenção da LICENÇA PARA USO DA CONFIGURAÇÃO DO VEÍCULO OU MOTOR - LCVM, expedida pela SEMA, de acordo com os termos, prazos e limites desta Resolução.

3.2 - A emissão da LCVM será feita, em 15 dias úteis, pelo IBAMA, após o recebimento do CERTIFICADO DE APROVAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DO VEÍCULO OU MOTOR - CAC, expedido pela STI, com exceção dos casos previstos em 1.9. e 4.5. do Cap. VI, onde o CAC pode ser dispensado.

3.3. Para a obtenção do CAC, o fabricante deverá enviar à STI, em três vias, os documentos necessários para a certificação de conformidade, de acordo com procedimento a ser estabelecido pelo CONMETRO, sendo que uma das vias será enviada à SEMA.

3.4 Não poderão ser comercializados em território nacional as configurações de veículo e/ou motor ou suas extensões que não receberem ou que tiverem cancelada a LCVM.

3.5. Para a realização de testes em frota experimental de veículos motivos por combustível alternativo aos usuais (gasolina álcool etílico anidro, álcool etílico hidratado e óleo diesel), é obrigatória a apresentação ao IBAMA de uma análise teórica e/ou prática da emissão de poluentes, bem como uma cópia das análises física e química do combustível.

No caso destes testes serem feitos em regiões onde haja exposição da população, será necessário obter uma autorização especial do IBAMA.

3.6. É obrigatória a Certificação de Conformidade da Produção com os limites máximos estabelecidos nesta Resolução, de acordo com os procedimentos a serem estabelecidos pelo CONMETRO.

3.7. Se, através de ensaios, o IBAMA determinar que um número significativo de veículos e/ou motores em uso, adequadamente mantidos, não está atendendo aos limites de emissão desta Resolução, o IBAMA deverá notificar o fabricante e a STI/ INAMETRO para proceder a uma verificação extraordinária de conformidade da produção, cujos resultados determinarão a adoção de medidas dela decorrentes. Todos os custos dessa ação correrão por conta do fabricante.

3.8. A partir das datas de implantação das exigências contidas nesta Resolução, os fabricantes de veículos automotores devem declarar ao IBAMA e à STI, até o último dia útil de cada semestre civil, os valores da média e do desvio padrão das emissões referentes aos respectivos limites exigidos para todas as configurações de veículos em produção. Tais valores devem representar os resultados de CONTROLE DE QUALIDADE do fabricante, sendo que os relatórios dos ensaios devem ficar à disposição do IBAMA e da STI para consulta.

Este item substitui e cancela parcial ou integralmente o disposto nos itens 1,1., 1.2., 1.3., 2.1., e 2.3. do capítulo VIII, na medida que os respectivos limites de emissão estiverem fixados e vigentes.

3.9. A partir de 1º de janeiro de 1988, todo fabricante de veículo deverá divulgar, com destaque, nos Manuais de Serviço e do Proprietário do Veículo, informações sobre a importância da correta Manutenção do veículo para a redução da poluição do ar.

Além disso, a observância dessa manutenção deve estar recomendada em adesivos fixados em todos os veículos nacionais, em lugar(es) protegido(s) e visível(eis).

3.10 - A partir de 1º de outubro de 1987, todo e qualquer material de propaganda relativo a um modelo de veículo já em conformidade com os limites máximos de emissão, veiculado em imprensa especializada ou não, deverá informar, de maneira clara e objetiva, a sua conformidade com o PROCONVE.

3.11. As administrações Estaduais e Municipais poderão colocar em prática programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso, adotando os limites de emissão específicos já estabelecidos em legislação existente ou que venha a ser definidos pelo CONAMA.

Não são aplicáveis os limites máximos de emissão estabelecidos nesta Resolução aos veículos que ultrapassarem o período ou quilometragem de garantia de emissão do fabricante.

