

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**

**DARCY RIBEIRO**

**GUILHERME RODRIGUES LIMA**

**ESTUDO DAS EMISSÕES DE GASES POLUENTES GERADOS  
NA EXAUSTÃO DE VEÍCULOS MOVIDOS A GNV**

**Campos dos Goytacazes - RJ**

**Fevereiro de 2010**

**GUILHERME RODRIGUES LIMA**

**ESTUDO DAS EMISSÕES DE GASES POLUENTES GERADOS  
DA EXAUSTÃO DE VEÍCULOS MOVIDOS A GNV**

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

**Orientador: Prof. Marcelo Silva Sthel**

Co-Orientador: Prof. Delson Ubiratan S. Schramm

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2010**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

19/2010

Lima, Guilherme Rodrigues

Estudo das emissões de gases poluentes gerados da exaustão de veículos movidos a GNV / Guilherme Rodrigues Lima. – Campos dos Goytacazes, 2010.

x, 74 f. : 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, 2010.

Orientador: Marcelo Silva Sthel.

Co-orientador: Delson Ubiratan S. Schramm.

Área de concentração: Química e física do meio ambiente.

Bibliografia: f. 69-73.

1. Espectroscopia 2. Exaustão de veículos 3. Sensores eletroquímicos I. Universidade Estadual do Norte Fluminense

# **ESTUDO DAS EMISSÕES DE GASES POLUENTES ORIUNDOS DA EXAUSTÃO DE VEÍCULOS MOVIDOS A GNV**

**GUILHERME RODRIGUES LIMA**

Aprovada em 11 de fevereiro de 2010.

Comissão Examinadora:

---

Prof.: Marcelo Silva Stel (Doutor em Física) – LCFIS/CCT/UENF  
(Orientador)

---

Prof.: Delson Ubiratan da Silva Schramm (Doutor em Física) – LCFIS/CCT/UENF  
(co-orientador)

---

Prof.: Marcelo Gomes da Silva (Doutor em Física) – LCFIS/CCT/UENF

---

Prof.: Alfredo Gonçalves Cunha (Doutor em Física) – UFES

---

Prof.: Carlos Roberto Ribeiro Matos (Doutor em Química) – LCQUI/CCT/UENF

## Agradecimentos

Agradeço a Deus, pois segundo minha convicção me colocou no mundo para que eu pudesse exercer alguma função. E quão produtiva foi...

Aos meus pais Joaquim dos Santos Lima e Elizabete Leopoldo Rodrigues Lima que me apoiaram emocional e financeiramente no intuito da insistência pelo estudo durante toda a graduação e pós-graduação.

Agradeço a minha irmã Gisele Rodrigues Lima por todo o seu poder de persuasão quando eu mais precisava, sem contar o carinho que com certeza reconheço.

Agradeço as minhas avós América e Clarice por tudo o que emocionalmente fizeram para o meu bem estar, mesmo na ausência de meus avôs. A todos os meus familiares, sem exceção, obrigado pela ajuda e incentivo ao estudo.

Agradeço, sinceramente, a minha namorada e futura esposa, Milena Filadelpho, por todo o apoio e palavras de incentivo que me deu desde o final da graduação até os dias de hoje e não tenho dúvidas em dizer: a vida toda.

Agradeço ao técnico Luiz pois nos ajuda na solução de vários problemas.

A todos os meus amigos de graduação Gustavo, Jefferson, Willy, Érick, Paulo Juliana, Welligton, Tallis, Milton, Talita, Vanessa, Leonardo, Luisa e todos os outros que tive contato. Vocês, por incrível que pareça, foram importantes na minha vida.

Aos professores do LCFIS pela atenção, dedicação e pelos ensinamentos adquiridos durante todo o curso de mestrado e em especial ao Prof. Marcelo Gomes e ao prof. Delson Ubiratan pela atenção as minhas freqüentes dúvidas, sanadas com certeza.

Agradeço de maneira especial ao Prof. Marcelo Silva Sthel pelo ensinamento e orientação.

Agradeço a FAPERJ pela bolsa de mestrado e financiamento da pesquisa.

## - SUMÁRIO -

I. Lista de Figuras.....	v
II. Lista de Tabelas.....	vii
III. Resumo.....	viii
IV. Abstract.....	ix

### **CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO**

1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	4

### **CAPÍTULO 2**

2.1. Atmosfera Terrestre.....	5
2.2. A Poluição Atmosférica.....	9
2.2.1. Fontes de Poluição Atmosférica.....	11
2.2.1.1. Fontes Estacionárias.....	11
2.2.1.2. Fontes Móveis.....	11
2.2.1.3. Fontes Naturais.....	12
2.2.2. Poluentes Associados às Emissões Veiculares .....	12
2.2.2.1– Monóxido de Carbono [CO].....	12
2.2.2.2– Dióxido de Carbono [CO <sub>2</sub> ].....	13
2.2.2.3 – Óxidos de Nitrogênio [NO <sub>x</sub> ].....	13
2.2.2.4 – Hidrocarbonetos [HC's] .....	14
2.2.2.5 – Ozônio [O <sub>3</sub> ] .....	14
2.2.2.6 – Dióxido de Enxofre [SO <sub>2</sub> ].....	15

2.3. Alguns Efeitos da Poluição Atmosférica.....	15
2.3.1. No Meio Ambiente.....	15
2.3.1.1. Aquecimento Global.....	15
2.3.1.2. Chuva Ácida.....	17
2.3.1.3. Smog Fotoquímico.....	18
2.3.2. Na Saúde Humana.....	19
2.4. Panorama do Sistema de Transportes.....	22
2.5. O Gás Natural Veicular - GNV.....	25
2.5.1. O Histórico do GNV no Brasil.....	25
2.5.2. Características e Propriedades do GNV.....	27
2.5.3. Dados do GNV no Brasil.....	29
2.6. O Metano.....	31
2.7. Emissões Veiculares.....	32
2.7.1. Tipos de Emissões Veiculares.....	33
2.7.1.1. Emissões Evaporativas.....	33
2.7.1.2. Emissões do Carter.....	33
2.7.1.3. Emissões do Escapamento.....	34
 <b>CAPÍTULO 3</b>	
3.1. Técnicas Fototérmicas.....	35
3.1.1. Analisador Infravermelho URAS.....	37
3.1.2. Espectroscopia Fotoacústica.....	37
3.1.2.1. Histórico do Efeito Fotoacústico.....	37
3.1.2.2. A Espectroscopia Fotoacústica em Gases.....	39
3.1.2.3. Análise do Sinal Fotoacústico em Gases.....	43
3.2. Sensores Eletroquímicos.....	45

## **CAPÍTULO 4**

4.1. Procedimento de Coleta de Amostra.....	48
4.2. Procedimento de Medida com o URAS.....	49
4.3. Montagem Experimental do Espectrômetro Fotoacústico.....	49
4.4. Procedimento de Medida com o E. Fotoacústico.....	51
4.5. Procedimento de Medida com o TEMPEST 100.....	52

## **CAPÍTULO 5**

5.1. Resultados das Medidas com o URAS.....	53
5.2. Resultados das Medidas com a Espectroscopia Fotoacústica.....	57
5.2.1. Calibração do Espectrômetro Fotoacústico.....	57
5.2.2. Medidas da Exaustão de Veículos.....	61
5.3. Resultados das Medidas com o TEMPEST 100.....	62

## **CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO.....67**

## **CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....69**

## **APÊNDICES.....74**

A.1 – Reações fotoquímicas na geração de ozônio e ácido nítrico.....	76
B.1 – Artigos Aceitos para Publicação.....	79

## I. Lista de Figuras

Figura 1 - Divisão das camadas atmosféricas.....	7
Figura 2 - Divisão das camadas atmosféricas com suas absorções.....	8
Figura 3 - Mecanismo do Efeito Estufa.....	17
Figura 4 - Crescimento de Veículos particulares em Campos dos Goytacazes.....	23
Figura 5 (a) - Crescimento do uso do GNV.....	24
Figura 5 (b) - Crescimento do uso do GNV.....	25
Figura 6 - Distribuição de Postos de GNV no Brasil.....	27
Figura 7 - Distribuição das conversões no Brasil em 2008.....	29
Figura 8 - Distribuição dos 1.541.364 veículos a GNV no Brasil em 2008.....	30
Figura 9 - Distribuição das vendas do m <sup>3</sup> do GNV no Brasil.....	30
Figura 10 - Evolução dos preços (R\$/litro) dos combustíveis no Brasil.....	31
Figura 11 - Geometria tetraédrica do Metano.....	31
Figura 12 - Ilustração da definição de técnicas Fototérmicas.....	35
Figura 13 - Analisador Infravermelho URAS.....	36
Figura 14 - Esquema de detecção do analisador URAS.....	37
Figura 15 - Esboço do Fotofone feito por Bell.....	38
Figura 16 - Esquema simplificado dos principais processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas.....	40
Figura 17 - Esquema simplificado das cinco etapas envolvidas na geração do sinal fotoacústico.....	41
Figura 18 - Esquema de um sensor eletroquímico e sua linearidade tensão x concentração.....	46
Figura 19 - Analisador comercial TEMPEST 100.....	47
Figura 20 - (a) Canister e (b) Procedimento de Coleta, respectivamente.....	48
Figura 21 - Montagem experimental utilizada.....	49

Figura 22 - Esquema interno da célula fotoacústica ressonante utilizada.....	50
Figura 23 - Emissões de CH <sub>4</sub> do grupo A.....	53
Figura 24 - Emissões de CO <sub>2</sub> do grupo A.....	54
Figura 25 - Emissões de CH <sub>4</sub> do grupo B.....	55
Figura 26 - Emissões de CO <sub>2</sub> do grupo B.....	55
Figura 27 - Curva de ressonância para o gás etileno.....	58
Figura 28 - Curva de calibração para o gás etileno.....	59
Figura 29 - Teste para avaliação dos filtros.....	60
Figura 30 - Emissões de etileno C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	61
Figura 31 - Emissões de NO <sub>x</sub> do grupo C.....	62
Figura 32 - Emissões de SO <sub>2</sub> do grupo C.....	63
Figura 33 - Emissões de NO <sub>x</sub> do grupo D.....	64
Figura 34 - Emissões de SO <sub>2</sub> do grupo D.....	64
Figura 35 - Emissões de CO.....	65

## II. Lista de Tabelas

Tabela 1 - Concentração dos principais gases constituintes da atmosfera.....	5
Tabela 2 - Reação de geração de ozônio troposférico.....	18
Tabela 3 - Tabela adaptada. Efeitos de alguns gases poluentes na saúde humana .....	20
Tabela 4 - Composição do GNV.....	28
Tabela 5 - Fontes de emissões do Metano.....	32
Tabela 6 - Modelos dos veículos do grupo A.....	54
Tabela 7- Modelos dos Veículos do grupo B.....	56
Tabela 8 - Modelos dos veículos.....	61
Tabela 9 - Modelos dos veículos do grupo C.....	63
Tabela 8 - Modelos dos veículos do grupo D.....	65
Tabela 9 - Modelos dos dez veículos.....	65



### III. Resumo

Vários problemas ambientais e de saúde humana estão associados ao aumento da concentração de gases poluentes na atmosfera. Problemas cardíacos, pulmonares, respiratórios, assim como fenômenos de chuva ácida, *smog* fotoquímico e aquecimento global, estão intimamente relacionados às emissões desses gases na atmosfera.

O sistema de transportes aéreo, marítimo e terrestre, compõe uma das mais importantes fontes de emissão de gases poluentes, as fontes móveis. Devido a fatores como comodidade, conforto e segurança, grande parte da população opta pela compra de veículos particulares ao invés de utilizar o sistema coletivo de transporte. Esse aumento no número de veículos requer uma demanda maior por combustíveis. Visando economia e incentivos fiscais como redução no Imposto de Propriedade de Veículos Automotivos (IPVA), grande parte dos proprietários de veículos particulares, vem convertendo seus carros movidos a outros combustíveis, para Gás Natural Veicular (GNV). Atualmente existem mais de 1.500.000 veículos movidos a GNV em todo o Brasil.

Observando a grande utilização do GNV ao longo dos anos e ao número de veículos com esse tipo de combustível, tivemos como objetivo desse trabalho utilizar técnicas analíticas no estudo de poluentes oriundos da exaustão de veículos movidos a GNV.

Neste trabalho foram utilizados sensores eletroquímicos e as técnicas fototérmicas como o URAS e a Espectroscopia Fotoacústica para as nossas análises. Assim, foi possível obter as concentrações de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

## IV. Abstract

Various environmental and human health problems are associated with increased concentrations of pollutants gases at atmosphere. Heart disease, pulmonary, respiratory, and phenomena of acid rain, photochemical smog and global warming are closely related pollutants gases emissions at atmosphere.

The transport system of air, sea and land, makes up one of the most important sources of greenhouse gas emissions, mobile sources. Due to factors such as convenience, confort and safety, much of the population opts for the purchase of private vehicles to use the collective transport system.

This increase in the number of vehicles requires a greater demand for fuel. Aiming savings and incentives as a reduction in IPVA, most owners of private cars has been converting their cars run on other fuels to Vehicular Natural Gas (VNG) and thus, there are currently more than 1,500,000 vehicles powered by VNG at all Brazil.

Noting the widespread use of VNG over the years and the number of vehicles with this type of fuel, our objective was to use analytical techniques in the study of pollutants from the exhaust of vehicles using VNG.

We employ the use of electrochemical sensors and photothermic techniques such as URAS and Photoacoustic Spectroscopy for our analysis. By this way, were possible to quantify the concentrations of carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>), ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), nitrogen oxides (NO+NO<sub>2</sub>) e sulfúfur dióxide (SO<sub>2</sub>).



# CAPÍTULO 1

## 1.1 – Introdução

Ao longo dos anos o homem vem se tornando cada vez mais consciente do perigo que representa uma atmosfera poluída, provocada por ele mesmo desde a invenção do fogo. O homem primitivo vivendo em menor número e realizando sua prática cotidiana com baixo consumo de matéria e energia não alterou significativamente o seu ambiente natural. Entretanto, ao longo de sua trajetória, a intensificação no uso de materiais e energia tem contribuído para o processo de poluição atmosférica através das emissões gasosas.

A poluição atmosférica, entretanto, não é um processo de inteira responsabilidade do homem. A própria natureza participa ativamente deste processo com o lançamento de gases e materiais particulados originários de atividades vulcânicas, tempestades e aerossóis marinhos, dentre algumas fontes naturais de poluentes. A atividade antrópica, por sua vez, acaba por intensificar a poluição do ar com o lançamento contínuo de grandes quantidades de substâncias poluentes [OLIVEIRA, 1997].

A partir da expansão industrial e urbana do século XIX, a poluição atmosférica aumentou consideravelmente e de tal forma que as relações entre o homem e seu meio ambiente tornaram-se totalmente alteradas. A expansão Industrial rompeu de vez com o equilíbrio que ainda era possível o homem manter com a natureza. Nas décadas de 60 e 70, o problema adquiriu proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação como pela extensão geográfica, o que se constituiu, na época, em motivo de inquietação crescente nas zonas urbanas e industriais. [DEGOBERT et al, 1995].

A emissão de poluentes gasosos na atmosfera acarreta no aparecimento de problemas ambientais tais como: aquecimento global, chuva ácida e *smog*<sup>1</sup> fotoquímico e também está associada a problemas na saúde humana como: problemas cardíacos, pulmonares e respiratórios [BAIRD, 2002].

Além das fontes estacionárias de poluição como as indústrias, as fontes móveis (todos os meios de transportes: aéreo, marítimo e terrestre) contribuem fortemente para as emissões desses poluentes.

No Brasil, a falta de transporte público de qualidade estimula a expansão do uso de transporte individual provocando congestionamentos, conflitos entre a circulação de pedestres e veículos, maiores riscos de acidentes, excesso de emissão de ruídos e gases, aumento dos tempos de viagem e do consumo de combustível, etc. Além disso, o tráfego de veículos automotores altera a paisagem urbana transformando os espaços de circulação de pedestres e áreas verdes, de uso comunitário, em grandes estacionamentos. Além de todos esses efeitos, o crescimento do número de veículos privados exige uma demanda por combustíveis. Visando economia e incentivos fiscais como redução no IPVA, grande parte dos proprietários de veículos particulares, vem convertendo seus carros movidos a outros combustíveis, para Gás Natural Veicular (GNV). Assim, atualmente, existem mais de 1.500.000 veículos movidos a GNV em todo o Brasil.

Dentro desse contexto, o sistema de transportes é responsável por uma grande parcela da emissão de poluentes atmosféricos danosos a saúde humana e do planeta. Tendo em vista a tendência de crescimento do número de veículos individuais, a utilização de técnicas analíticas apropriadas, é extremamente importante para a identificação e determinação das concentrações dos gases poluentes oriundos de exaustão veicular.

---

<sup>1</sup> *Smog: combinação de smoke e fog, que significa fumaça e nevoeiro respectivamente.*

A determinação das concentrações desses gases, é crucial para um melhor conhecimento dos impactos ambientais e a viabilização de modelos de predição dos cenários de poluição do ar.

Foram utilizadas técnicas fototérmicas como Espectroscopia Fotoacústica e Analisador infravermelho URAS e sensores eletroquímicos para a análise dos poluentes gasosos.

A espectroscopia fotoacústica que baseia-se no efeito fotoacústico (conversão de luz em som) é um importante método para detecção de traços de gases, apresentando alta seletividade e sensibilidade e possui capacidade de análise de gases multicomponentes.

O analisador infravermelho URAS, é também baseado no efeito fotoacústico e tem uma rápida resposta, detectando gases que não são detectáveis pelo espectrômetro fotoacústico utilizado.

Os sensores eletroquímicos são uma ferramenta muito utilizada para a aferição de gases poluentes devido a sua rápida resposta e principalmente por eliminar o processo de coleta da amostra. Por serem detectores portáteis, as medidas são realizadas *in situ*.

Apesar do URAS e os sensores eletroquímicos serem técnicas menos sensíveis comparadas à espectroscopia fotoacústica, elas possibilitam a medição de alguns gases emitidos em maior concentração, constituindo, assim, técnicas complementares que possibilitarão uma maior abrangência quanto ao número de gases detectados.

## 1.2 – Objetivos

O objetivo desse trabalho foi avaliar as emissões de gases poluentes lançados à atmosfera pelo escapamento de táxis movidos a GNV na cidade de Campos dos Goytacazes. Foram utilizados táxis devido a sua rotatividade, o que os torna veículos com grande potencial poluidor.

Um outro objetivo foi realizar uma criteriosa calibração do espectrômetro fotoacústico para determinar a concentração do gás etileno ( $C_2H_4$ ) no escapamento de táxis.

Também foi utilizado o analisador URAS, para a detecção de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e Metano ( $CH_4$ ), e sensores eletroquímicos, para determinar a concentração dos gases: Óxidos de nitrogênio ( $NO + NO_2$ ), Dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e monóxido de carbono ( $CO$ ), provenientes de exaustão dos táxis.

## CAPÍTULO 2

### 2.1 - A Atmosfera Terrestre

A atmosfera terrestre pode ser considerada como um grande “cobertor” do planeta, pois ela protege a Terra e todas as suas formas de vida de um ambiente hostil que é o espaço cósmico, que contém radiações extremamente energéticas [BAIRD, 2002]. A atmosfera é uma camada de ar que possui mais de 700 km de espessura, dividida em algumas camadas que foram classificadas em função de sua temperatura e composição. De modo geral, a atmosfera é uma espessa camada de gases contendo líquidos em suspensão e partículas sólidas que envolvem completamente a Terra, e junto com esta formam um sistema ambiental. [KEMP et al, 1994]. A tabela 1 apresenta as concentrações dos principais gases que compõem a atmosfera.