3.12. Se um programa de Inspeção/Manutenção estiver recomendado para veículos em uso e se uma reprovação ocorrer, principalmente em razão de defeito de projeto ou de manufatura do veículo ou do motor, ao invés de ser por razões de uso ou manutenção inadequados feitos pelo usuário, o fabricante do veículo será o responsável pelos reparos necessários e deverá arcar com todos os custos decorrentes dessa ação.

3.13. Para o atendimento dos níveis estabelecidos no capítulo VI item 1.5., o Conselho Nacional do Petróleo deverá especificar e fiscalizar a isenção total de chumbo tetraetila na mistura álcool - gasolina, mantido o mínimo de 80 octanas pelo Método Motor. Também deverá ser fiscalizada a isenção total de chumbo no álcool carburante, visto certas operações de transportes permitirem tal tipo de contaminação.

Para o óleo Diesel, o CNP deverá definir, até 31 de dezembro de 1987, um programa para reduzir o teor de enxofre total (% por peso) do valor atual de 1,3 máximo para 0,7 máximo.

O IBAMA deverá ser consultado com relação à definição de especificações para a comercialização de novos combustíveis, tendo em vista os possíveis impactos ambientais.

3.14. Às infrações à presente Resolução, serão aplicadas as penalidades previstos na Lei no 6.938 de 31/8/81, Decreto nº 88.351 de 1/6/83 e Legislações Estaduais e Municipais de Controle da Poluição Ambiental.

3.15. Os fabricantes deverão enviar mensalmente ao IBAMA, a partir da data de início de comercialização dos modelos e/ou configurações de veículos ou motor, os dados de venda destes produtos,

3.16. O total de veículos leves comercializados em 1989, atendendo aos itens 1.1. e 1.2.1. do capítulo VI, devem atingir um mínimo de 50% (cinquenta por cento) da comercialização. Se este percentual de vendas não for atingido em razão exclusiva de determinações governamentais, o mesmo poderá ser redefinido pela CAP.

3.17. O fabricante deve permitir a entrada do agente credenciado pelo IBAMA em suas instalações, sempre que esta considere necessário para o cumprimento do disposto nesta Resolução. Não o fazendo, estará sujeito às penalidades da legislação em vigor.

3.18. A partir de 1º de janeiro de 1988, o parafuso de regulagem da mistura do ar-combustível em marcha lenta e outros itens reguláveis de calibração do motor, que possam afetar significativamente a emissão, devem ser lacrados pelo fabricante ou possuir limitadores invioláveis para a faixa permissível de regulagem, sendo que o veículo deve obedecer aos limites de emissão previstos nesta Regulamentação, em qualquer ponto destas faixas permissíveis, bem como dos seus controle manuais (acelerador, ponto de ignição, afogador, etc. ).

3.19. Por ocasião da solicitação do CAC ou da LCVM, o fabricante do veículo e/ou motor deverá apresentar à STI ou ao IBAMA, respectivamente, uma relação das peças, conjuntos e acessórios que exerçam influência significativa nas emissões do veículo. Tais peças, conjuntos e acessórios só poderão ser homologados pelo órgão competente e comercializados para reposição e manutenção em território nacional, se obedecerem as mesmas especificações do fabricante do veículo e/ou motor a que se destinam e tiverem a sua aprovação de controle de qualidade. No caso das peças, conjuntos e quaisquer acessórios que forem comercializados sem a aprovação do fabricante do veículo ou motor a que se destinaram, será necessário obter o CERTIFICADO DE CONFORMIDADE PARA EMISSÃO, conferido pelo órgão competente, conforme os procedimentos a serem estabelecidos pelo CONMETRO.

3.20. Os dados, documentos e informações, considerados como confidenciais pelo fabricante, com acesso do IBAMA e da STI, deverão ser utilizados estritamente para o atendimento às exigências do PROCONVE, não podendo vir ao conhecimento público ou de outras indústrias, sem a expressa autorização do fabricante.