Tabela 1 - Concentração dos principais gases constituintes da atmosfera [ANDREWS et. al, 1996].

Gás	Concentração
Nitrogênio	78,084%
Oxigênio	20,946%
Argônio	0,934%
Água	0,5 a 4 %
Dióxido de Carbono	382 ppm
Neônio	18,18 ppm
Hélio	5,24 ppm
Metano	1,7 ppm
Criptônio	1,14 ppm
Hidrogênio	0,5 ppm
Xenônio	0,087 ppm

Quase toda massa da atmosfera, cerca de 90%, localiza-se nos primeiros 30 km de altitude, sendo que 50 % estão concentrados nos primeiros 5 km [BAIRD, 1998].

A região mais próxima à superfície da terra é chamada troposfera, sendo uma camada de ar estreita e densa que contém praticamente toda a massa gasosa da atmosfera, cerca de 75%, além de quase todo vapor d'água e aerossóis. É a zona na qual ocorre a maioria dos fenômenos atmosféricos como: chuva ácida, *smog* fotoquímico e aquecimento global. Fato justificado pelo alto nível de intervenção humana que esta região está submetida [BAIRD, 2002].

Os componentes dessa camada podem ser classificados em dois grupos. O primeiro grupo, chamado de ar seco, é constituído de nitrogênio, oxigênio, uma pequena quantidade de hidrogênio e gases nobres (hélio, neônio, argônio, xenônio e criptônio). O segundo grupo de componentes do ar é composto por variados gases: vapor d'água, dióxido de carbono e outros gases. Variam também, as quantidades de líquidos como as gotas de água e sólidos, como cristais de gelo que, em conjunto, constituem as nuvens. Também pode haver partículas sólidas procedentes das combustões produtoras de fumaças, areia trazida dos desertos pelo vento e pequenos cristais desprendidos do mar [BAIRD, 2002].

A camada seguinte, a estratosfera, é mais seca e contém grandes quantidades de ozônio, tendo uma grande importância científica em função dos processos de absorção e dispersão dos raios solares que ali incidem.

Acima da estratosfera estão as regiões mesosfera e termosfera, que influenciam diretamente na quantidade e na distribuição espectral da energia solar e nos raios solares cósmicos que alcançam as camadas inferiores.

A estrutura vertical da atmosfera e a sua delimitação em várias camadas sobrepostas são baseadas no perfil de temperatura traçado à medida que se varia a altitude.

A queda da temperatura na troposfera se deve à distância da superfície terrestre, já na estratosfera a temperatura volta a subir devido às fortes absorções na camada de ozônio. A mesosfera possui gases rarefeitos de pouca absorção, o que explica a queda de sua temperatura. A termosfera é a camada mais externa da atmosfera e, portanto, recebe as radiações mais energéticas, acarretando no aumento de sua temperatura [BAIRD, 2002]. A figura 1 mostra a divisão das camadas atmosféricas com suas respectivas altitudes e temperaturas.

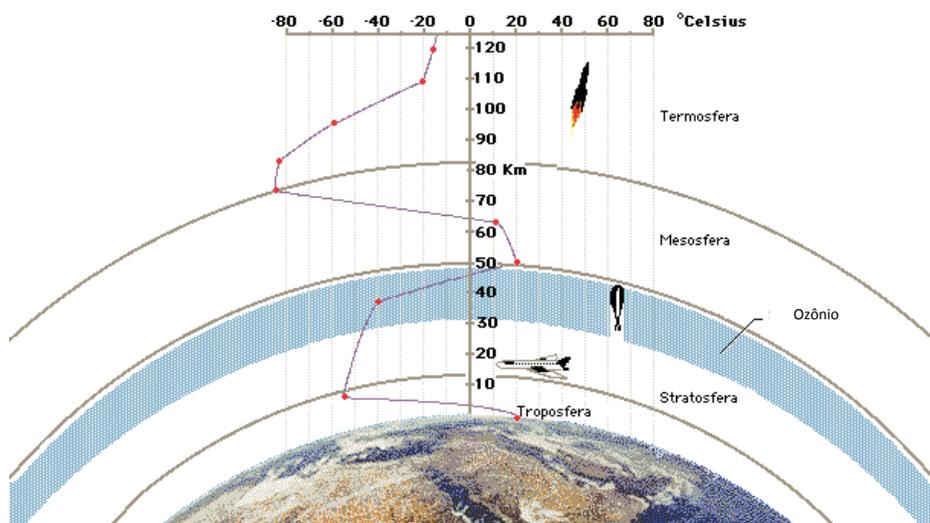


Figura 1- Divisão das camadas atmosféricas.

Fonte: [www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-atmosfera/imagens/camadas-da-atmosfera.jpg](http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-atmosfera/imagens/camadas-da-atmosfera.jpg) (acessada em 18/03/10)

Como mencionado anteriormente, a atmosfera tem também uma função vital de proteção da Terra, pois absorve a maior parte da radiação cósmica e eletromagnética do Sol, apenas as radiações com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de 300 a 2.500 nm (ultravioleta, visível e infravermelha) atravessam a atmosfera da Terra. Felizmente, a atmosfera filtra toda a radiação ultravioleta de comprimento de onda menor que 300 nm que pode causar mutações em seres vivos [BAIRD, 2002].

A figura 2 mostra a divisão das camadas atmosféricas e suas respectivas absorções.

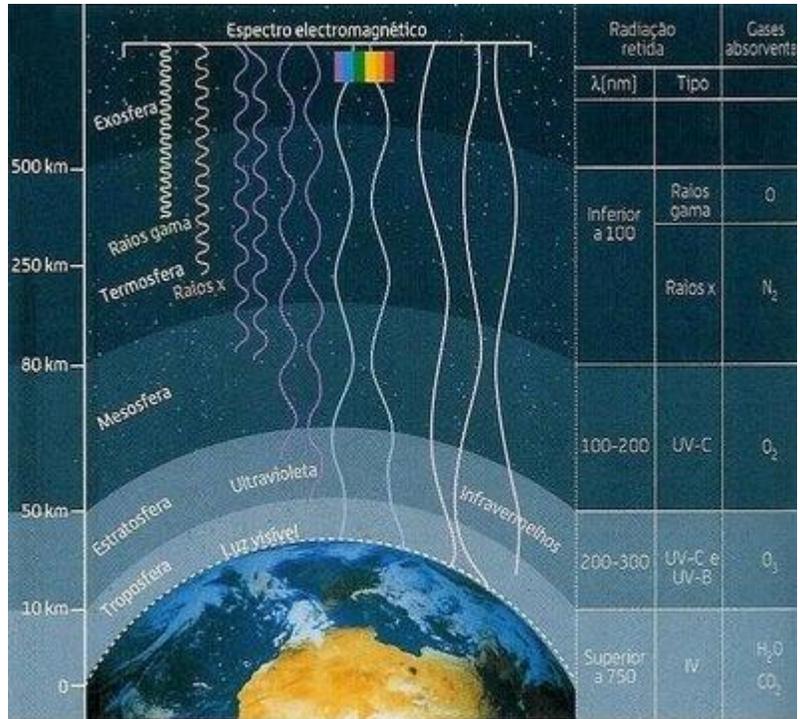


Figura 2 - Divisão das camadas atmosféricas com suas absorções.

Fonte: <http://www.scielo.br/img/revistas/rbef/v28n3/a11fig01.gif> (acessada em 18/03/10)

Desta forma, a atmosfera é essencial na manutenção do balanço de calor na Terra, por isso chamada de “cobertor” do planeta, absorvendo a radiação infravermelha emitida pelo sol e a reemitida pela Terra [BAIRD, 2002]. Assim, obtemos as condições para que não tenhamos as temperaturas extremas que existem em outros planetas e satélites onde não existe atmosfera.

## 2.2 - A Poluição Atmosférica

A poluição do ar tem sido um tema muito pesquisado nas últimas décadas e atualmente se caracteriza como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente.

O Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) define poluição atmosférica como uma mudança indesejável, e muitas vezes irreversível, nas características físicas, químicas ou biológicas do ar atmosférico, que pode afetar gravemente o equilíbrio do sistema ecológico com interferência na vida do homem, animais e vegetais; deterioração dos bens culturais e de lazer; Destruição dos recursos naturais [DENATRAN, 1980].

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 03 de 1990 estende este conceito através de uma definição que incorpora a variável energia como possível poluente. Assim, de acordo com o CONAMA, poluente atmosférico é: “... qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, quantidade, concentração, tempo ou característica em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

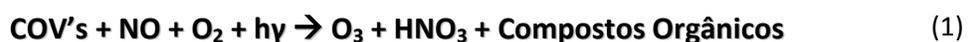
- Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- Inconveniente ao bem-estar público;
- Danoso aos materiais, à fauna e flora;
- “Prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade, e às atividades normais da comunidade”.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como sólidos, líquidos ou gasosos, de acordo com seu estado de agregação.

A extensão das conseqüências oriundas das diferentes formas de poluição atmosférica varia da escala micro à global, tendo profundos e preocupantes impactos sobre o clima e a saúde humana. Diversos poluentes gasosos, ainda que presentes em baixas concentrações, em níveis de traços, desempenham um papel fundamental em importantes processos químicos que ocorrem na atmosfera.

O processo de poluição atmosférica inicia-se na emissão dos poluentes por fontes, que podem ser naturais (como os vulcões, gases ligados à decomposição de matéria orgânica, etc.), ou produzidas pelo homem, (como os veículos automotores, atividades industriais, queimadas, etc.), o que chamamos de poluentes primários. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina, por sua vez, o surgimento de variados efeitos da poluição atmosférica sobre o meio ambiente e a saúde humana. Os fenômenos como aquecimento global, formação de *smog* fotoquímico, chuva ácida e depreciação do ozônio estratosférico estão fortemente relacionados com o aumento das concentrações, na atmosfera, de traços de certas espécies gasosas tais como: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>), N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, CFCs e Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs).

O processo de poluição atmosférica tem continuidade com o transporte dos poluentes pelas massas de ar. Desta forma, a combinação de dois ou mais poluentes pode provocar reações químicas, formando os chamados “poluentes secundários”, como o Ozônio troposférico [BAIRD, 2002]. A Eq. 1 representa a reação fotoquímica de geração do ozônio troposférico e ácido nítrico onde os seus reagentes representam os poluentes primários e como produto, poluentes secundários. Uma análise detalhada dessa reação fotoquímica é apresentada no apêndice B.



## **2.2.1 Fontes de Poluição Atmosférica**

Fonte de poluição atmosférica é um conceito amplo que pode ser definido como um local ou um equipamento do qual se escapam substâncias poluentes (chaminés, dutos, descargas de ar, caldeiras, fornos, linhas de produção, câmaras de combustão, etc.). As emissões das fontes naturais ocorrem com frequência diferente das emissões das fontes antropogênicas, porém são emissões bastante significativas e muitas vezes superam as emissões de origem antrópica. As várias fontes de poluição do ar podem ser classificadas do seguinte modo [CAVALCANTI et al 2003]:

### **2.2.1.1- Fontes Estacionárias**

Podem ser subdivididas em dois grupos: um abrangendo atividades pouco representativas nas áreas urbanas, como queimadas, lavanderias e queima de combustíveis em padaria, hotéis e outras atividades consideradas não industriais; outro formado por atividades individualmente significativas, em vista à variedade ou intensidade de poluentes emitidos, como a poluição por processos industriais.

### **2.2.1.2 - Fontes Móveis**

São representadas por todos os meios de transporte: aéreo, marítimo e terrestre que utilizam motores movidos à combustão como força motriz.

### **2.2.1.3 - Fontes Naturais**

São todos os processos naturais de emissão que vêm ocorrendo durante milhares de anos, como atividades vulcânicas, os aerossóis marinhos, a liberação de hidrocarbonetos pelas plantas, entre outros.

## **2.2.2 Poluentes Associados à Emissão Veicular**

As emissões de origem veicular são resultado da combustão do combustível ou de sua evaporação. Os tipos mais comuns de combustíveis para utilização em transporte são: gasolina para os veículos leves (automóveis) e o diesel para os veículos pesados (ônibus e caminhões). Outros combustíveis são utilizados em veículos leves, como o álcool, mistura de gasolina e álcool e gás natural veicular (GNV).

### **2.2.2.1 - Monóxido de Carbono (CO)**

O CO é formado a partir de combustão incompleta de combustíveis com carbono. O tempo de residência, a turbulência na câmara de combustão, a temperatura da chama e as concentrações de oxigênio afetam a formação de CO. A conversão de CO para CO<sub>2</sub> na atmosfera é lenta e leva de dois a cinco meses. Os veículos automotores são os principais contribuintes para as emissões antropogênicas de CO [ONURSAL *et al*, 1997].

### **2.2.2.2 - Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

O dióxido de carbono em motores veiculares é resultado da queima de combustíveis. Em média, após alguns anos de sua emissão no ar, a molécula de CO<sub>2</sub> se dissolve na superfície da água do mar ou é absorvida por plantas, tornando-se parte do seu crescimento [BAIRD, 2002].

### **2.2.2.3 - Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>)**

Os óxidos de nitrogênio incluem óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), trióxido de nitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e pentóxido de nitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Os óxidos de nitrogênio são produzidos por fenômenos naturais como os relâmpagos, erupções vulcânicas e ações bacteriológicas no solo. Como fontes antropogênicas têm-se a combustão em unidades termelétricas, máquinas de combustão interna, instalações industriais e incineradores. Em um motor, os óxidos de nitrogênio gasosos são produzidos sempre que um combustível é queimado em presença de ar com chama a altas temperaturas, quando as colisões moleculares entre as moléculas de nitrogênio e oxigênio tornam-se suficientemente vigorosas para quebrar a ligação covalente N-N. Com isso, parte do nitrogênio e do oxigênio no ar combina-se para formar óxido nítrico, NO.

Em torno de 90% das emissões de óxidos de nitrogênio são na forma de NO. Dependendo da concentração dos gases poluentes, em um período de minutos ou horas, esse óxido no ar é gradualmente oxidado para formar dióxido de nitrogênio, NO<sub>2</sub>. É mais comum, NO e NO<sub>2</sub> serem denominados de NO<sub>x</sub> [ONURSAL *et al*, 1997].

#### **2.2.2.4 - Hidrocarbonetos (HC's)**

As emissões de HC's a partir de veículos automotores ocorrem por combustão incompleta. Na presença de radiação ultravioleta, os HC (não - metânicos) e os NO<sub>x</sub> reagem com o oxigênio para formar ozônio na troposfera. O tempo de reação varia de mais ou menos uma hora até diversos dias dependendo da reatividade do HC (não-metânicos). As emissões veiculares tóxicas de hidrocarbonetos incluem benzeno, 1,3-butadieno, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e aldeídos. Em torno de 85-90% dessas emissões de tóxicos provêm do escapamento, e o restante vem diretamente da evaporação ou das perdas na distribuição. O escapamento de benzeno é originado da presença deste composto na gasolina e da combustão incompleta de outros hidrocarbonetos aromáticos existentes na gasolina, tais como tolueno e xileno [ONURSAL *et al*, 1997].

#### **2.2.2.5 - Ozônio (O<sub>3</sub>)**

Na camada mais interna (troposfera), o ozônio é formado pela reação dos COV's e NO com oxigênio ambiente em presença de luz solar e altas temperaturas. O ozônio ao nível do solo é o maior constituinte do *smog* nas áreas urbanas e os veículos automotores são as principais fontes antropogênicas de seus precursores. As concentrações de ozônio dependem da concentração relativa e absoluta de seus precursores e da intensidade da radiação solar na faixa do ultravioleta, que exhibe variações diurnas e sazonais. [ONURSAL *et al*, 1997].

### **2.2.2.6 - Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)**

Em processos de combustão, todo o enxofre que está presente no combustível aparece como SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub> nos produtos de combustão, a combinação desses dois óxidos é denominada de SO<sub>x</sub>. Devido a esta conversão do enxofre contido no combustível, existem apenas duas maneiras possíveis de controlar as emissões de SO<sub>x</sub>. Uma delas é remover o enxofre (S) dos combustíveis a outra é remover o SO<sub>x</sub> dos produtos gasosos. O SO<sub>2</sub> e o SO<sub>3</sub> reagem com a umidade do ar para formar ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que podem ser transportados pelos ventos por centenas de quilômetros antes de caírem na terra ocasionando fenômenos de chuva ácida de chuva ácida. Sulfatos também podem ser produzidos através da reação destes compostos de enxofre com metais presentes nos materiais particulados [ONURSAL *et al*, 1997].

## **2.3 - Alguns Efeitos da Poluição Atmosférica**

### **2.3.1 No Meio Ambiente**

#### **2.3.1.1 - O Aquecimento Global**

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.

A superfície e a atmosfera da Terra são mantidas aquecidas pela energia proveniente do sol. O espectro de emissão do sol encontra-se na faixa de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ . A intensidade máxima de radiação

emitida situa-se na região da luz visível, entre 0,40  $\mu\text{m}$  e 0,75  $\mu\text{m}$  e na região do infravermelho (IV), entre 0,8  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ . 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 ( $\lambda$ ) menores que 0,4  $\mu\text{m}$  são, em grande parte, filtrados pela camada de ozônio e pelo oxigênio, como se esses gases formassem um escudo natural da Terra. Da radiação incidente total que chega até a Terra, cerca de 50% alcança a superfície, onde é absorvida, outros 20% são absorvidas por gases (UV, pelo ozônio estratosférico e oxigênio diatômico e o IV pelo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Os 30% restantes são refletidas de volta ao espaço pelas nuvens, pelo gelo, pela neve, pela areia e por outros corpos refletivos, sem que ocorra absorção [BAIRD, 2002].

Como todo corpo aquecido, a Terra emite radiação e o espectro dessa radiação emitida (irradiada) situa-se entre 4  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , região chamada de infravermelho térmico.

Os principais gases constituintes da atmosfera como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  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 ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [BAIRD, 2002 e IPCC, 2001]. Esses gases absorvem temporariamente a radiação infravermelha térmica, fazendo com que nem toda a radiação IV emitida pela superfície da Terra escape diretamente para o espaço. Logo após a absorção pelas moléculas presentes no ar, a luz infravermelha é reemitida em todas as direções, de modo completamente aleatório. Deste modo, parte da radiação IV é direcionada de volta à superfície da Terra, sendo reabsorvida e, conseqüentemente, provocando um aquecimento adicional tanto da superfície como do ar. A figura 3 mostra o mecanismo do efeito estufa.



Figura 3 - Mecanismo do Efeito Estufa.

Fonte: [www.brasilecola.com/upload/e/efeitoestufa1.jpg](http://www.brasilecola.com/upload/e/efeitoestufa1.jpg)

Portanto, o aumento da concentração dos gases considerados estufas na atmosfera, em função dos processos de queima de combustíveis fósseis e do desflorestamento, causa uma maior retenção das radiações infravermelhas, levando a um incremento na temperatura do planeta denominado efeito estufa intensificado ou aquecimento global [RIBEIRO et al, 2000].