Resultados de ensaios de veículos ou motores em produção, não são considerados confidenciais e, desde que estatisticamente significantes, podem ser utilizados na elaboração de informações e serem divulgadas.

IX - Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Deni Lineu Schwartz

## **ANEXO I - DEFINIÇÕES**

1. **ALDEÍDOS:** total de aldeídos presentes no gás de escapamento.
2. **CONFIGURAÇÃO DA CARROÇARIA:** combinação única de partes, peças e componentes que caracterizam a carroçaria do veículo, através do seu estilo, volume e aerodinâmica.
3. **CONFIGURAÇÃO DO MOTOR:** combinação única de família de motores, sistema de controle de emissão, cilindrada, sistema de alimentação de combustível e sistema de ignição.
4. **CONFIGURAÇÃO DO VEÍCULO :** combinação única de motor básico, configurações de motor e da transmissão, inércia do veículo e as relações de transmissão após a caixa de mudanças até a roda.
5. **CONFORMIDADE DA PRODUÇÃO:** atendimento dos veículos produzidos em série ou não, aos limites máximos de emissão estabelecidos e outras exigências desta Resolução.
6. **EMIÇÃO EVAPORATIVA DE COMBUSTÍVEL:** substâncias emitidas para a atmosfera provenientes de evaporação de combustível pelos respiros, tampas e conexões do reservatório, carburador ou sistema de injeção de combustível e sistemas de controle de emissão.
7. **FAMÍLIA DE MOTORES:** classificação básica para a linha de produção de um mesmo fabricante, determinada de tal forma que qualquer motor da

mesma família tenha as mesmas características de emissão, ao longo dos períodos garantidos por escrito pelo fabricante, conforme NBR-6601.

8. **FATOR DE DETERIORAÇÃO DA EMISSÃO** : fator numérico que limita o aumento de emissão de um motor ou veículo, em função do seu uso, ao limite máximo de emissão.
  9. **FULIGEM**: partículas, incluindo aerossóis provenientes da combustão incompleta, presentes no gás de escapamento de motores do ciclo Diesel e que produzem obscurecimento, reflexão e/ou refração da luz.
  10. **GÁS NO CÁRTER**: substâncias emitidas para a atmosfera, provenientes de qualquer parte dos sistemas de lubrificação ou ventilação do cárter do motor.
  11. **GÁS DE ESCAPAMENTO** : substâncias emitidas para a atmosfera, provenientes de qualquer abertura do sistema de escapamento a jusante da válvula de escapamento do motor.
  12. **HIDROCARBONETOS**: total de substâncias orgânicas, incluindo frações de combustível não queimado e sub-produtos resultantes da combustão, presentes no gás de escapamento e que são detectados pelo detector de ionização de chama.
  13. **MARCHA LENTA**: regime de trabalho em que a velocidade angular do motor, especificada pelo fabricante, deve ser mantida dentro de  $\pm 50$  RPM e o motor deve estar operando sem carga e com os controles do sistema de alimentação do combustível, acelerador e afogador, na posição de repouso.
  14. **MODELO DE VEÍCULO**: nome que caracteriza uma linha de produção de veículos de um mesmo fabricante, com as mesmas características construtivas, exceto ornamentais
1. **ÓXIDOS DE NITROGÊNIO**: Soma do óxido nítrico e do dióxido de nitrogênio presentes no gás de escapamento, como se o óxido nítrico estivesse sob a forma de dióxido de nitrogênio.
  2. **VALOR TÍPICO DE EMISSÃO**: valor de emissão de poluentes, obtidos através de levantamentos estatísticos e que deve representar a configuração de veículos e/ou motores sob consideração.
  3. **VEÍCULO LEVE**: veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou de uso misto, com capacidade para transportar até doze passageiros ou com massa total máxima igual ou inferior a 2800 quilogramas.

4. **VEÍCULO PESADO:** veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou de uso misto, com capacidade para transportar mais que doze passageiros ou com massa total máxima superior a 2800 quilogramas.

## **ANEXO 2 - TERMO DE CARACTERIZAÇÃO DO VEÍCULO OU MOTOR**

Todos os motores e/ou veículos comercializados no País devem ter suas características descritas de acordo com o seguinte modelo:

### **A .Características do Motor**

Conforme o Anexo A - FORMULÁRIO DE CARACTERÍSTICAS DO MOTOR da NBR 8833 - DETERMINAÇÃO DA CONFORMIDADE DE VEÍCULOS LEVES COM OS PADRÕES ESTABELECIDOS PARA EMISSÃO DE ESCAPAMENTO.

### **B. Características do Motor**

Conforme o Anexo B - FORMULÁRIO DE CARACTERÍSTICAS DA CONFIGURAÇÃO DO VEÍCULO da NBR 8833 - DETERMINAÇÃO DA CONFORMIDADE DE VEÍCULOS LEVES COM OS PADRÕES ESTABELECIDOS PARA EMISSÃO DE ESCAPAMENTO.

### **C. Dados Complementares**

- nome, endereço e telefone(s) comercial(is) do(s) representante(s) constituído(s) pelo fabricante, responsável(eis) e data;
- assinatura do representante legal do fabricante;
- relação de itens, peças, subconjuntos e conjuntos que exerçam influência considerável sobre as emissões que devem ser objeto de certificação para a comercialização como peças de reposição e serviços;
- recomendações e procedimentos para a manutenção do motor e/ou veículo;
- estimativa do número de motores e/ou veículos a serem comercializados por ano ;
- opção ou não pela utilização do Fator de Deterioração da Emissão;



declaração do fabricante de que os veículos produzidos a partir da data de elaboração do Termo de Caracterização refletem as descrições e especificações do referido termo.

## Anexo C

### **RESOLUÇÃO/conama/N.º 010 de 14 de setembro de 1989**

Publicado no D.O.U, de 18/12/89, Seção I, Pág. 23.404

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o inciso VI, do Art. 8º, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981 e Art. 48, do Decreto nº 88.351, de 01 de junho de 1983, e

Considerando que a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido de nitrogênio, por veículos com motor do ciclo Diesel, contribui para a contínua degradação da qualidade do ar;

Considerando que os veículos com motor do ciclo Diesel se constituem em uma das principais fontes de emissão de óxidos de nitrogênio para a atmosfera;

Considerando que existem soluções técnicas, de uso comprovado, que permitem o controle da emissão de gás de escapamento;

Considerando que a emissão de hidrocarbonetos, pelo cárter de motores do ciclo Diesel, sobrealimentados, também deve ser objeto de controle;

Considerando a necessidade de prazo para a adequação tecnológica de motores novos às exigências de controle;

Considerando que as características do combustível tem influência no nível de emissões dos motores Diesel, RESOLVE:

Art 1º - A partir de 01 de janeiro de 1993, a emissão de gases de escapamento por veículos automotores com motor do ciclo Diesel não deverá exceder os seguintes valores:

- . monóxido de carbono: 11,20 grama por quilowatt-hora;
- . hidrocarbonetos: 2,80 grama por quilowatt-hora;
- . óxidos de nitrogênio: 18,00 grama por quilowatt-hora;

Art 2º - A partir de 01 de janeiro de 1995, a emissão de gases de escapamento por veículos automotores com motor do ciclo Diesel não deverá exceder os seguintes valores:

- . monóxido de carbono: 11,20 grama por quilowatt-hora;
- . hidrocarbonetos: 2,80 grama por quilowatt-hora;
- . óxidos de nitrogênio: 14,40 grama por quilowatt-hora;

Art 3º - Os limites de emissão definidos nos itens 1 e 2 desta Resolução, representam a mesma de poluentes por hora por unidade de potência efetiva líquida, definida conforme NBR 5484 - Motores Alternativos de Combustão Interna de Ignição por Compressão (Diesel) ou Ignição por Centelha (Otto) de Velocidade Angular Variável - Método de Ensaio, fevereiro/1985, mantidas as demais prescrições do PROCONVE - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, PROVEM - Programa Nacional de Certificação de Conformidade de Veículos Automotores - Emissões bem como as regras e decisões complementares da CAP - Comissão de Acompanhamento e Avaliação do PROCONVE.