### 2.3.1.2 - Chuva ácida

Um dos problemas ambientais mais graves que muitas regiões do mundo vêm enfrentando atualmente é a chuva ácida. Este termo abrange outros fenômenos como a neblina ácida e a neve ácida, todos relacionados com precipitações de ácidos. A emissão de gases poluentes pelas atividades antrópicas (queima de combustíveis fósseis), principalmente os óxidos de enxofre e os óxidos de nitrogênio, leva à posterior reação com água gerando ácidos que precipitam sobre os ecossistemas, mostrados na tabela 1 [BAIRD, 2002], [RIBEIRO et al, 2000].

Tabela 2 - Reação de geração de ozônio troposférico [MEDEIROS, et al 2003].

Óxidos de Enxofre (SO <sub>x</sub> )	Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> )
<p>1. Queima do Enxofre:</p> $\mathbf{S + O_2 \rightarrow SO_2}$ <p>2. Transformação do SO<sub>2</sub> em SO<sub>3</sub>:</p> $\mathbf{SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3}$ <p>3. Reações com água:</p> $\mathbf{SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3}$ $\mathbf{SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4}$	<p>1. Reação de N<sub>2</sub> com O<sub>2</sub> devido à elevada temperatura:</p> $\mathbf{N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2}$ <p>2. Reação do óxido com água:</p> $\mathbf{2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3}$

Na formação da chuva ácida, os óxidos com caráter ácido presentes na atmosfera reagem com o vapor d'água formando substâncias ácidas tais como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) entre outros, que serão precipitados junto com as chuvas.

### 2.3.1.3 - Smog Fotoquímico

Muitas áreas urbanas sofrem ocorrências de poluição onde se apresentam altos índices de ozônio O<sub>3</sub>, produzido fotocataliticamente como mostrado na Eq. 1. O fenômeno *smog* fotoquímico muitas vezes é considerado como “a camada de ozônio no lugar errado”, para que se faça contraste com o ozônio estratosférico. O processo de formação do *smog* abrange centenas de reações diferentes. Os reagentes originais mais importantes são o óxido nítrico (NO), monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos (HC's), que são poluentes provenientes da

queima incompleta dos motores de combustão. Os produtos finais do *smog* são: ozônio, ácido nítrico e uma série de compostos orgânicos.

### 2.3.2 Na Saúde Humana

Os efeitos que os poluentes têm sobre a saúde humana não podem ser deduzidos das leis gerais da biologia ou fisiologia, mas devem ser estabelecidos experimentalmente [BAIRD, 2002].

Os efeitos da poluição do ar são classificados como:

- **Efeitos Agudos** – podem ser de caráter temporário, e originam-se de episódios em que os poluentes ultrapassam os níveis regulares de sua concentração gerando efeitos imediatos como irritação nos olhos, tosse e até efeitos graves, como o aumento da mortalidade. Os efeitos são, em geral, reversíveis e ocorrem quando há condições climáticas adversas, com conseqüente aumento da concentração de poluentes.
- **Efeitos Crônicos** – de caráter permanente, longo prazo, podendo ocasionar prejuízos à vegetação, à visibilidade e a saúde dos seres humanos causando incômodos e desconforto [FEEMA, 2001].

No caso de alguns poluentes, pode existir um limiar de concentração do poluente abaixo do qual não ocorre qualquer efeito particular à saúde. Em tais casos, as previsões obtidas, assumindo-se uma proporcionalidade direta, entre a exposição e o efeito, não poderiam ser garantidas. Além disso, podem existir efeitos à saúde que não se manifestam quando a exposição aos poluentes, mesmo intensa, ocorre apenas durante um breve período de tempo.

Como esperado, os principais efeitos dos poluentes do ar sobre a saúde humana ocorrem nos pulmões. Por exemplo, embora a poluição do ar possa não causar asma, os asmáticos sofrem as piores crises quando aumentam, principalmente, as concentrações de SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> no ar que respiram [BAIRD, 2002].

A tabela 3 a seguir resume os principais efeitos dos poluentes atmosféricos:

Tabela 3: Tabela adaptada. Efeitos de alguns gases poluentes na saúde humana [ONURSAL *et al*, 1997] e [KRIVOSHTO *et al* 2008].

<p style="text-align: center;"><b>Monóxido de Carbono - (CO)</b></p>	<p>Combina-se a hemoglobina das células do sangue para formar a carboxi-hemoglobina. A afinidade da hemoglobina pelo CO é em torno de 200 a 240 vezes maior em relação ao oxigênio. Logo, a capacidade da hemoglobina transportar oxigênio é diminuída proporcionalmente a quantidade de CO inspirada do ar ambiente. O complexo CO-hemoglobina é muito mais estável do que o O<sub>2</sub>- hemoglobina (oxi-hemoglobina). Logo, a exposição ao CO resulta em uma condição em que há redução do suprimento de oxigênio para os tecidos do corpo devido à menor quantidade de oxigênio transportado dos pulmões para os tecidos. Os tecidos possuem uma velocidade metabólica alta (demanda alta de O<sub>2</sub>), o cérebro e outras partes do sistema nervoso são afetadas rapidamente pela intoxicação por CO.</p>
<p style="text-align: center;"><b>Dióxido de Carbono - (CO<sub>2</sub>)</b></p>	<p>Leva rapidamente a hiperventilação (respiração extremamente rápida, ofegante, e profunda), transpiração e dor de cabeça. Os sintomas iniciais podem vir seguidos pela perda de consciência e a morte.</p>

<p><b>Ozônio - (O<sub>3</sub>)</b></p>	<p>Um dos efeitos esperado após a exposição ao ozônio é a diminuição da resistência às doenças infecciosas devido à destruição dos tecidos pulmonares. Acredita-se que a exposição crônica a altos níveis de ozônio urbano leva ao envelhecimento prematuro dos tecidos pulmonares. Em nível molecular , o ozônio ataca prontamente substâncias que contenham em sua estrutura ligações C=C, tais como as que se encontram nos tecidos dos pulmões.</p>
<p><b>Óxidos de nitrogênio - (NO<sub>x</sub>)</b></p>	<p>O NO<sub>2</sub> não é muito solúvel, sendo um intenso irritante dos bronquíolos e alvéolos. Em baixas concentrações, pode produzir apenas sintomas suaves no trato respiratório superior. O gás inalado se dissolve no revestimento médio aquoso da mucosa nasal e faríngeo onde rapidamente forma ácido nítrico e nitroso. Em intensas exposições, a formação dos ácidos pode imediatamente causar irritação da mucosa que se expõe (sistema respiratório superior). Sintomas similares de irritação da mucosa podem também aparecer nos olhos (conjuntivite). Nos pulmões a resposta inicial pode ser tosse, dispnéia e reação broncoscópica.</p> <p>Inalações de altas concentrações podem resultar em edema pulmonar e até mortes podem ocorrer.</p>

<p><b>Óxidos de enxofre - (SO<sub>x</sub>)</b></p>	<p>Em altas concentrações, causa inflamações graves nas mucosas das vias respiratórias, podendo em alguns casos ser fatal. Têm-se especulações que a poluição devida o SO<sub>2</sub> e sulfatos causa diminuição na resistência ao câncer de colo e de mama em pessoas que vivem nas latitudes situadas mais ao norte. A explicação para isso é a redução da quantidade disponível de UV-B que é necessário para formar vitamina D, um agente protetor para ambos os tipos de câncer. Uma vez que o SO<sub>2</sub> absorve os raios UV-B e as partículas de sulfatos causam o seu espalhamento, com isso a presença de concentrações significativas desses poluentes no ar reduz a quantidade de UV-B que chega a superfície da Terra.</p>
--	---

## 2.4 - Panorama do Sistema de Transporte

A sociedade encontra-se num estágio tecnológico que visa o consumo excessivo de energia prezando pelo conforto e bem estar individual. Como consequência direta disso, estamos presenciando um aumento do número de transportes individuais em larga escala. O aumento do transporte individual prejudica o bem estar da população principalmente nos grandes centros urbanos. Alguns fatores como poluição do ar e sonora, grandes congestionamentos, maior consumo de combustíveis, são consequências diretas do aumento do número de veículos. A figura 4 mostra o crescimento do número de carros particulares na cidade de Campos dos Goytacazes.

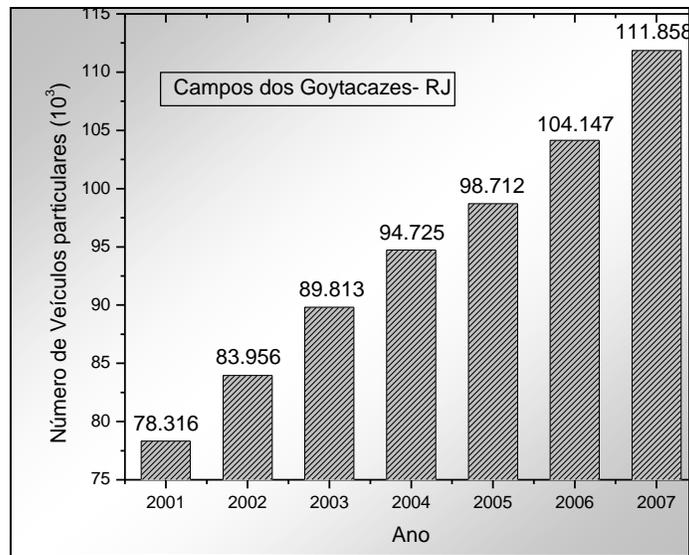


Figura 4 - Crescimento de Veículos particulares em Campos dos Goytacazes [DETRAN-RJ].

Contudo, existem diversos fatores que influenciam na preferência pelo transporte individual ao transporte público, como o conforto, a segurança, o poder de possuir uma máquina sob seu próprio controle, etc.

Em algumas localidades, as condições gerais de transporte continuam insatisfatórias para a maioria das pessoas, especialmente para aquelas que não têm acesso ao transporte privado. As insatisfações estão relacionadas com a precariedade do serviço dos transportes públicos, a distribuição desigual de acessibilidade aos transportes, entre outros. Por exemplo, a cidade de Campos dos Goytacazes possui cerca de 1400 ônibus e microônibus [DETRAN-RJ]. A maioria destes opera há mais de dez anos, o que demonstra a precariedade e ineficiência o sistema de transporte.

Todos esses fatores contribuem para o aumento do número de veículos leves privados, o freqüente uso de táxis e vans para transporte alternativo. Um maior consumo de combustíveis, o que é consequência direta do crescente número de veículos automotivos, acarreta em graves impactos ao meio ambiente e a saúde humana devido, principalmente, a poluição gerada pela queima de combustíveis cujos resíduos são lançados pelo tubo de escapamento do veículo. A poluição do ar

oriunda da exaustão de veículos depende de diversos fatores como: o número de veículos, o tipo de combustível utilizado, as condições do automóvel, etc. Por motivos econômicos, grande parte da população vem abandonando os altos preços da gasolina e do óleo diesel, convertendo seus carros à Gás Natural Veicular (GNV), operando com os dois combustíveis os chamados carros flex, tanto para fins particulares como quanto para fins comerciais como táxis e vans. Essa mudança de combustível afeta o panorama de emissões veiculares e poluição do ar. A figura 5 (a) mostra a relação entre o número de veículos movidos à gasolina, diesel e gasolina + GNV (veículo flex)

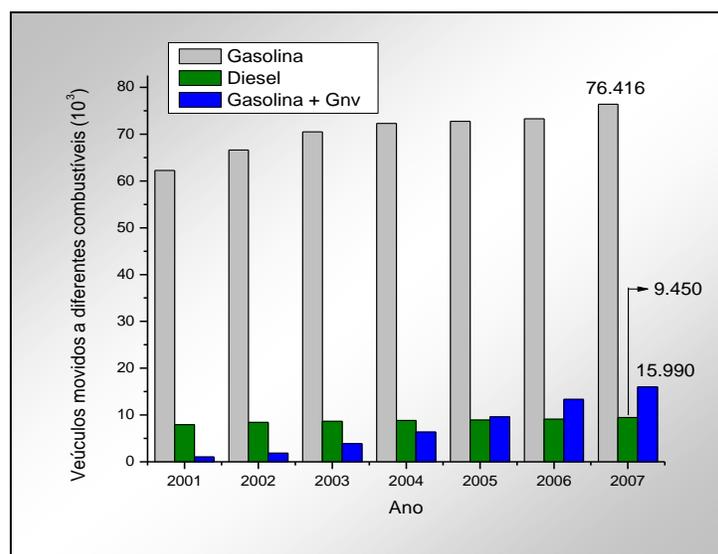


Figura 5 (a) - Crescimento do uso do GNV [DETRAN-RJ].

A figura 5 (b) mostra a relação entre o número de veículos movidos a álcool, diesel e gasolina + GNV (veículo flex).

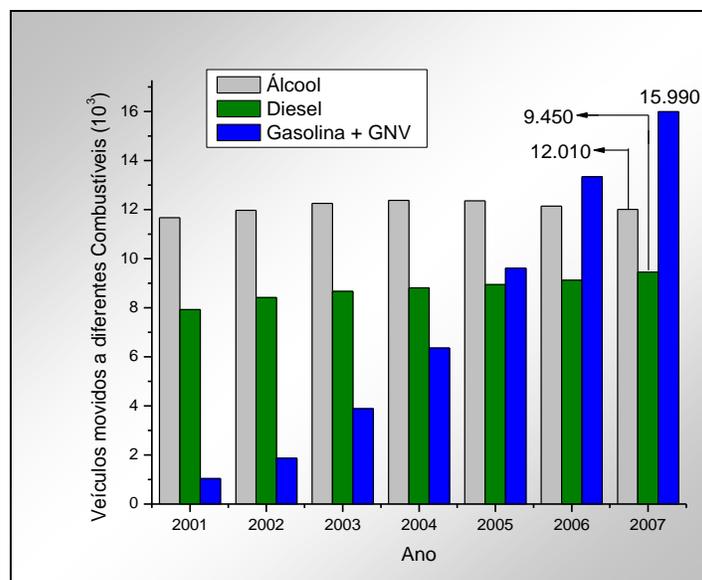


Figura 5 (b) - Crescimento do uso do GNV [DETRAN-RJ].

A partir dos dois gráficos anteriores, observamos que os veículos movidos tanto a gasolina quanto a álcool se mantiveram constantes no período de 2001 a 2007, já para o GNV, observamos sua crescente utilização na mesma faixa de tempo em comparação aos outros combustíveis.

## 2.5 - O Gás Natural Veicular - GNV

### 2.5.1 Histórico do GNV no Brasil

As duas crises mundiais do petróleo na década de 70 impuseram uma revisão política energética brasileira, principalmente em decorrência da nossa grande dependência por combustíveis derivados do refino do petróleo para o setor de transporte (Óleo Diesel e Gasolina). Dentre as diretrizes tomadas, surgiu-se o PLANGÁS – Plano Nacional de Gás Natural, desenvolvido pela Comissão Nacional de Energia (CNE) com o objetivo de buscar um substituto ao óleo diesel utilizado no

transporte rodoviário de cargas e passageiros. Até então, o gás natural representava apenas 1,8% do consumo energético do país.

Em 1980 ocorreram grandes descobertas de óleo e gás natural na bacia de Campos, no Rio de Janeiro. Em 1989, a portaria 755 (Minas Energia e Transportes) criou o GEA (Grupo Executivo de acompanhamento) para a implantação do uso do gás natural nos transportes, e determinou o estudo das possibilidades de utilização de GNV em táxis. Como parte desse plano surgiram algumas iniciativas no setor automotivo. A resolução nº 01/88 da CNE determinou a aceleração do uso do gás natural em transporte coletivo para a redução do consumo de diesel. As resoluções 727/89 e 735/89 do Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN) autorizaram o uso de gás natural em frotas cativas em veículos novos e usados, com motores do ciclo diesel ou OTTO.

Em 1991 a portaria 222 do Ministério da Infra-estrutura (MINFRA) liberou o uso de GNV em táxis, e foi autorizada a venda de GNV em postos operados por distribuidora ou terceiros. No mesmo ano foi inaugurado o primeiro posto de abastecimento de gás natural veicular no Brasil. A lei 3335, de 29 de dezembro de 1999 do Governo do Estado do Rio de Janeiro estabeleceu alíquotas reduzidas para o Imposto sobre Propriedade de Veículos Automotores (IPVA), caso o veículo utilizasse GNV ou energia elétrica. Esse incentivo somado aos baixos preços do m<sup>3</sup> do gás e dos kits de conversão tornou o GNV extremamente atrativo para os proprietários de veículos como táxis [RIBEIRO et al 2000].

Atualmente existe mais de 1522 postos de abastecimentos de Gás Natural Veicular no Brasil. A figura 6 mostra a distribuição de postos nos estados brasileiros no ano de 2008.

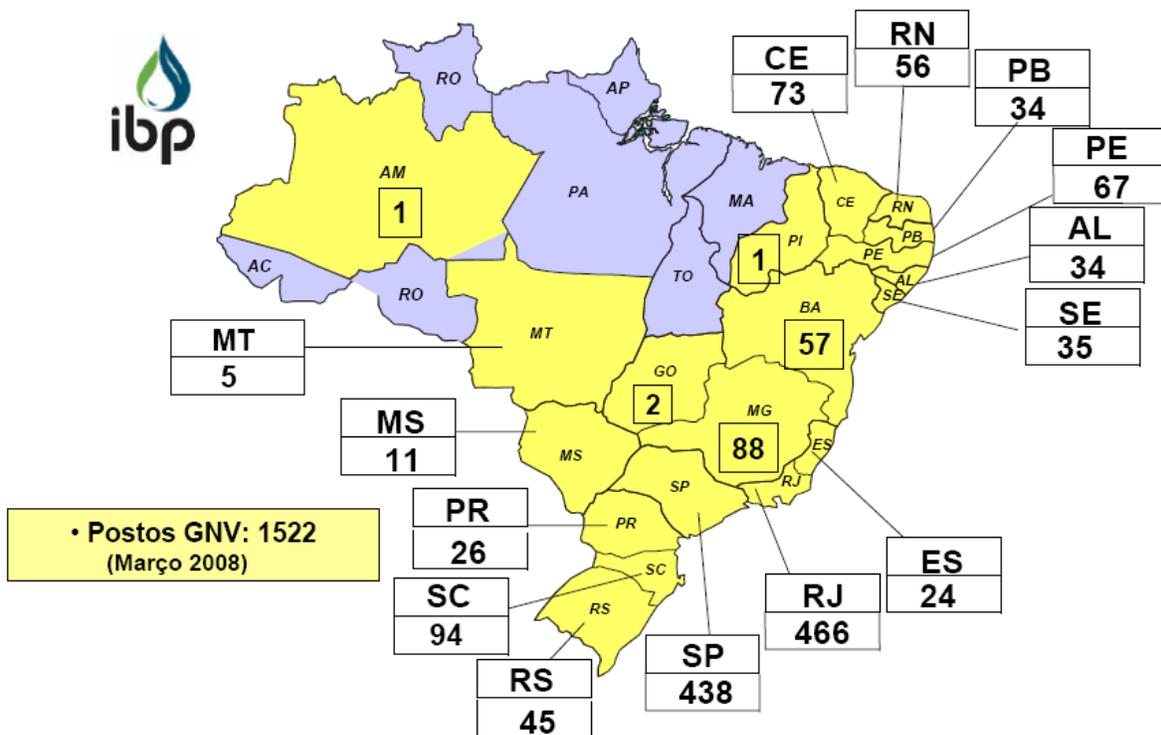


Figura 6 - Distribuição de Postos de GNV no Brasil [Instituto Brasileiro do Petróleo – IBP].