Art 4º - Com base nos dados disponíveis, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA deve apresentar, à CAP até 31/12/1991, uma proposta para o fator de correção dos resultados de ensaios de

emissão, expressos em g/KWh, em função das condições de ensaio e de referências aplicáveis ao país.

Art 5º - A partir de 01 de janeiro de 1993 a emissão de hidrocarbonetos pelo respiro do cárter em motores sem a recirculação desses gases, deve ser incorporada à de hidrocarbonetos de escapamento para fins de quantificação. O resultado assim obtido deve atender ao disposto nos itens 1 e 2 desta Resolução.

Art 6º - O procedimento para a quantificação da emissão de hidrocarbonetos pelo respiro do cárter deverá ser, previamente, submetido à aprovação da CAP. Na inexistência deste procedimento, considera-se esta emissão igual a 2% do total de HC emitidos pelo escapamento.

Art 7º - Para o atendimento do Capítulo VI, [tem 4.2 da Resolução nº 18/86 do CONAMA, referente à garantia do atendimento aos limites de emissão definidos nesta Resolução, o Conselho Nacional do Petróleo-CNP deve especificar e fiscalizar o teor de enxofre total em 0,5% em peso, como valor máximo, a partir de 01 de janeiro de 1993.

Art 8º - Para o cumprimento dos limites máximos de emissão estabelecidos nesta Resolução, o Conselho Nacional do Petróleo deverá assegurar a disponibilidade de óleos diesel padrão e comercial conforme as especificações constantes dos anexos I e II.

§ 1º - A partir das datas de disponibilidade desses combustíveis a serem fixadas em protocolo de intenções específico, tais limites entram em vigor definitivamente.

§ 2º - Até as datas de disponibilidade desses combustíveis os valores limite de emissão acima estabelecidos devem ser considerados como metas a serem atingidas, devendo os fabricantes de motores Diesel demonstrar anualmente ao IBAMA, no processo de homologação, as inovações tecnológicas introduzidas em seus produtos para atingi-las.

Art 9º - Recomendar o estabelecimento, até 31/12/89, de um Protocolo entre o CNP, PETROBRÁS, IBAMA e ANFAVEA - Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores, para a fixação das especificações de óleo diesel comercial e padrão. É imprescindível que o óleo Diesel padrão, disponível a partir da assinatura

do referido Protocolo, seja representativo do óleo diesel comercial, proposto para 1993, conforme Anexo I.

Art. 1º - Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

Fernando César de Moreira Mesquita João Alves Filho

## **ANEXO I**

### **ESPECIFICAÇÕES DO ÓLEO DIESEL**

#### **A PARTIR DE 01/JANEIRO/1993**

#### **CARACTERÍSTICAS ESPECIFICAÇÕES**

Destilação, °C, 50% evaporado (Fixar valor definido pelo Grupo de elaboração do Protocolo)

Destilação, °C, 85% evaporado máximo 370

Viscosidade a 37,8°C, cSt 1,6 - 6,0

Resíduo de carbono dos 10% finais da

destilação, % peso, máximo 0.5

Enxofre, % peso, máximo 0.5

Ponto de fulgor, °C - (1)

Cinzas, % peso, máximo 0,02

Corrosividade ao cobre, a 50 °C, máximo 2

Água e sedimentos, % volume, máximo 0,05

Cor ASTM, máximo 3,0

Ponto de névoa, °C, máximo 6 - 19(3)

Densidade à 20/4 .C 0,81- 0,85

Aspecto (visual) Límpido, isento de material em  
suspensão

Número de cetano, mínimo 40 (2)

Índice de cetano calculado mínimo 45(2)

(1) Somente especificado para o óleo diesel de uso em motores marítimos cujo valor mínimo é 60°C.