## 2.5.2 Características e Propriedades do GNV

O gás natural é a designação genérica de uma mistura de gases, extremamente leve, contendo de 80 a 90% de gás Metano  $CH_4$  [ANP].

A composição do GNV varia conforme sua origem, ou seja, do fato do gás provir de um poço associado ou não ao petróleo. A sua composição básica inclui o metano, etano, propano e hidrocarbonetos com baixo peso molecular. Apresentam também, baixos teores de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.

Antes de ser distribuído aos gasodutos, o gás é processado nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN).

No Brasil a composição do gás para comercialização é determinada pela portaria de numero 104 de 08/07/2002 da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Na região Sudeste do Brasil o gás natural comercializado deve estar de acordo com as especificações mostradas na tabela. 4.

Tabela 4 - Composição do GNV [ANP].

<b>Metano Mínimo – 86 % Vol</b>	<b>(N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) – 4,0 % Vol</b>
<b>Etano Máximo – 10 % Vol</b>	<b>Nitrogênio Máximo – 2,0 % Vol</b>
<b>Propano Máximo – 3,0 % Vol</b>	<b>Enxofre Total – 70 mg/m<sup>3</sup></b>
<b>Oxigênio Máximo – 0,5 % Vol</b>	<b>H<sub>2</sub>S Máximo – 10 mg/m<sup>3</sup></b>

O GNV é injetado no motor via um sistema de tubulações e válvulas especiais. Esse combustível é constituído por moléculas pequenas e leves, que propiciam uma combustão, praticamente isenta de emissões de material particulado. Além disso, o GNV é um combustível seco e por isso não dilui o óleo lubrificante no motor do veículo. Sua queima não provoca depósito de carbono nas partes internas do motor, o que aumenta o intervalo de troca de óleo e reduz os custos de manutenção, redução na frequência de troca do escapamento do veículo. Mais leve que o ar, o GNV dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja exposto a temperaturas superiores a 620°C, enquanto o etanol se inflama a 200 °C e a gasolina a 300 °C. [ENGINE, 1999].

O metano é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Assim, as baixas concentrações de enxofre têm um papel odorizante de segurança. O metano é o principal componente do GNV e o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera, suas características e fontes são apresentadas na seção 2.6.

O uso do GNV com fins automotivos é realizado através de um kit de conversão em motores a álcool, gasolina e diesel. O órgão ambiental federal (IBAMA) em 2002 publicou a resolução CONAMA 291, que definiu os critérios para a certificação ambiental dos kits de conversão.

### 2.5.3 Dados do GNV no Brasil

Devido aos benefícios econômicos atualmente existem mais de 1.541.364 veículos movidos a GNV. As figuras 7, 8 e 9, respectivamente, indicam a distribuição das conversões, a distribuição da frota total de veículos, e o consumo de GNV por região, respectivamente, relativos a 2008 [ANP 2008].

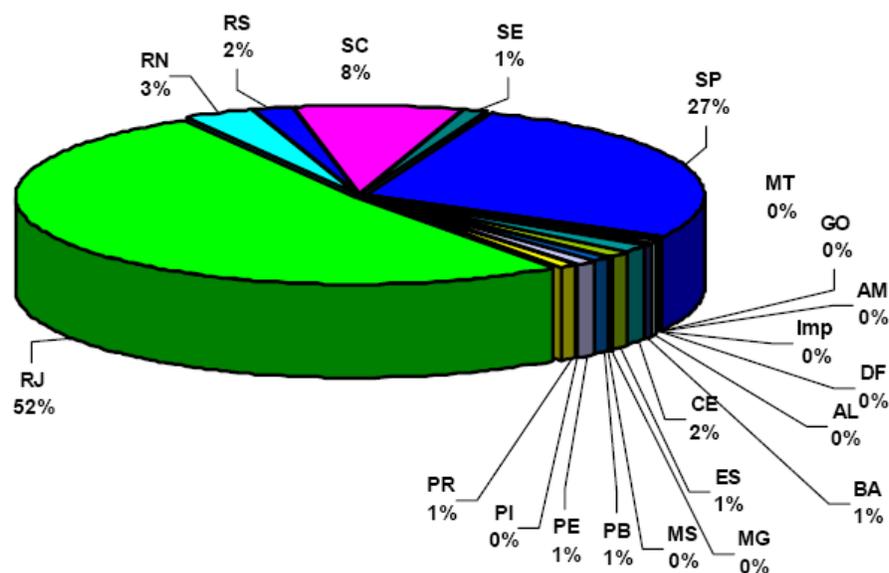


Figura 7 - Distribuição das conversões no Brasil em 2008 [ANP 2008].

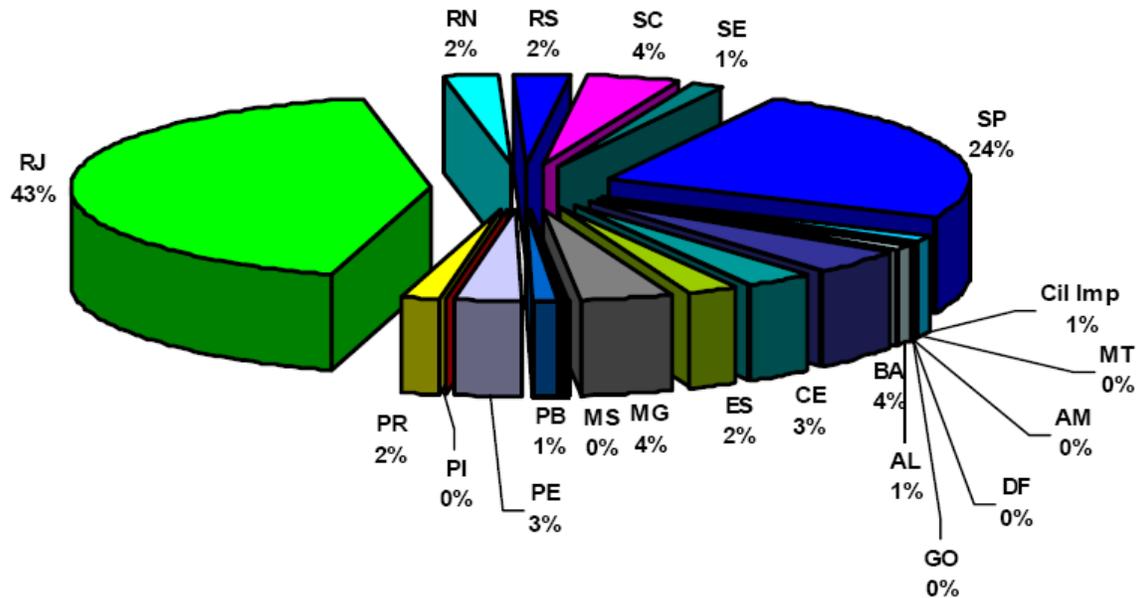


Figura 8 - Distribuição dos 1.541.364 veículos a GNV no Brasil em 2008 [ANP 2008].

**Média nacional de venda/posto: 136.821 m<sup>3</sup>/mês**

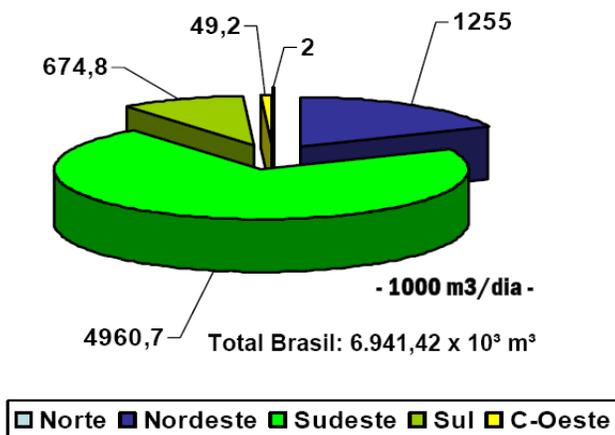


Figura 9 - Distribuição das vendas do m<sup>3</sup> do GNV no Brasil [ANP 2008].

Mesmo com um relativo aumento no preço do gás natural veicular ao longo dos anos, ele ainda se mostra uma boa alternativa econômica, recentemente junto

ao álcool. A figura 10 mostra a evolução dos preços dos combustíveis desde 2005 a abril de 2008.

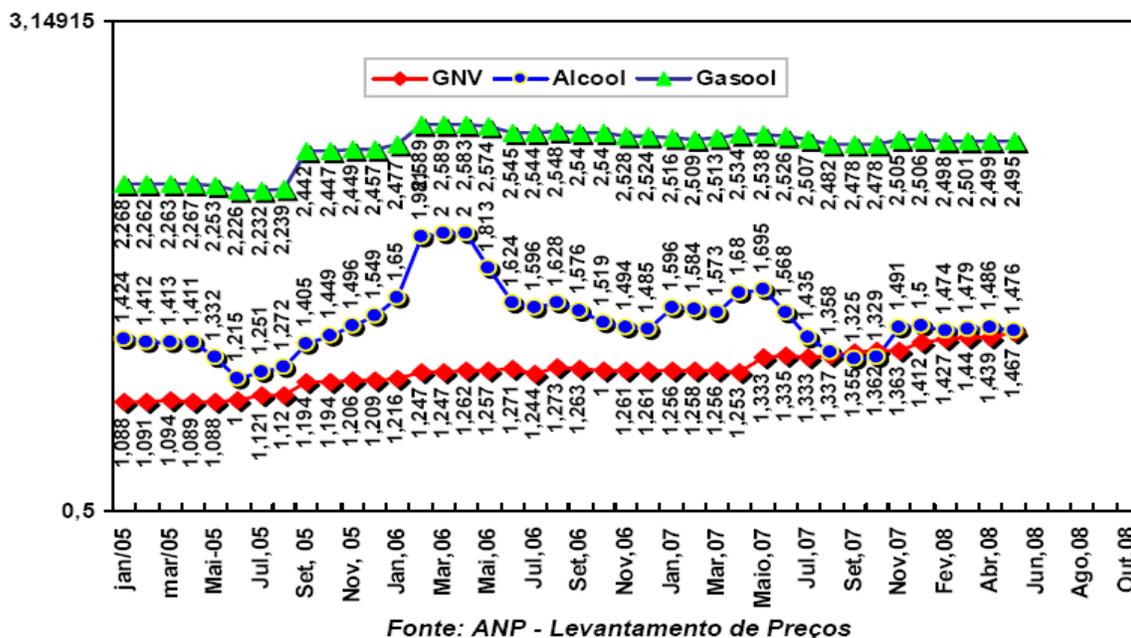


Figura 10 - Evolução dos preços (R\$/litro) dos combustíveis no Brasil [ANP 2008].

## 2.6 - O metano

Como dito anteriormente, o metano (CH<sub>4</sub>) é o principal componente do GNV e o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera terrestre, é um gás incolor e inodoro e sua molécula possui uma geometria tetraédrica como mostra a figura 11.

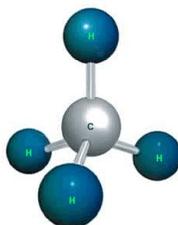


Figura 11 - Geometria tetraédrica do Metano.

O metano é liberado para a atmosfera a partir da superfície terrestre, onde os processos biológicos são responsáveis por aproximadamente 80% da emissão global, e os restantes 20% devem-se aos processos de extração e distribuição de gás natural e carvão, e à queima de combustíveis fósseis [OLIVEIRA et al 1993]. A Tab. 5 mostra as principais fontes de metano com suas contribuições naturais e antropogênicas.

Tabela 5 - Fontes de emissões do Metano [OLIVEIRA et al 1993].

<b>Fontes Naturais</b>	<b>TgCH<sub>4</sub>/ano</b>
Áreas alagadas	115
Cupins	20
Oceanos	10
Rios	5
Hidratos de metano	5
<b>Fontes Antropogênicas</b>	
Combustíveis fósseis	85
Cultivo de arroz irrigado	60
Fermentação entérica	80
Queima de biomassa	40
Dejetos de animais	25
Tratamento de esgotos domésticos	55
Lixeiras	30

## 2.7 - Emissões Veiculares

As fontes veiculares de poluição atmosférica, além de serem as mais importantes, aumentando sua contribuição relativa em cidades menos industrializadas, são as de mais difícil controle, devido a sua grande dispersão. Os veículos automotores têm tido uma participação ativa no crescimento acelerado da poluição, principalmente no Brasil que privilegia o transporte rodoviário que contribui de forma significativa para a poluição atmosférica global. Tendo em vista a enorme facilidade de dispersão de uma molécula gasosa em uma corrente

atmosférica [AZUAGA et al, 2000], podemos dizer que todo poluente gasoso, veicular ou não, viaja sem fronteiras causando sérios impactos sobre o meio ambiente.

## **2.7.1 Tipos de Emissões**

### **2.7.1.1 Emissões Evaporativas**

As emissões evaporativas caracterizam-se por perdas através de evaporação de hidrocarbonetos do combustível, principalmente a temperaturas elevadas, geradas principalmente quando o carro não está em movimento. As perdas evaporativas com o carro em movimento são geralmente desprezadas. Essas emissões são provenientes do tanque de combustível, do carburador (quando for o caso), através de vazamentos e percolações nas conexões e mangueiras. [AZUAGA et al 2000].

### **2.7.1.2 - Emissões do Carter**

O Carter é um recipiente onde fica armazenado o óleo lubrificante do motor. As emissões de gases do Carter são compostas de gases de combustão que passam pelos anéis de segmento do motor e por vapores do óleo lubrificante. Em alguns motores esses gases são canalizados ao coletor de admissão do motor para serem queimados. Os Hidrocarbonetos nas suas distintas configurações são os elementos poluentes que aparecem em maior proporção nas emissões do Carter [AZUAGA, et al 2000].

### **2.7.1.3 - Emissões do Escapamento**

As emissões de escapamento são os subprodutos da combustão lançados à atmosfera pelo tubo de escapamento. Os produtos da combustão completa são  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , da combustão incompleta são  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$ , aldeídos e  $\text{NO}_x$ , e ainda os produtos indesejáveis como material particulado e  $\text{SO}_x$ , mais expressivos em motores de ciclo Diesel. A formação de  $\text{SO}_x$  deve-se ao conteúdo de enxofre presente nos combustíveis [AZUAGA, et al 2000].

## CAPÍTULO 3

### 3.1 – Técnicas Fototérmicas

Técnicas fototérmicas são todas aquelas em que suas configurações experimentais permitem a conversão de luz em calor. Utiliza-se uma fonte de radiação modulada onde, ao incidir na amostra, ocorre a absorção que ocasiona a geração direta ou indireta de calor por parte da amostra. Esse efeito é chamado de efeito fototérmico. Algumas técnicas como a Espectroscopia Fotoacústica e o Analisador Infravermelho URAS são exemplos de Técnicas Fototérmicas. A figura 12 mostra o esquema ilustrativo de definição das técnicas fototérmicas.

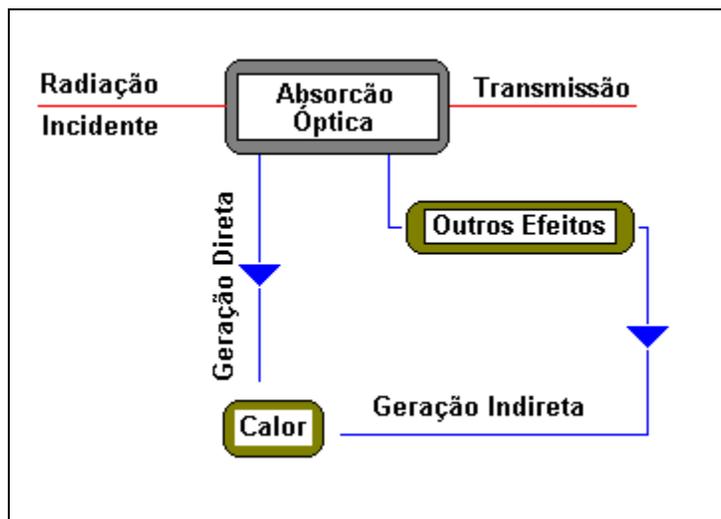


Figura 12 - Ilustração da definição de técnicas Fototérmicas.

### 3.1.1 Analisador Infravermelho URAS

O analisador infravermelho URAS consiste basicamente em uma fonte de radiação infravermelha modulada por um “chopper” (modulador mecânico), essa radiação incide em duas células, separadamente, a primeira contem a amostra em fluxo constante, a segunda contem um gás inerte  $N_2$  que não absorve radiação infravermelha. Na célula de amostra ocorre a absorção pelas moléculas do gás analisado, o que não ocorre na célula contendo o nitrogênio. Isso resulta na diferença de intensidade nas radiações de saída das células. A figura 13 mostra a foto do analisador infravermelho URAS.



Figura 13 - Analisador Infravermelho URAS.

O sistema de detecção do URAS consiste em duas câmaras seladas, separadas por uma membrana capacitiva. Ambas são preenchidas com gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. Sendo assim, quando há

incidência de radiações simultâneas, com diferentes intensidades, nas duas câmaras do detector, é gerado um aquecimento periódico que acarreta em uma diferença de pressão entre as duas câmaras do detector. A diferença de pressão varia o espaçamento da membrana capacitiva e, conseqüentemente, varia a capacitância medida. [HAREN et al 2000].

A figura 14 mostra o esquema interno do Analisador infravermelho URAS.

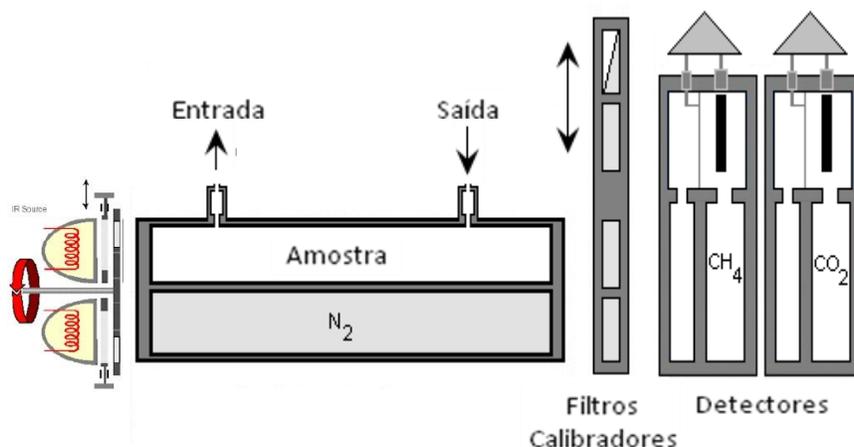


Figura 14 - Esquema de detecção do analisador URAS.

Fonte: [www.scielo.br/img/revistas/ce/v54n332/14f1.gif](http://www.scielo.br/img/revistas/ce/v54n332/14f1.gif)

Os gases que podem detectados pelo analisador infravermelho URAS são:  
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$ .

### 3.1.2- Espectroscopia Fotoacústica

#### 3.1.2.1 - Histórico do Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico, ou seja, a geração de ondas sonoras resultantes da absorção por um dado material de radiação modulada ou pulsada foi descoberto

em 1880 por Alexander Graham Bell [BELL, 1880]. A descoberta se deu acidentalmente enquanto Bell trabalhava no desenvolvimento do fotofone, um dispositivo que empregava luz solar para transmitir a voz de uma pessoa. Este dispositivo construído por Bell era composto fundamentalmente por duas unidades: uma estação emissora e uma estação receptora. A figura 15 mostra um esboço do fotofone feito por Bell. A estação emissora era constituída por um tubo de fala, tendo um espelho preso a um diafragma. A estação receptora era formada por espelho parabólico em cujo foco havia uma placa de selênio ligada a um circuito telefônico convencional. A luz solar dirigida ao espelho do tubo de fala era refletida por este em direção ao espelho parabólico da estação receptora. Assim, quando a pessoa falava junto ao tubo de fala, as vibrações produzidas por sua voz faziam o espelho preso ao diafragma vibrar. Como consequência disso, a intensidade de luz focalizada sobre a placa de selênio variava na mesma frequência da fala da pessoa. Uma vez que a resistência elétrica do selênio depende da intensidade de luz incidente sobre ele, uma corrente elétrica alternada nesta mesma frequência surgia no circuito telefônico.

Em síntese, a voz da pessoa modulava a intensidade de luz focalizada sobre a placa de selênio que, por sua vez, modulava a corrente elétrica no circuito telefônico, permitindo, desta forma, que a fala original fosse reproduzida por um circuito telefônico convencional.

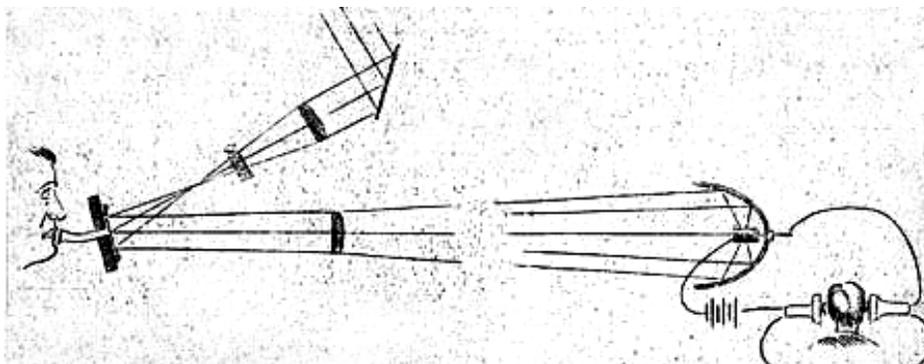


Figura 15 - Esboço do Fotofone feito por Bell [BELL, 1880].

### 3.1.2.2 - A Espectroscopia Fotoacústica em Gases

A teoria da geração e detecção de sinais fotoacústicos em amostras gasosas foi delineada principalmente por Kreuzer. [KREUZER, 1972].

O efeito fotoacústico em gases se dá, incidindo radiação modulada em uma amostra gasosa. A absorção de fótons pelas moléculas de um gás resulta na excitação de seus níveis vibracionais, rotacionais e/ou eletrônicos. O estado excitado pode perder sua energia por meio de processos radiativos e/ou por processos não-radiativos onde a perda de energia se dá por processos colisionais em que a energia absorvida é convertida em energia térmica depositada na amostra gasosa.

Se a energia do fóton for suficientemente alta, processos fotoquímicos como: fotodecomposição, fotoionização e reações químicas entre as moléculas também podem ocorrer.

Na espectroscopia fotoacústica, a fonte para a geração de ondas acústicas no gás é o calor depositado na amostra como consequência da relaxação não-radiativa, por isso, a técnica é classificada como fototérmica.

Em nosso trabalho, o relaxamento predominante é o não-radiativo (colisional). Sendo assim, o relaxamento radiativo e as reações fotoquímicas são desprezíveis, visto que os tempos de vida radiativa são longos comparados com o tempo necessário para a relaxação colisional. Na faixa do infravermelho e pressão de 1 atm, o tempo de decaimento não-radiativo é tipicamente da ordem de  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  s, enquanto que o tempo de vida radiativa está entre  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$  s [HESS, 1983]. Além disso, a faixa de comprimento de onda escolhida para a realização desse estudo é na região do infravermelho médio, entre 9,2 a 10,6  $\mu\text{m}$ , onde as moléculas absorvem radiação e são excitadas em seus níveis roto-vibracionais

[SIGRIST et. al, 2001]. Assim, energia dos fótons é insuficiente para induzir reações químicas.

A figura 16 mostra o esquema simplificado dos principais processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas.

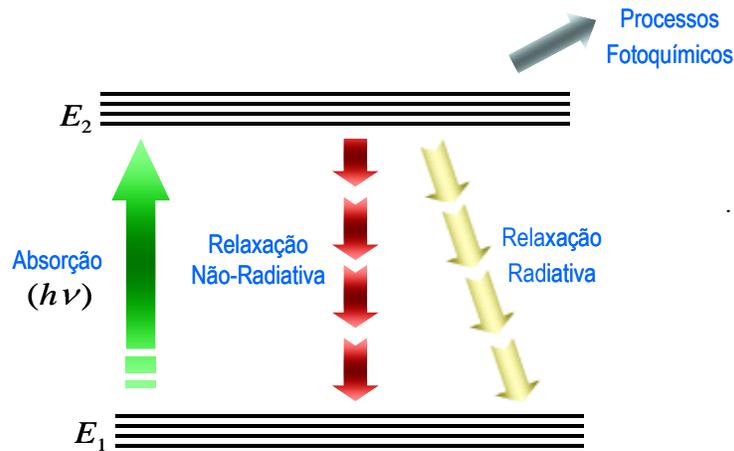


Figura 16 - Esquema simplificado dos principais processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas.

As leis da mecânica dos fluidos e da termodinâmica podem ser usadas para modelar a geração de ondas acústicas e térmicas nos gases. [MIKLÓS, 2001]

O calor gerado na amostra pode ser obtido por meio da relação:

$$H(r, t) = N\sigma I_0 e^{i\omega t} \quad (2)$$

onde N é a densidade total de moléculas,  $\sigma$  é a seção de choque de absorção das moléculas gasosas,  $I_0$  é a intensidade da radiação e  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular de modulação da radiação incidente [SIGRIST et. al, 2001]..

A onda de pressão gerada pode ser relacionada ao aquecimento da amostra através da relação:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{\gamma-1}{v^2} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (3)$$

onde  $v$  representa a velocidade do som no gás,  $\gamma$  é o coeficiente adiabático do gás e  $H$ , o calor depositado na amostra pela absorção da luz e  $p$  é a pressão do gás.

Essas ondas de pressão são captadas por microfones e transformadas em sinais elétricos que são enviados para o lock-in, equipamento responsável pela filtragem e amplificação de um sinal em uma determinada frequência selecionada [SIGRIST et. al, 2001].

De uma forma simplificada, as cinco etapas principais envolvidas no processo de geração e detecção do sinal fotoacústico em gases são mostradas na figura 17.

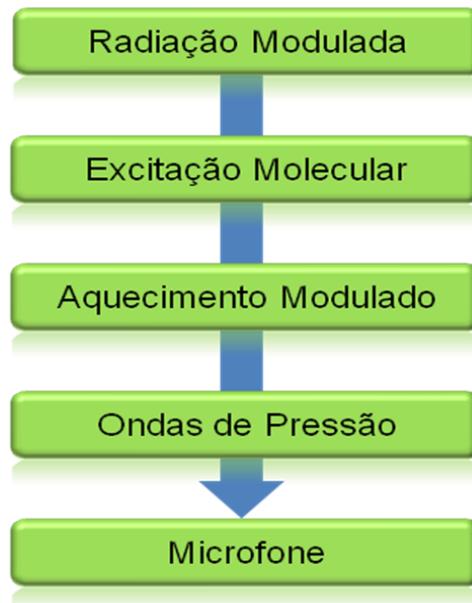


Figura 17 - Esquema simplificado das cinco etapas envolvidas na geração do sinal fotoacústico.

Todos esses efeitos ocorrem em um recipiente chamado de célula fotoacústica, onde a amostra gasosa flui em fluxo constante.

A célula fotoacústica é um reservatório com um tubo cilíndrico (cavidade ressonante) com volume constante, possuindo apenas a entrada e a saída do gás. Dependendo da célula, um ou mais microfones estão distribuídos de forma

simétrica ao redor do tubo dentro da célula. Utiliza-se também um pré-amplificador que amplifica o sinal elétrico proveniente desses microfones.

A radiação modulada atravessa a célula por meio de duas 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 de qualidade (Q), estes parâmetros variam para cada célula.

A constante da célula C pode ser expressa como:

$$C = \frac{(\gamma - 1)TLQ}{\omega V} R_{mic} p(r_{mic}) \quad (4)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente adiabático do gás, L e V são respectivamente o comprimento e o volume da célula fotoacústica ressonante, T é a integral de acoplamento entre o feixe de excitação e os modos de ressonância acústicos da célula,  $p(r_{mic})$  é a pressão em função de  $R_{mic}$  que é a sensibilidade do microfone (em milivolts/pascal), Q é o fator de qualidade da ressonância.

O fator de qualidade Q, que pode ser calculado por:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (5)$$

onde  $f_0$  e  $\Delta f$  são respectivamente a frequência de ressonância e a meia-largura do perfil de ressonância [SIGRIST et. al, 2001].

### 3.1.2.3 – Análise do Sinal Fotoacústico em Gases

As subseções a seguir enfocam a análise do sinal fotoacústico em gases supondo, que a radiação incidente é modulada e em uma determinada frequência de ressonância da célula. Dois casos fundamentais devem ser distinguidos: amostras gasosas monocomponentes e multicomponentes.

### 3.1.2.4 – Sinal Fotoacústico em Amostras Monocomponentes

O sinal fotoacústico  $S(\lambda)$  produzido por uma única espécie gasosa absorvedora diluída num gás não-absorvedor pode ser escrito como :

$$S(\lambda) = CP(\lambda)N_{tot}c\sigma(\lambda) \quad (6)$$

onde  $C$  é a constante da célula fotoacústica empregada na medida,  $P(\lambda)$  é a potência do laser emitindo comprimento de onda  $\lambda$ ,  $N_{tot}$  é a densidade total de moléculas,  $c$  e  $\sigma(\lambda)$  são respectivamente a fração molar e a secção de choque de absorção da molécula absorvedora [SIGRIST et. al, 2001].

Com base na eq. (6), a concentração mínima detectável é dada por:

$$c_{\min} = \frac{S_{\min}}{N_{tot}CP\sigma} \quad (7)$$

onde  $S_{\min}$  é o sinal mínimo detectável é obtido geralmente pelo dobro do sinal de fundo ou background. Esse sinal de fundo é medido fazendo-se passar pela célula

fotoacústica um fluxo de um gás não-absorvedor inerte (geralmente ar sintético ou nitrogênio). O sinal de fundo é produzido pelas diversas fontes de ruído que estão sempre presentes na detecção fotoacústica e que determinam sua limitação. As fontes mais comuns de ruído nos sistemas fotoacústicos incluem sinais acústicos devido ao aquecimento das janelas, à absorção e espalhamento de radiação pelas paredes do ressonador da célula e por moléculas nelas adsorvidas, ruídos causados por fluxo de gás, ruídos eletrônicos de microfones e amplificadores e movimento Browniano do gás.

Além, disso distúrbios externos, tais como ruídos acústicos, vibração mecânica e perturbações eletromagnéticas também podem interferir na detecção fotoacústica.

### 3.1.2.5 – Sinal Fotoacústico em Amostras Multicomponentes

Na prática, as principais aplicações da detecção fotoacústica de gases envolvem misturas multicomponentes (ex. monitoramento de ar ambiente, de exaustão de veículos, de gases emitidos por sistemas biológicos, etc.). Portanto, nestes casos, é necessário analisar amostras que contém  $G$  gases absorvedores.

A análise fotoacústica de misturas multicomponentes é realizada medindo-se o sinal fotoacústico em um conjunto de comprimento de ondas  $\lambda_l$  ( $l = 1, \dots, L$ ) cuidadosamente selecionados com base nos espectros de absorção individuais dos gases componentes da mistura, resultando no sistema de equações lineares

$$S(\lambda_l) = S_l = CP(\lambda_l)N_{tot} \sum_{g=1}^G c_g \sigma_{lg} \quad (8)$$

com  $l = 1, \dots, L$ ;  $g = 1, \dots, G$ .

Na eq. 8,  $P(\lambda_l)$  é a potência do LASER quando sintonizado numa linha de emissão  $l$  cujo comprimento de onda é  $\lambda_l$ ,  $c_g$  é a concentração do gás  $g$  e  $\sigma_{lg}$  corresponde à secção de choque de absorção do gás  $g$  para a linha do LASER  $l$ . Formalmente, a solução da eq. (8) pode ser expressa como:

$$c_g = \frac{1}{CN_{tot}} \sum_{l=1}^L (\sigma_{lg})^{-1} \left( \frac{S_l}{P_l} \right) \quad (9)$$

onde  $(\sigma_{lg})^{-1}$  é a matriz inversa da matriz  $(\sigma_{lg})$  [SIGRIST et. al, 2001].

### 3.1.3 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos foram inicialmente utilizados com o simples objetivo de monitorar níveis de oxigênio. Com o avanço das técnicas utilizadas na construção destes dispositivos, eles ficaram menores, mais leves e mais seletivos, se tornando capazes de detectar outros gases. Atualmente, uma grande variedade de sensores eletroquímicos está sendo utilizada na detecção gasosa com inúmeras aplicações, dentre as quais, destacamos as aplicações de cunho ambiental. [MELLO, 2008].

Um sensor eletroquímico é constituído por um eletrodo de detecção, um eletrodo reagente e um eletrólito inserido entre os dois eletrodos. Além disso, uma barreira permeável ao gás, também conhecida como membrana hidrofóbica recobre o eletrodo de detecção do sensor a fim de evitar a entrada de água e gases indesejáveis, além de controlar o fluxo de moléculas gasosas que alcançam a superfície do eletrodo.

Quando o gás penetra no sensor, ele irá reagir com o eletrodo sofrendo um processo de oxidação-redução. Sendo assim, será gerada uma diferença de potencial entre os eletrodos, proporcional a concentração do gás. Como os eletrodos estão interconectados por meio de um resistor, será gerada uma corrente elétrica entre o catodo e o anodo. A corrente gerada também será proporcional à concentração de gás [PONZONI, 2007].

A figura 18 mostra o esquema de um sensor eletroquímico bem como a linearidade tensão x concentração.

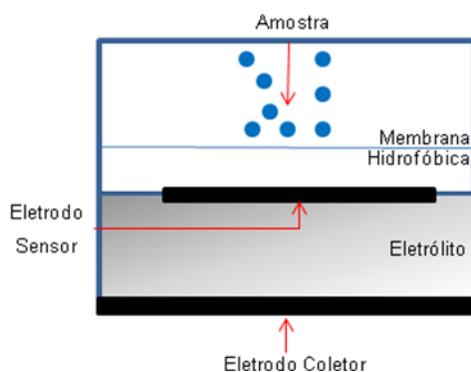


Figura 18 - Esquema de um sensor eletroquímico. [PONZONI, 2007]

A escolha do material que constitui o eletrodo depende do tipo de gás a ser detectado. Normalmente são escolhidos os metais nobres, como ouro ou platina. A função do eletrólito é facilitar a reação e transportar a carga iônica eficazmente através dos eletrodos.

Com esses analisadores portáteis, equipados com sensores eletroquímicos, eliminamos o processo de coleta e transporte de amostra, a medida foi feita diretamente no tubo de descarga do veículo. O equipamento utilizado nesse trabalho foi o TEMPEST 100, mostrado na figura 19, equipado com sensores

eletroquímicos que permitem medir, simultaneamente, os gases:  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ),  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}$ . A calibração desse equipamento foi realizada pela CONFOR INSTRUMENTOS em 24/03/2008. A calibração foi realizada em condições de  $22^\circ\text{C}$  com  $\pm 5^\circ\text{C}$  e apresentou um desvio padrão de  $\pm 5$  ppm.



Figura 19 - Analisador comercial TEMPEST 100.

## CAPÍTULO 4

### 4.1 – Procedimentos de coleta da Amostra

As amostras de exaustão foram coletadas, diretamente no tubo de descarga do veículo, utilizando “*Canisters*”. O Canister é num recipiente metálico pré-evacuado que, por diferença de pressão, suga a amostra gasosa quando ele é aberto. O procedimento de limpeza do Canister consiste num processo de pré-vácuo com uma bomba mecânica e em seguida é acionada uma bomba turbomolecular alcançando uma pressão de aproximadamente  $10^{-2}$  torr ou  $10^{-5}$  atm. As figuras 20 (a) e (b) mostram, respectivamente, a imagem do Canister e um exemplo do procedimento de coleta da amostra no tubo de descarga de um ônibus.

Para cada veículo, utilizamos dois Canisters com amostras diferentes. Uma amostra coletada em regime de baixa rotação do motor (<1000 rpm) e a outra em regime de alta rotação (>2500 rpm). Esse modelo de coleta é o padrão da legislação nacional, adotado pelo DETRAN e por qualquer agência fiscalizadora vinculada ao INMETRO.

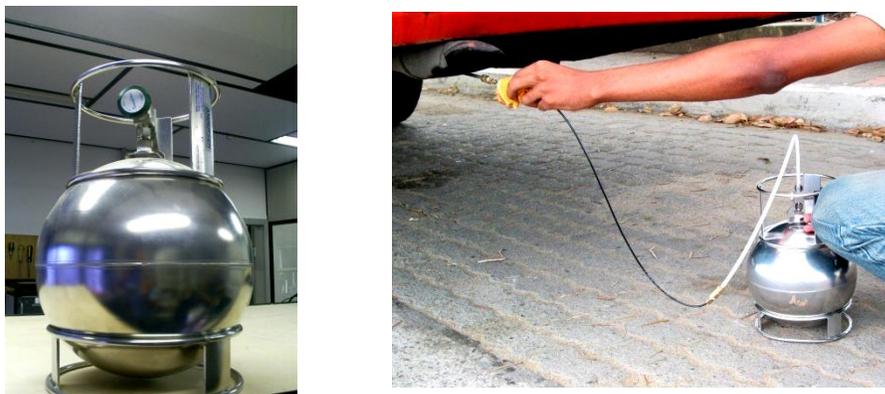


Figura 20 – (a) Canister e (b) Procedimento de Coleta, respectivamente.

## 4.2 – Procedimento de Medida com o URAS

Foram coletadas as amostras da exaustão de 24 táxis movidos a GNV e levadas ao laboratório. Como a amostra dentro do Canister está à pressão normal atmosférica, utilizamos a bomba de vácuo (AVOCS Graseby) para retirar a amostra e injetá-la no analisador URAS. Assim, os valores das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em diferentes modos de operação dos motores foram obtidos.

## 4.3 - Montagem Experimental do Espectrômetro Fotoacústico

A montagem experimental utilizada para a detecção do gás etileno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> é mostrada na figura 21.