(2) Quando não for disponível o motor CFR, será aceitável o índice de cetano calculado pelo método ASTM D.976, como aproximação. Em caso de desacordo prevalecerá o método ASTM D.613.

(3) De acordo com o especificado no Reg. Técnico 01/80 de 22.01.80 para as regiões em épocas do ano, apenas mudando 9º para 6°C na região Sul, no inverno.

## ANEXO II

### QUADRO DE ESPECIFICAÇÕES

#### Óleo Diesel Padrão para Ensaio de Consumo e Emissões

CARACTERÍSTICAS	Unidades	Até dez/92	A partir de jan/93	Métodos
Destilação		160-190	160-190	
• P.I.E.		190-220	190-220	
• 10%		245-280	245-280	
• 50%	C			MB-45
• 90%				

• PFE		330-360 max. 390	330-360 max. 390	
Enxofre total	% massa	max. 0,7	0,2-0,5	MB-106
Ponto de fulgor	C	min. 50	min. 55	MB-48
Viscosidade a 37,8 graus C	c St	2,0-4,0	2,5-3,5	MB-293
Cinzas	% massa	max. 0,02	max.0,02	MB-47
Índice de cetano	-	48-58	48-54	ASTM D-976
Carbono aromático	% V	15-25	15-25	ASTMD-3238
C.F.P.P.	C	max. -5	max.-5	EN 166 ou IP 309
Densidade a 20/4 graus C	-	0,830-0,845	0,835-0,845	MB-104
Corrosividade ao cobre 3h a 50 graus C	-	max. 2	max. 2	MB-287
Resíduo de carbono dos 10% finais de dest.	% massa	max. 0,25	max. 0,25	MB-290
Água e sedimentos	% V	max. 0,05	max. 0,05	MB-38
Cor ASTM	-	max. 3,0	max. 3,0	MB-351
ASPECTO	-	límpido	límpido	visual

## **Anexo 2. Lei Federal**

LEI N° 8.723, de 28 de outubro de 1993.

Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA,

Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Artigo 1° - Como parte integrante da Política de Meio Ambiente os fabricantes de motores e veículos automotores e os fabricantes de combustíveis ficam obrigados a tomar as providências necessárias para reduzir os níveis de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, fuligem, material particulado e outros compostos poluentes nos veículos comercializados no País, enquadrando-se aos limites fixados nesta Lei e respeitando, ainda, os prazos nela estabelecidos.

Artigo 2° - São os seguintes os limites e prazos que se refere o artigo anterior:

I - (VETADO)

II - para os veículos leves fabricados a partir de 1° de Janeiro de 1997, os limites para níveis de emissão de gases de escapamento são:

- a) 2,0 g/Km de monóxido de carbono (CO);
- b) 0,3 g/Km de hidrocarboneto (HC);
- c) 0,6 g/Km de óxidos de nitrogênio (Nox);
- d) 0,03 g/Km de aldeídos (CHO);
- e) 0,05 g/Km de partículas, nos casos de veículos do ciclo Diesel;
- f) meio por cento de monóxido de carbono (CO) em marcha lenta.

III - (VETADO)



IV - os veículos pesados do ciclo Otto atenderão aos níveis de emissão de gases de escapamento de acordo com limites e cronogramas a serem definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

§ 1º - (VETADO)

§ 2º - Ressalvados critérios técnicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, é obrigatória a utilização de lacres nos dispositivos reguláveis do sistema de alimentação de combustível.

§ 3º - Todos os veículos pesados não turbinados são obrigados a apresentar emissão nula dos gases do caráter, devendo os demais veículos pesados entender às disposições em vigor do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que regulam esta matéria.