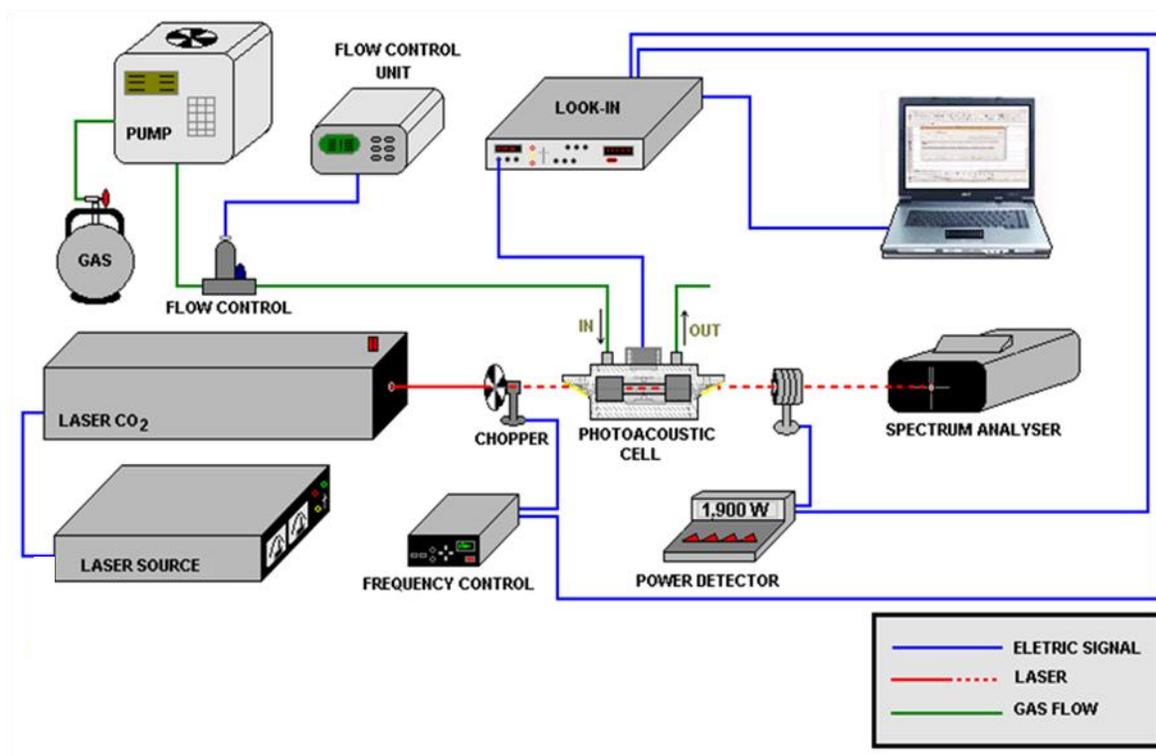


Figura 21 - Montagem experimental utilizada.

Essa montagem é basicamente composta por um LASER de CO<sub>2</sub> (Synrad Carbon Dioxide LASER) com emissão na faixa do infravermelho (9,2μm a 10,6μm) e potência utilizada em torno de 2 watts.

A radiação é modulada por um “Chopper” ou modulador mecânico (Optical chopper, New Focus, 3501) e incide na célula fotoacústica, figura 22, onde ocorrem todos os efeitos que por fim, geram o sinal elétrico fotoacústico. A célula fotoacústica ressonante utilizada em nosso experimento é composta por uma cavidade ressonante de 68 mm de comprimento e 18 mm de diâmetro com 8 microfones diametralmente opostos que fazem parte do sistema de detecção do sinal fotoacústico. As janelas ópticas são de seleneto de zinco (ZnSe) e estão dispostas em ângulo de Brewster, o que elimina a reflexão da radiação polarizada do LASER que incidi nas janelas. Esta célula foi fabricada no Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH), pelo grupo liderado pelo Prof. M. Sigrist. Um esboço interno da célula fotoacústica ressonante utilizada é mostrado na figura 22.

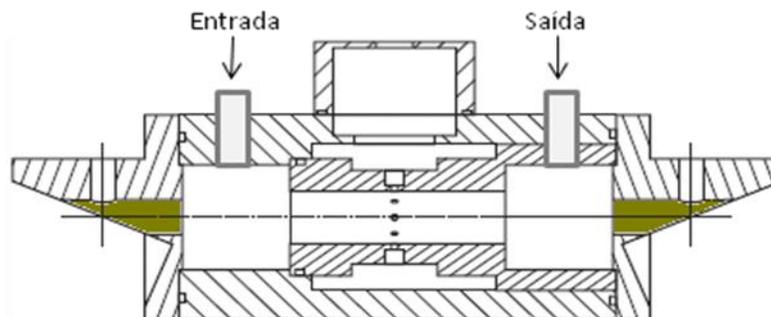


Figura 22 - Esquema interno da célula fotoacústica ressonante utilizada.

Os sinais produzidos pelos microfones são amplificados por um pré-amplificador e enviados a um amplificador Lock-in (EG&G Princeton Applied Research Model 5210). Por meio de uma placa GPIB, dados como amplitude e fase do sinal fotoacústico e a frequência de modulação são enviados e armazenados em um computador.

A potência do LASER é monitorada por de um medidor de potência (Ophir Optronics, Laserstars). Os valores lidos pelo medidor de potência adquiridos pelo computador por meio de uma porta serial, sendo usados para a normalização do sinal fotoacústico. O comprimento de onda emitido pelo laser de CO<sub>2</sub> é conferido por meio de um analisador de espectro (Macken Instruments Modelo 16A) colocado atrás da célula fotoacústica.

Por meio de uma bomba de vácuo (AVOCS Graseby) a amostra é retirada do recipiente que foi coletada e inserida no sistema onde, fluxômetros (Brooks Instruments model 0154) são utilizados para a injeção da amostra na célula fotoacústica, amenizando assim, o fenômeno de turbulência que acarreta no aumento do ruído no microfone da célula.

Os fluxômetros funcionam na faixa de 0-5 Litros/hora e também são utilizados para a preparação de misturas a partir de gases calibrados.

#### **4.4 - Procedimento de Medida com o Espectrômetro Fotoacústico**

Antes da coleta e análise da amostra, alguns procedimentos são essenciais para se obter êxito no experimento como: o alinhamento da célula fotoacústica e a escolha do comprimento de onda da radiação, baseada na maior absorção da amostra em bancos de dados como o HITRAN. Podemos destacar outros dois procedimentos necessários iniciar a medida:

- Determinação da frequência de ressonância a ser utilizada.

- Medição do sinal fotoacústico para diferentes concentrações conhecidas do gás absorvedor em questão, com uma bala certificada, no nosso caso o etileno.

Como o vapor de água e o CO<sub>2</sub> podem absorver radiação na faixa da absorção do etileno e estão presentes na amostra, essas duas moléculas podem influenciar de forma negativa na medida de concentração do gás etileno. Com o objetivo de eliminar a influência dessas duas espécies químicas, foram utilizados dois tipos de filtros químicos na saída dos fluxômetros. Dois filtros de KOH (em escamas) reduzindo a concentração de CO<sub>2</sub> e um filtro de CaCl<sub>2</sub> (em pó) que reduz o vapor de água. A vazão que foi utilizada no experimento foi de 5 Litros/hora e o tempo de medida foi de 2 minutos.

As amostras foram coletadas em 5 diferentes táxis movidos a GNV. As amostras tiveram o mesmo procedimento de coleta utilizado para a análise com o URAS. Assim, as emissões de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) dos 5 veículos em diferentes modos de operação dos motores (baixa e alta rpm) puderam ser obtidas.

## **4.5 – Procedimento de Medida com o TEMPEST 100**

Devido à portabilidade do TEMPEST 100, constituído de 3 sensores eletroquímicos, foi dispensada a coleta e transporte da amostra ao laboratório.

Foram realizadas medidas para a determinação das concentrações de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> no escapamento de 24 diferentes táxis movidos a GNV em regimes de alta e baixa rotação. Para a determinação da concentração de CO utilizamos o mesmo procedimento nas amostras de 10 veículos movidos a GNV.

## CAPÍTULO 5

### 5.1 – Resultados das Medidas com o URAS

Na determinação das emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, foi utilizado o detector infravermelho URAS para a análise das amostras de 24 táxis. Dividimos os resultados em 2 grupos ( A e B) em todos os resultados a incerteza na medida corresponde a 1% do valor medido.

As figuras 23 e 24 mostram os resultados das concentrações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em ppmV e % respectivamente, obtidos para o grupo A e os modelos dos veículos nesse grupo são apresentados na tabela 6.

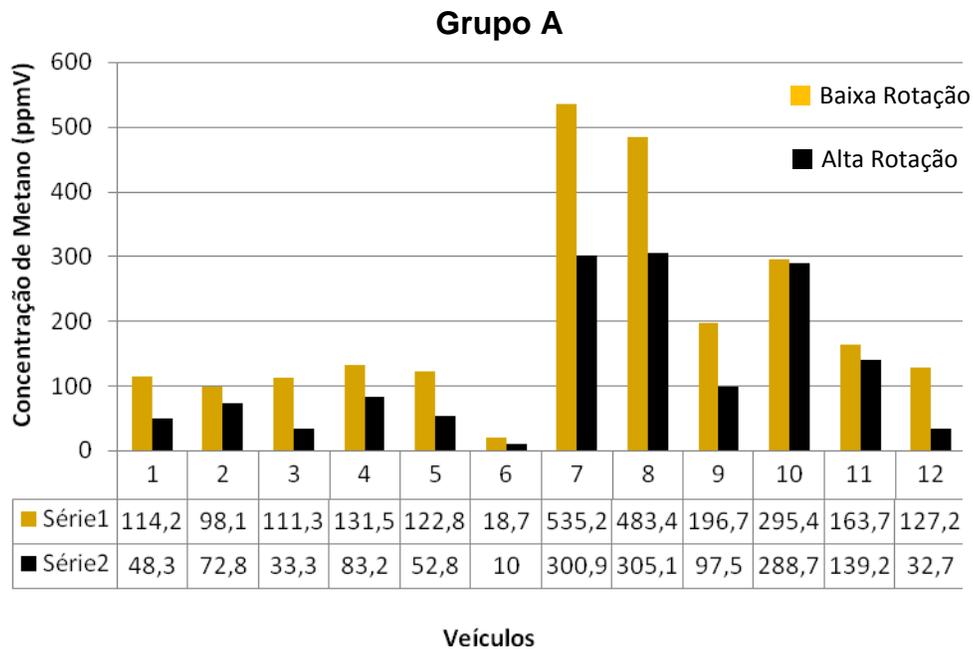


Figura 23 - Emissões de CH<sub>4</sub> do grupo A.

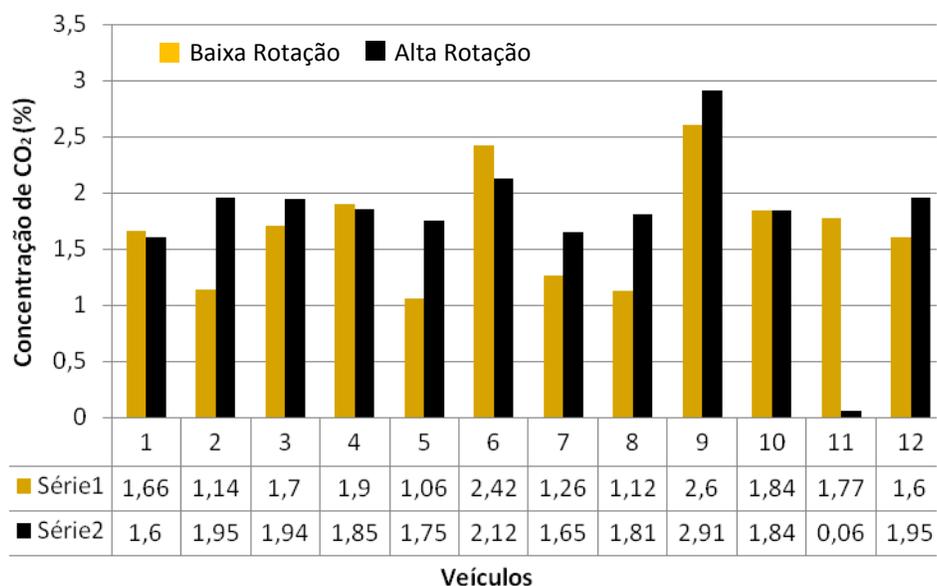


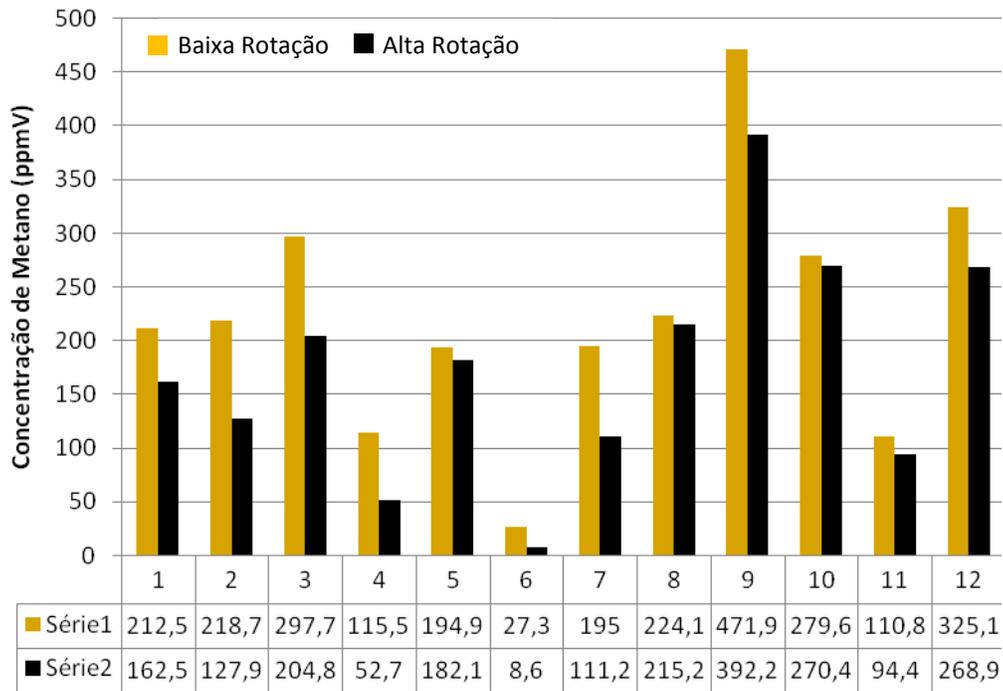
Figura 24 - Emissões de CO<sub>2</sub> do grupo A.

Tabela 6 - modelos dos veículos do grupo A.

<b>1. Santana 2000 - 2.0</b>	<b>7. Vectra 2007 - 2.2</b>
<b>2. Santana 2000 - 2.0</b>	8. Vectra 2007 - 2.2
<b>3. Santana 99 - 2.0</b>	9. Vectra 2007 - 2.2
<b>4. Santana 98 - 2.0</b>	10. Vectra 2006 - 2.2
<b>5. Santana 95 - 1.8</b>	11. Vectra 99 - 1.8
<b>6. Siena 2008 - 1.8</b>	12. Vectra 99 - 2.0

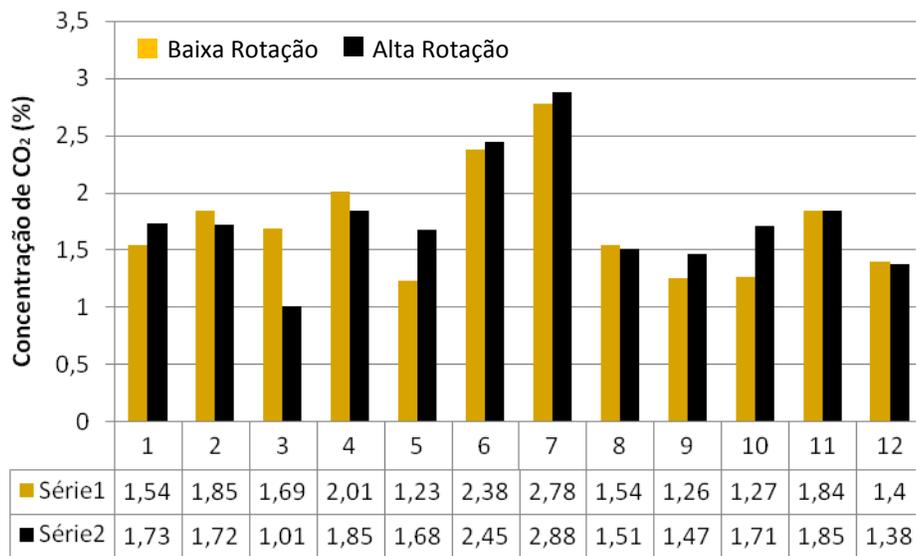
As figuras 25 e 26 mostram os resultados das concentrações de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, em ppmV e % respectivamente, obtidos para o grupo B e os modelos dos veículos nesse grupo são apresentados na tabela 7.

### Grupo B



Veículos

Figura 25 - Emissões de CH<sub>4</sub> do grupo B.



Veículos

Figura 26 - Emissões de CO<sub>2</sub> do grupo B.

Tabela 7 - modelos dos veículos do grupo B.

<b>1. Astra 2006 - 2.0</b>	<b>7. Santana - 2.0</b>
<b>2. Parati 2005 - 1.6</b>	8. Corsa 99 - 1.0
<b>3. Siena 98 - 1.0</b>	9. Santana 97 - 1.8
<b>4. Santana 2002 2.0</b>	10. Astra 2006 - 2.0
<b>5. Santana 99 - 2.0</b>	11. Parati 95 - 1.6
<b>6. Siena 2008 - 1.8</b>	12. Monza 95 2.0

Pode-se notar que as emissões de metano nos os grupos A e B , em todos os veículos, são maiores no regime de baixa rotação dos motores. Como o metano é o principal componente do GNV, no regime de baixa rotação a eficiência de queima do combustível é menor.

No grupo A, as menores emissões foram do veículo 6 (Siena 2008 - 1.8). A particularidade desse veículo é que ele é o único do grupo com GNV instalado de fábrica, enquanto os outros, sofreram conversões particulares.

No grupo B, as menores emissões também foram do veículo de número 6 (Siena 2008 - 1.8), outro veículo com GNV instalado de fábrica.

Os resultados obtidos demonstram que os dois veículos com GNV instalados de fábrica possuem maior eficiência na queima do GNV e portanto, tem melhor desempenho estando melhor adaptados a trabalhar com este combustível do que os demais, com conversões particulares.

As emissões de CO<sub>2</sub> não tiveram um padrão em relação ao regime de operação dos motores. Os veículos com conversão de fábrica tiveram altas emissões de CO<sub>2</sub> em relação aos demais, fato justificado pela maior eficiência de queima do combustível.

A importância de se analisar as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> se devem ao fato de serem poderosos gases estufas. O metano é um gás com potencial de reter calor 21 vezes maior do que o CO<sub>2</sub>, representando assim um risco ambiental de

conseqüências globais [BAIRD, 1998]. Atualmente os órgãos de controle e análise de gases em exaustão veicular como o DETRAN e agências fiscalizadoras vinculadas ao INMETRO, não monitoram as emissões exclusivas do metano, sendo quantificada apenas a concentração de hidrocarbonetos totais.

## **5.2 – Resultados das Medidas com a Espectroscopia Fotoacústica**

### **5.2.1 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico**

Foi realizada uma calibração do espectrômetro fotoacústico para se obter o limite de detecção do gás etileno e demonstrar a linearidade do gráfico sinal fotoacústico x concentração do gás, o que possibilita a determinação da concentração de etileno em amostras desconhecidas.

Utilizamos a linha de emissão 10p14 ( $949,51 \text{ cm}^{-1}$ ) do LASER de  $\text{CO}_2$ , que é a linha de maior absorção do etileno, dentre as linhas disponíveis no LASER. Foi injetado na célula fotoacústica com fluxo de 5 litros/hora, um gás calibrado (White Martins) etileno, com concentração de 1ppmV (1 parte por milhão em volume). O sinal fotoacústico foi medido para diferentes frequências de modulação com varredura de 1 a 3,5 kHz e passos de 10Hz. Obtivemos a otimização da célula, ou seja, o maior sinal fotoacústico, na frequência de 2,4 kHz. Assim, as medidas realizadas foram feitas com essa frequência de ressonância. A figura 27 mostra a curva de ressonância da célula fotoacústica para o gás etileno.

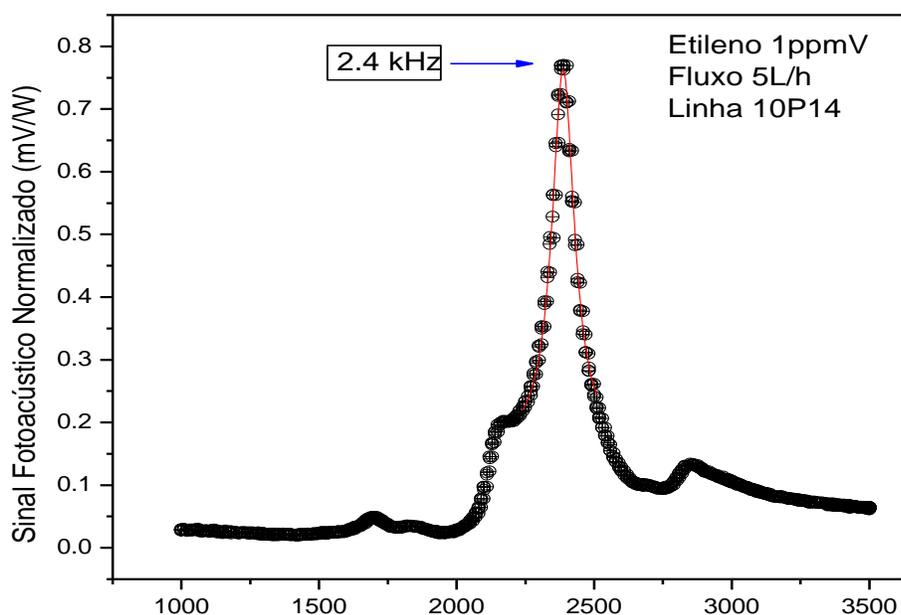


Figura 27 - Curva de ressonância para o gás etileno.

Utilizando o mesmo gás calibrado (White Martins) de etileno com 1 ppmV e diluímos em nitrogênio  $N_2$  (gás inerte) com fluxômetros eletrônicos. E assim, monitoramos o sinal fotoacústico em diferentes concentrações de etileno a fim de demonstrar a linearidade do gráfico sinal fotoacústico x concentração do gás previsto pelo modelo teórico, eq.6.

Foram realizadas diluições do gás etileno, para obtermos a concentração mínima detectável deste gás. Neste experimento, foi obtido o limite de detecção na faixa de 16 ppbV (partes por bilhão em volume) para o gás etileno. A Figura 28 mostra o gráfico sinal fotoacústico x concentração do gás etileno.

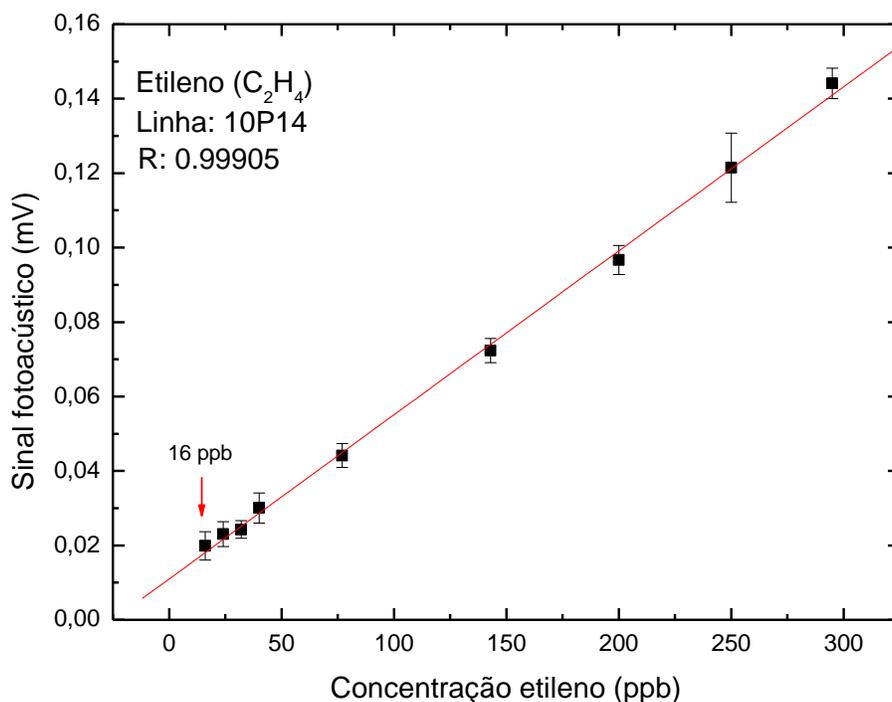


Figura 28 - Curva de calibração para o gás etileno.

Foi feito também um teste para confirmar a presença de etileno nas amostras estudadas, para comprovar que o sinal fotoacústico obtido é devido a absorção do gás etileno. Um teste é realizado pois o CO<sub>2</sub> e o vapor de água podem interferir na determinação da concentração do etileno. Portanto, para eliminar as possíveis interferências, utilizamos os filtros químicos KOH e CaCl<sub>2</sub> que reduzem a concentração de CO<sub>2</sub> e vapor de água, respectivamente. O teste baseia-se realizando duas medidas em uma mesma amostra de exaustão de táxi, uma na linha 10p14 e outra na linha 10p12 (951,48 cm<sup>-1</sup>). O sinal fotoacústico do etileno na linha 10p14 é cerca de 6 vezes maior do que o sinal na linha 10p12 [HARREN et al,1997]. Em alguns de nossos testes, o resultado obtido esteve entre 5,5 e 6,5, o que tem boa proximidade com a literatura. O que comprova a existência de emissões de etileno em combustão de GNV. A figura 29 mostra o teste realizado

para duas amostras diferentes: uma em baixa rotação e outra em alta rotação ambas do mesmo veículo.

Podemos observar que a razão entre os sinais tanto no modo de baixa quanto de alta rotação é aproximadamente 6,0.

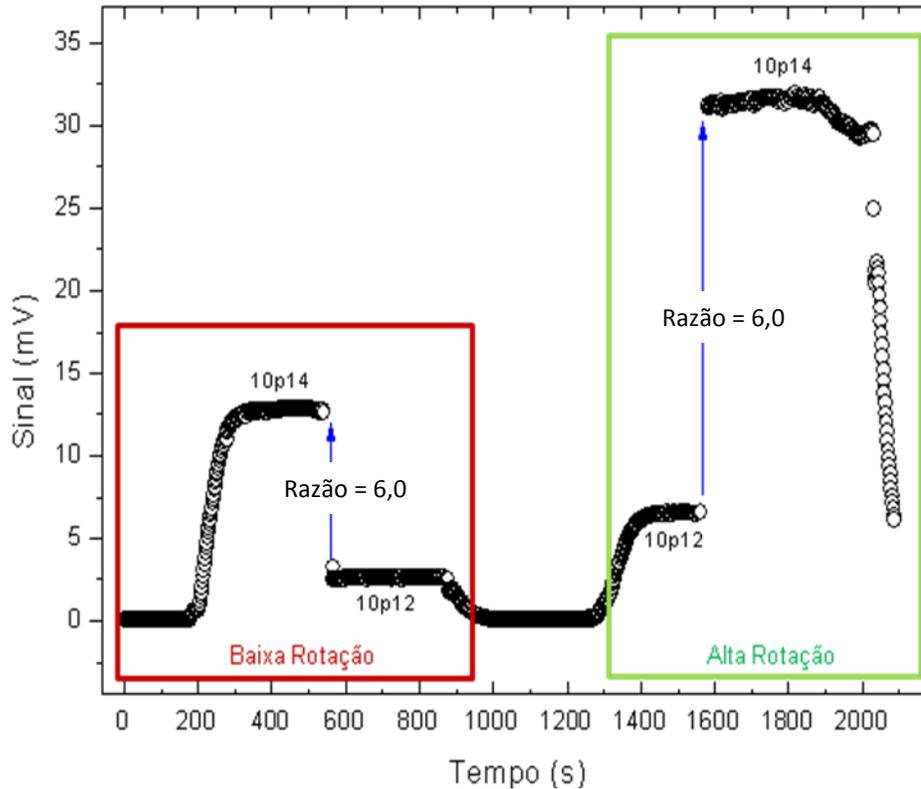


Figura 29 - Teste para avaliação dos filtros.

Caso o valor dessa razão esteja em desacordo com a literatura, significa que suas amostras não contem o gás etileno ou os filtros não foram suficientes para eliminar a interferência do  $\text{CO}_2$  e do vapor de água. Os filtros químicos têm uma vida útil, apresentando desgastes visíveis. Assim, é sugerida a troca dos filtros por novos no decorrer da medida.

As amostras foram analisadas na linha 10p14 do LASER e os sinais fotoacústicos foram registrados. Por meio do gráfico sinal fotoacústico x concentração do gás etileno, ver figura 28, foi possível determinar a concentração de etileno para cada veículo nos dois modos de operação dos motores.

### 5.2.2 Medidas da Exaustão de Veículos

As emissões de etileno dos cinco táxis são mostradas na figura 30 e seus respectivos modelos na tabela 8. As incertezas associadas as medidas são de 1 ppmV.

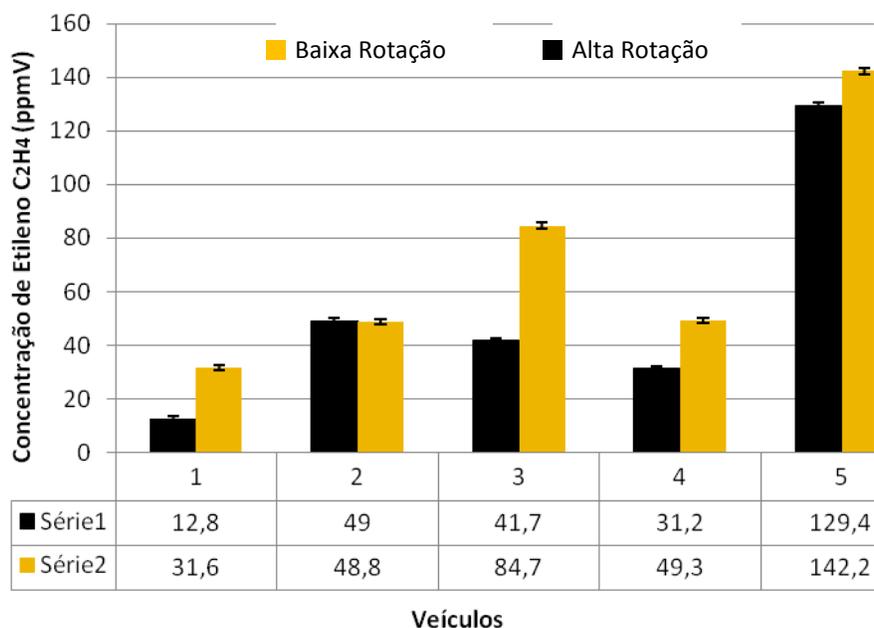


Figura 30 - Emissões de etileno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Tabela 8 - Modelos dos Veículos.

**1.Corsa 2001 1.0**

**2.Astra 2009 2.0**

**3.Monza 1995 2.0**

**4.Monza 1996 2.0**

**5.Palio 1999 1.0**

Com base nos resultados, todos os cinco veículos apresentaram emissões do gás etileno (COV) que é um precursor do ozônio troposférico. As emissões de etileno são provavelmente geradas a partir da queima incompleta de etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), que compõe o GNV ver tabela 4.

### 5.3 – Resultados das Medidas com o TEMPEST 100

Na determinação das emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, foi utilizado o detector eletroquímico TEMPEST 100 para a análise das amostras de 24 táxis. Dividimos os resultados em 2 grupos (C e D). Em todos os resultados a incerteza na medida é de 5ppmV.

As figuras 31 e 32 mostram os resultados das emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente, obtidos para o grupo C e os modelos dos veículos nesse grupo são apresentados na tabela 9.

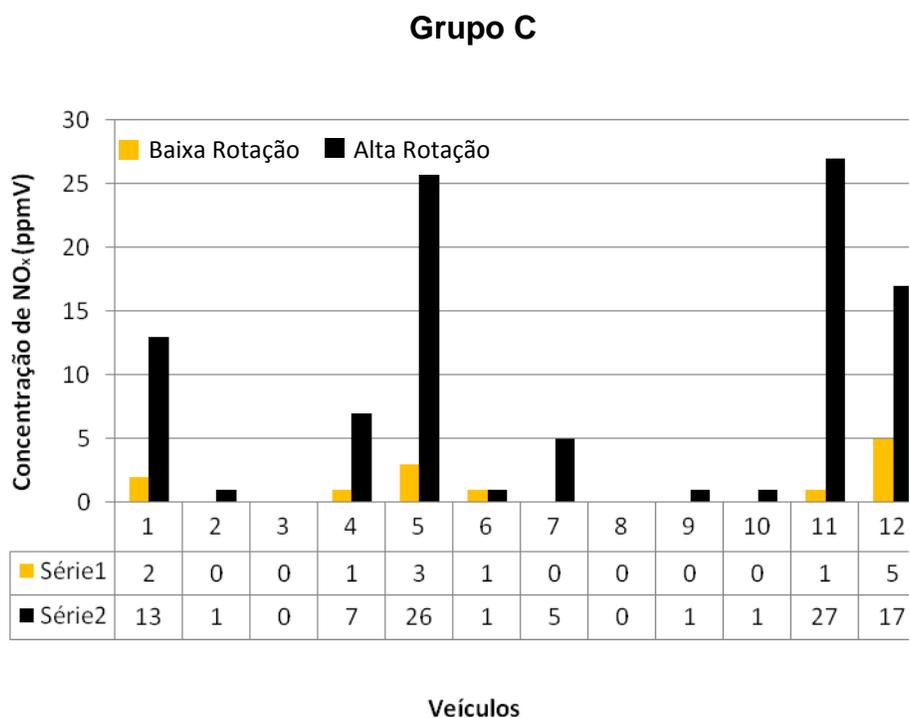


Figura 31 - Emissões de NO<sub>x</sub> do grupo C.

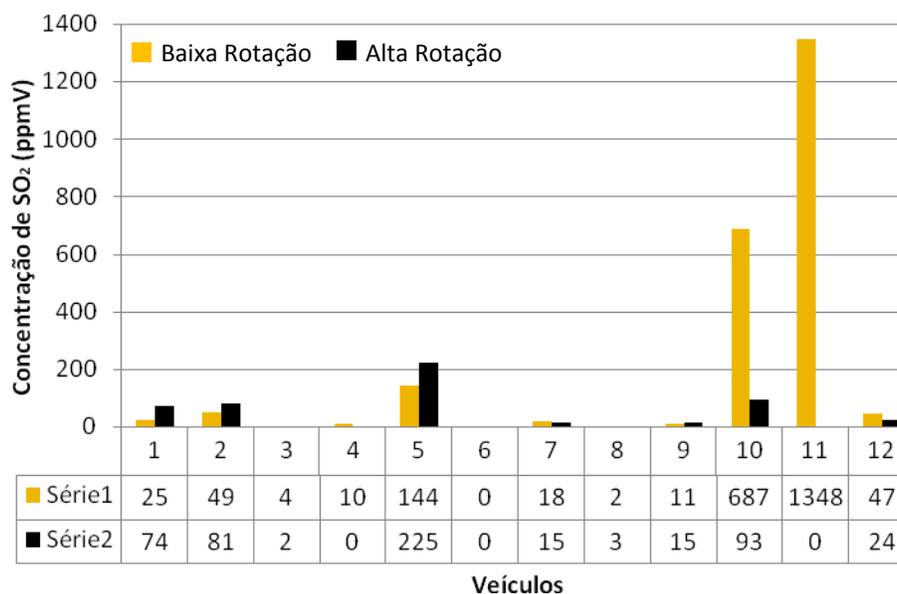


Figura 32 - Emissões de SO<sub>2</sub> do grupo C.

Tabela 9 - Modelos dos veículos do grupo C.

<b>1. Vectra 2006 2.0</b>	<b>7. Astra 1999 2.0</b>
<b>2. Vectra 1999 2.0</b>	8. Astra 2005 2.0
<b>3. Astra 2002 1.8</b>	9. Santana 2002 1.8
<b>4. Astra 2007 2.0</b>	10. Santana 2001 2.0
<b>5. Astra 2005 2.0</b>	11. Parati 2000 1.6
<b>6. Siena 2007 1.8</b>	12. Astra 2001 1.8

As figuras 33 e 34 mostram os resultados das emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente, obtidos para o grupo D e os modelos dos veículos nesse grupo são apresentados na tabela 10.

### Grupo D

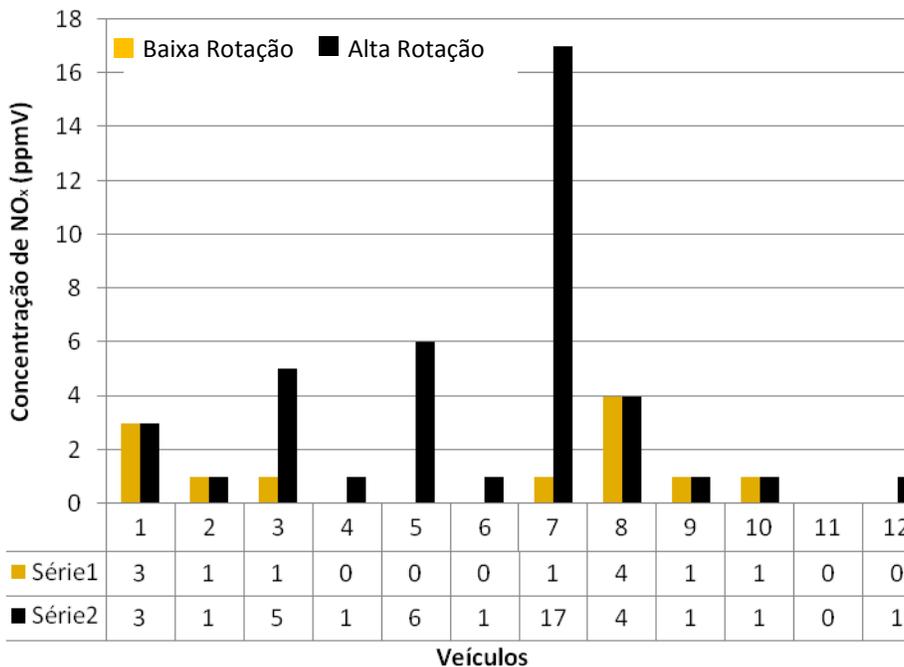


Figura 33 - Emissões de NO<sub>x</sub> do grupo D.