§ 4º - Oitenta por cento da totalidade de veículos pesados do ciclo Diesel comercializados pelos fabricantes nacionais terão os níveis máximos de emissão de gases de escapamento reduzido, em duas etapas, conforme os limites e cronogramas especificados abaixo:

I - a partir de 1º de Janeiro de 1996:

- a) a) 4,9 g/Km de monóxido de carbono (CO);
- b) 1,23 g/Km de hidrocarboneto (HC);
- c) 9,0 g/Km de óxidos de nitrogênio (Nox);
- d) 0,7 g/KWh de partículas para motores com até 85 KW de potência;
- e) 0,4 g/Km de partículas para motores com mais de 85 KW de potência:

II - a partir de 1º de Janeiro de 2000:

- a) 4,0 g/KWh de monóxido de carbono (CO);
- b) 1,1 g/KWh de hidrocarbonetos (HC);
- c) 7,0 g/KWh de óxidos de nitrogênio (Nox);

d) 0,15 g/KWh de partículas, a critério do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA, até o final de 1994, em função de sua viabilidade técnica.

§ 5º - Para os ônibus urbanos, as etapas estabelecidas no parágrafo anterior são antecipadas em dois anos, não se aplicando, entretanto, os limites estabelecidos no inciso I, d e, do parágrafo anterior deste artigo.

§ 6º - A partir de 1º de Janeiro de 2002, a totalidade de veículos pesados do ciclo Diesel comercializados no Brasil atenderá aos membros limites de emissão de gases de escapamento definidos no § 4º, II, deste artigo.

§ 7º - Para os veículos leves do ciclo Otto fabricados a partir de 1º de Janeiro de 1992, quando não derivados de automóveis e classificados como utilitários, camionetes de uso misto ou veículos de carga, são os seguintes os limites de emissão de gases de escapamento, a vigorar a partir de 31 de Dezembro de 1996.

a) 24,0 g/km de monóxido de carbono (CO);

b) 2,1 g/Km de hidrocarbonetos (HC);

c) 2,0 g/Km de óxidos de nitrogênio (Nox);

d) 0,15 g/Km de aldeídos (CHO);

e) três por cento de monóxido de carbono (CO) em marcha lenta.

§ 8º - Os veículos leves de ciclo Diesel fabricados a partir de 1º de Janeiro de 1992, quando não derivados de automóveis e classificados como utilitários, camionetes de uso misto ou veículos de carga, poderão, dependendo das características técnicas do motor do motor, definidas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, atender aos limites e exigências estabelecidas para os veículos pesados.

§ 9º - As complementares e alterações deste artigo serão estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

Artigo 3º - Os órgãos competentes para estabelecer procedimentos de ensaio, medição, certificação, licenciamento e avaliação dos níveis de emissão dos veículos

bem como todas as medidas complementares relativas ao controle de poluentes por veículos, bem como todas as medidas complementares relativas ao controle de poluentes por veículos automotores, são o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, em consonância com o Programa Nacional de Controle de Poluição por Veículos Automotores - PROCONVE, respeitando o sistema neurológico em vigor no País.

Artigo 4º - Os veículos importados ficam obrigados a atender aos mesmos limites de emissão e demais exigências na totalidade de suas vendas no mercado nacional.

Artigo 5º - Somente podem ser comercializados os modelos de veículos automotores que possam a LCVM - Licença para Uso da Configuração de Veículos ou Motor, emitida pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA.

Artigo 6º - Os veículos e motores novos usados que sofrerem alterações ou conversão ficam obrigados a atender aos mesmos limites e exigências previstos nesta Lei, cabendo à entidade executora das modificações e ao proprietário do veículo a responsabilidade pelo atendimento às experiências ambientais em vigor.

Artigo 7º - Os órgãos responsáveis pela política energética, especificação, produção, distribuição e controle de qualidade de combustíveis, são obrigados a fornecer combustíveis comerciais, a partir da data de implantação dos limites fixados por esta Lei, de referência para testes de homologação, certificação e desenvolvimento, com antecedência mínima de trinta e seis meses do início de sua comercialização.

Parágrafo Único - Para cumprimento desta Lei, os órgãos responsáveis pela importação de combustíveis deverão permitir aos fabricantes de veículos e motores a importação de até cinquenta mil litros/ano de óleo Diesel de referência, para ensaios de emissão adequada para cada etapa, conforme as especificações constantes no Anexo desta Lei.

Artigo 8º - (VETADO)

Artigo 9º - Fica fixado em vinte e dois por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina em todo o território nacional.

Parágrafo Único - Poderá haver uma variação de, no máximo, um por cento, para mais ou menos, no percentual estipulado no caput deste artigo.

Artigo 10 - (VETADO)

Artigo 11 - O uso de combustíveis automotivos classificados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, como de baixo potencial poluidor será incentivado e padronizado, especialmente nas regiões metropolitanas.

Artigo 12 - Os Governos estaduais e municipais ficam autorizados a estabelecer, através de planos específicos, normas e medidas adicionais de controle de poluição do ar para os veículos automotores em circulação, em consonância com as exigências do PROCONVE e suas medidas complementares.

Parágrafo Único - Os planos mencionados no caput deste artigo serão fundamentados em ações gradativamente mais restritivas, fixando em orientação do usuário quanto as normas e procedimentos para manutenção dos veículos e estabelecendo processos e procedimentos de inspeção periódica e de fiscalização das emissões dos veículos em circulação.

Artigo 13 - As redes de assistência técnica vinculadas aos fabricantes de motores, veículos automotores e sistemas de alimentação, ignição e controle, de emissões para veículos são obrigadas, dentro do prazo de dezoito meses a partir da publicação desta Lei, a dispor, em caráter permanente, de equipamentos e pessoal habilitado, conforme as recomendações dos órgãos ambientais responsáveis, para realização de serviços de diagnóstico, regulagem de motores e sistemas de controle das emissões, em consonância com os objetivos do PROCONVE e suas medidas complementares.

§ 1º - Os fabricantes de veículos automotores ficam obrigados a divulgar aos concessionária e distribuidores as especificações e informações técnicas necessárias ao diagnóstico e regulagem do motor, seus componentes principais e sistemas de controle de emissão de poluentes.

§ 2º - Os fabricantes de veículos automotores ficam obrigados a divulgar aos consumidores as especificações de uso, segurança e manutenção dos veículos em circulação.

Artigo 14 - Em função das características locais de tráfego e poluição do ar, os órgãos ambientais, de trânsito e de transporte planejarão e implantarão medidas para redução da circulação de veículos, reorientação do tráfego e revisão do sistema de transporte, com o objetivo de reduzir a emissão global dos poluentes.

Parágrafo Único - Os planos e medidas a que se refere o caput deste artigo incentivarão o uso do transporte coletivo, especialmente as modalidades de baixo potencial poluidor.

Artigo 15 - Os órgãos ambientais governamentais, em nível federal, estadual e municipal, a partir da publicação desta Lei, monitorarão a qualidade do ar atmosférico e fixarão diretrizes e programas para o seu controle, especialmente em centros urbanos com população acima de quinhentos mil habitantes e nas áreas periféricas sob influência diretas dessas regiões.

Parágrafo Único - As medições periódicas serão efetuadas em pontos determinados e estrategicamente situados, de modo a possibilitar a correta caracterização das condições de poluição atmosférica presentes.

Artigo 16 - (VETADO)

Artigo 17 - Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Artigo 18 - Revogam-se as disposições em contrário.

Brasília, 28 de Outubro de 1993, 172º da Independência e 105º da União de 29 de Outubro de 1993 - Seção I.