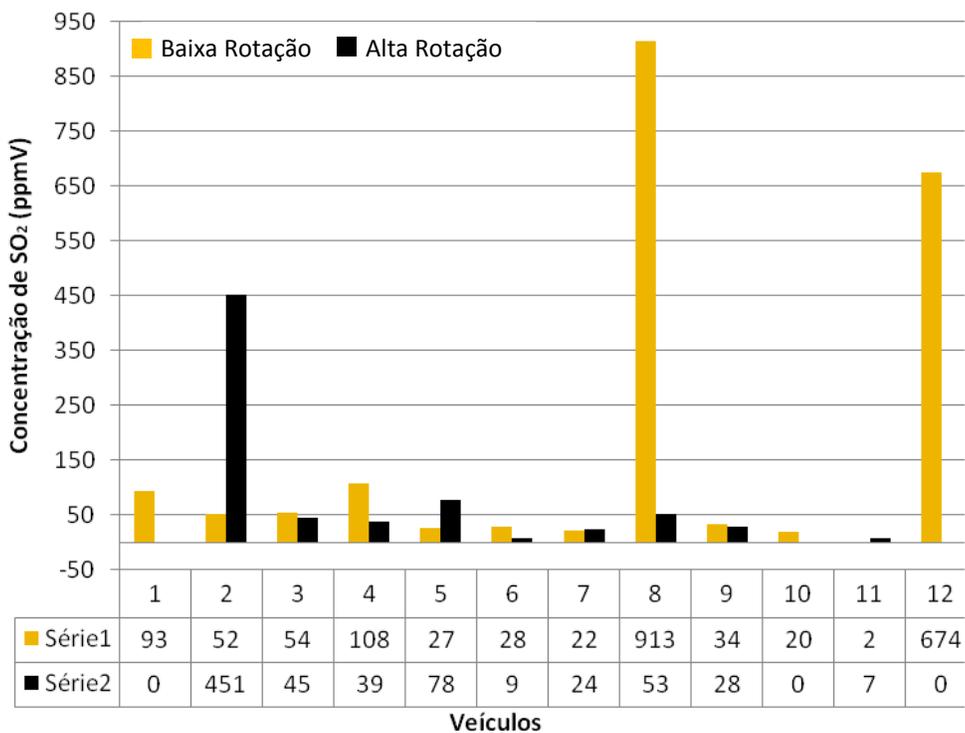


Figura 34 - Emissões de SO<sub>2</sub> do grupo D.

Tabela 10 - Modelos dos veículos do grupo D.

<b>1. Astra 2007 2.0</b>	<b>7. Santana 2001 1.8</b>
<b>2. Santana 1.8 2000</b>	8. Uno 1997 1.0
<b>3. Santana 2001 2.0</b>	9. Gol 1990 1.6
<b>4. Corsa 2000 1.0</b>	10. Astra 2007 2.0
<b>5. Monza 1995 2.0</b>	11. Siena 2007 1.4
<b>6. Vectra 1998 2.2</b>	12. Santana 1.8 2002

Utilizamos o TEMPEST 100 na determinação da concentração de CO em amostras de 10 veículos movidos a GNV. Os resultados são mostrados na figura 35 e os respectivos modelos são apresentados na tabela 11.

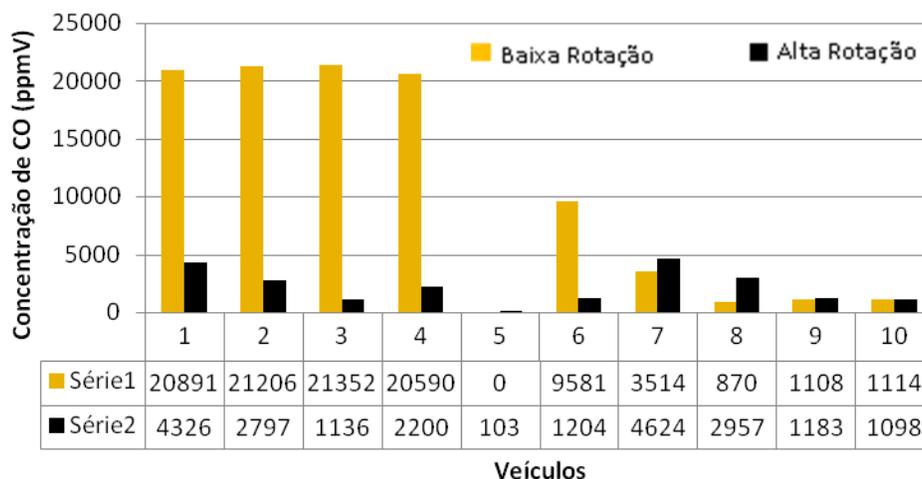


Figura 35 - Emissões de CO.

Tabela 11 - Modelos dos dez veículos.

<b>1. Santana 2001 2.0</b>	<b>6. Uno 1997 1.0</b>
<b>2. Parati 2000 1.6</b>	7. Astra 2005 2.0
<b>3. Santana 1.8 01/02</b>	8. Vectra 2006 2.0
<b>4. Corsa 2004 1.8</b>	9. Monza 1995 2.0
<b>5. Siena 2007 1.4</b>	10. Astra 2001 1.8

O  $\text{NO}_x$  é gerado pela reação do oxigênio e nitrogênio presente no ar quando submetido a elevada temperatura. As maiores temperaturas dentro de um motor são alcançadas no regime de alta rotação. Assim, pudemos observar que todos os veículos de ambos os grupos, C e D, tiveram as maiores emissões de  $\text{NO}_x$  no modo de alta rotação.

Os veículos que apresentaram as menores emissões de  $\text{NO}_x$  foram o 3 e 6 (grupo C) e o 11 (grupo D). Esses veículos apresentaram concentrações, provavelmente, a níveis de ppbV, o que foge da escala de medida e sensibilidade do TEMPEST 100 (sensibilidade em ppm). Os veículos 6 e 11 são modelos com GNV instalados de fábrica. Isto nos mostra que os veículos com conversão de fábrica são mais eficientes e menos poluidores do que os demais. O veículo 3 do grupo C foi exceção, mesmo com conversão particular, apresentou baixas emissões, provavelmente a níveis de ppbV.

Observamos que as emissões de  $\text{SO}_2$  não tiveram um padrão em relação ao regime de operação dos motores. Os veículos: 6 (grupo C) e 11 (grupo D), com conversão de fábrica, apresentaram as menores emissões de  $\text{SO}_2$  em relação aos demais. A importância de se analisar as emissões de  $\text{NO}_x$  e o  $\text{SO}_2$  está no fato desses gases estarem fortemente relacionados ao fenômeno de chuva ácida após reagirem com água.

Observamos nos resultados do CO, que os veículos de 1 a 4 tiveram emissões que ultrapassaram o limite superior de detecção do TEMPEST 100 (20.000 ppmV, ou 2% em volume). Os resultados mostram que as emissões não se apresentaram em um padrão uniforme quanto ao regime de operação dos motores. O veículo 5 foi o que apresentou as menores emissões em ambos os modos de operação dos motores. Esse veículo tem a particularidade de possuir conversão de fábrica. O CO é um precursor do ozônio troposférico, principal componente do *smog* fotoquímico [SEINFELD et al, 1998].

## CAPÍTULO 6

### 6 – Conclusão

Com os resultados obtidos nesse trabalho de dissertação de mestrado, constatamos que a emissão de gases oriunda da exaustão de veículos movidos a GNV contribui para a ocorrência de problemas ambientais tais como: Aquecimento global, chuva ácida e formação de *smog* fotoquímico. Mesmo o GNV, combustível considerado de menor agressão ambiental quando comparado a combustíveis como o diesel e a gasolina, em sua queima, emite poluentes que deveriam ser incorporados a legislação brasileira para uma melhor avaliação quanto à sua viabilidade.

Não é trivial fazer comparações entre as emissões de gases poluentes de uma série de veículos. As emissões destes, dependem de vários fatores dentre eles: a manutenção do veículo, condições de operação, procedência do GNV, ano de fabricação do veículo etc.

Deve-se notar que neste trabalho, com o auxílio de técnicas analíticas, fizemos uma amostragem do perfil de emissões de 63 veículos movidos a GNV. Atualmente existem mais de 1.500.000 veículos movidos a GNV no Brasil e a aquisição desses veículos está em plena ascensão. Sendo assim, mais estudos devem ser feitos no intuito de monitorar as suas emissões.

O Analisador URAS, cujo funcionamento também está relacionado ao princípio fotoacústico, mostrou-se eficiente na detecção dos gases estufa  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  nos veículos analisados.

A aplicação da espectroscopia fotoacústica utilizando um LASER de  $\text{CO}_2$  combinada a filtros químicos para a redução de  $\text{CO}_2$  e vapor de água, mostrou-se uma versátil ferramenta analítica para a detecção sensível e seletiva do gás etileno.

O analisador eletroquímico TEMPEST 100 utilizado para realizar as medidas de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e CO mostrou-se muito eficiente, eliminando o processo de coleta e transporte da amostra, obtendo o resultado diretamente na exaustão dos veículos.

## CAPÍTULO 7

### 7 – Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP [Estatísticas 2008 - GNV].

ANDREWS, J. E., Bimblecombe, B, Tickels, T. D. and Blackwel, P. S. An Introduction to Environmental Chemistry. Ltd Editorial Offices: Oxford, 1996

AZUAGA, Denise. Danos Ambientais Causados por Veículos Leves no Brasil [Rio de Janeiro] 2000 XV, P.168. 29,7cm (COPPE/UFRJ, M. Sc. Planejamento Energético, 2000). Tese de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/ COPPE.

BAIRD, C. Environmental Chemistry. Nova Iorque: W.H. Freeman and Company, p.11, 557. Ano 2002.

BELL, A. G. (1880). On the production and reproduction of sound. *Am. J. Sci.* 20, 305-324.

CARNEIRO, L. O. Detecção de Gases Poluentes por Espectroscopia Fotoacústica. 2005. (LCFIS/UENF). Tese de Mestrado – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro UENF.

CONAMA (1989), Resolução CONAMA nº 05, Dispõe sobre o Programa Nacional da Poluição do Ar – PRONAR – Data da Legislação: 15/06/89 – Publicação DOU: 25/08/89.

CONAMA (1990a), Resolução CONAMA nº 03, Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no – PRONAR – Data da Legislação: 28/06/90 – Publicação DOU: 22/08/90.

CONAMA (1990b), Resolução CONAMA nº 08, Dispõe sobre padrões de emissão para instalação de novas fontes de combustão externa do ar, previstos no – PRONAR – Data da Legislação: 28/06/90 – Publicação DOU: 22/08/90

CONAMA (1997), Resolução CONAMA 237, Regulamenta os aspectos de licenciamento ambiental estabelecido na Política Nacional de Meio Ambiente – Data da Publicação: 22/12/1997 – Publicação DOU: 22/12/1997.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. “Disponibiliza os padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR” – Data da legislação: 28/06/1990 – Publicação DOU: 22/08/1990.

DEGOBERT, P. Em *Automobiles and Pollution*; ed. SAE Society of Automotive Engineers, Warrendale: United States of America, 1995.

DETRAN -Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro e FEEMA Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente, 2001. Poluição Veicular no Estado do Rio de Janeiro – RJ.

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito [Qualidade do Ar 1980].

ENGINE, Fuel and Emissions Engineering ,Inc., *The Cleaner Choice: Natural Gas as a substitute for Diesel- Final Report*. California, GRI Project Manager, 1999.

FEEMA, 2004: Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

HARREN, Frans e Reuss, Jörg Reuss. (1997). Photoacoustic spectroscopy [Encyclopedia of Applied Physics] Vol. 19 (Ed.) G.L. Trigg (VCH, Weinheim, 413-435).

HESS, P. (1983). Resonant photoacoustic spectroscopy. *Top. Curr. Chem.* 111, 1-32.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS - IBP [Radiografia do setor de mercado de GNV - Posição atual – Estatísticas de abril de 2008].

IPCC , 2001, Climate Change 2001: The Scientific Basis – The Climate System: an Overview,2001.Second Assenment report, Cambridge Univerty Press,UK,2001.

KEMP, D.D., 1994, Global Environment Issues - A Climatological Approach. 2 ed.USA, Routledge.

KREUZER, L. B. (1971). Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy *J. App/. Phys.* 42, 2934-2943.

KREUZER, L. B., Kenyon, N. P., and Patel, C. K. N. (1972). Air pollution: Sensitive detection of ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers. *Science* 177, 347-349.

KRIVOSHTO, N, Irina, Clinical review [The toxicity of Diesel Exhaust: Implications for primary Care] – Journal of the American Board Family Medicine, 2008.

LEILA, Droprinchinski Martins. Tese de doutorado (Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na região metropolitana de São Paulo). USP-2006.

MEDEIROS, A.M., 2003. Diretrizes para a Incorporação da Variável Ambiental no Planejamento da Expansão Termelétrica a Gás Natural no Brasil. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MELLO, R. R., Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo  $MFe_2O_4$  (M = Mn, Zn e Ni). Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Estadual de Maringá, 2008.

MIKLÓS, A., Hess, P. Application of acoustic resonator in photoacoust gas analysis and metrology. Neuenheimer Feld 253, 2001.

OLIVEIRA, M. A. S., V. W. J. H. Kirchhoff, P. C. Alvalá, Performance of a monitor for atmospheric methane measurements. *Revista Brasileira de Geofísica*, 11, 57-64, 1993.

OLIVEIRA, J.L.F.,1997,Poluição Atmosférica e o Transporte Rodoviário:Perspectivas de Uso do Gás Natural na Frota de Ônibus Urbanos da Cidade do Rio de Janeiro.Tese de M.Sc.,COPPE/UFRJ,Rio de Janeiro,RJ,Brasil.

PIRES, D. O. Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro [Rio de Janeiro] 2005 VI, 188 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc, Planejamento Energético, 2005) Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

PONZONI, A. L. L., Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gás. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2007.

RIBEIRO,S.K.;Costa,C.V.;Davi,E.G.;Real,M.V, M.A.2000.Transport e Mudanças Climáticas. 1ª ed. Rio de Janeiro, Mauad Ed.Itda.

SIGRIST, M. W., Bohren A., Lerber, T. V., Nagele, M. Romann, A. Experimental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy. Analytical Sciences, 2001.

SEINFELD, John H.; Pandis, Spyros N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change. John Wiley and Sons, inc. ISBN 0471178160

SIGRIST, M.W. (2003). Trace Gas Monitoring by Laser Photoacoustic Spectroscopy and Related techniques. *Rev. Sci. Instrum.* 74, 486-490.

SIGRIST, Markus W. (1994) Chemical Analysis - Air monitoring by spectroscopic techniques. Vol. 127. Ed Wiley-Interscience Publication.

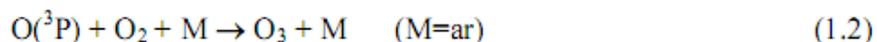
TEODORO, C. G. Detecção de Gases Poluentes Utilizando Técnicas Fototérmicas: Emissões provenientes de Transporte Urbano. Dissertação de Mestrado em Ciências Naturais. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.



## APÊNDICE A

### A.1 – Reações fotoquímicas na geração de ozônio e ácido nítrico.

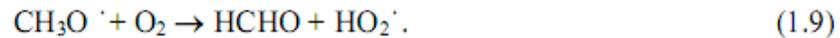
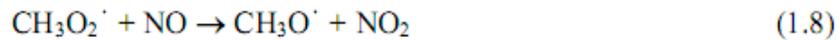
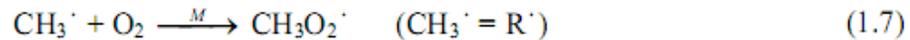
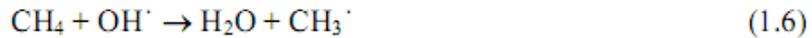
O ozônio é formado fotoquimicamente através da fotólise do  $\text{NO}_2$  que tem como fonte a conversão do  $\text{NO}$  em  $\text{NO}_2$  no qual é emitido em queimas de combustíveis.



O ozônio reage com o  $\text{NO}$  e o ciclo de formação do ozônio ilustrado pelas eqs. (1.1), (1.2) e (1.3) resultam no equilíbrio entre  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$ . Na presença de  $\text{COV}$ 's as reações de degradação são iniciadas com o radical hidroxila e levam a formação de radicais intermediários alcóxi ( $\text{RO}_2$ ) e hidroperóxido ( $\text{HO}_2$ ). O radical  $\text{OH}^\cdot$  é o principal reagente de oxidação dos  $\text{COV}$ 's [LEILA et al 2006].



O processo de oxidação dos  $\text{COV}$ 's são descritos abaixo, onde o metano  $\text{CH}_4$  representa um composto orgânico volátil.



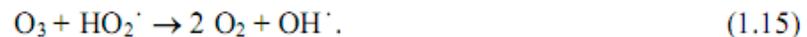
Os radicais  $\text{RO}_2^\cdot$  e  $\text{HO}_2^\cdot$  reagem com o NO e o convertendo em  $\text{NO}_2$ .



Os radicais intermediários produzidos nas reações de oxidação dos COV's não reagem somente convertendo NO em  $\text{NO}_2$ , eles consomem ozônio quando em baixa concentração de NO, como mostram as reações abaixo[LEILA et al 2006]:



Desta forma, o balanço líquido do ozônio é resultado da competição entre as reações abaixo:

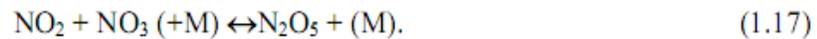


Durante a noite, devido a ausência de radiação, o processo fotoquímico de formação de ozônio cessa, mas uma série de outros poluentes secundários são formados e a oxidação dos COV's ocorre preferencialmente com o radical  $\text{NO}_3$ .

Durante o dia o  $\text{NO}_2$  é lentamente convertido em  $\text{NO}_3$  pela reação com o ozônio:



Este é rapidamente fotolisado regenerando o  $\text{NO}_2$ . No entanto, durante a noite esse processo não ocorre e o  $\text{NO}_3$  é formado, estabelecendo o equilíbrio entre o  $\text{NO}_3$  e o  $\text{N}_2\text{O}_5$  como a reação abaixo:



Ao nascer do dia, o radical  $\text{NO}_3$  é removido por meio de sua fotólise. À noite, a principal fonte de remoção é a conversão a ácido nítrico na reação com água:



Além disso o radical  $\text{NO}_3$  reage com os COV's à noite principalmente com os alcenos e os compostos orgânicos contendo enxofre, podendo formar diversos produtos [LEILA et al 2006].

## APÊNDICE B

### B.1 – Artigos Publicados

#### B.1.1 – Artigos aceitos para publicação

**Detection of Greenhouse Gases Emitted by Natural Gas Powered Engines.** G. R. Lima, M. S. Sthel, D. U. Schramm, M. V. Rocha, J. R. Tavares, L. S. Campos and H. Vargas. *International Journal of Environmental Studies*, *in press*.

**Atmospheric Pollution: Global Warming and a Possible use of Bio-Fuels in a Wide Scale** M. S. Sthel, J. R. Tavares, G. R. Lima, G. Mothé, D. U. S. Schramm, M. G. da Silva, M. P. P. Castro. *International Review of Chemical Engineering- I.RE.CH.E.* Nov. 2009.

#### B.1.2 – Artigos aceitos para publicação como colaborador

**CO<sub>2</sub> Laser Photoacoustic detection and Monitoring of Ethylene Emitted by Diesel Engines used in Urban Public Transports.** C. G. Teodoro, D. U. Schramm, M. S. Sthel, G. R. Lima, M. V. Rocha, J. R. Tavares and H. Vargas. *Infrared Physics & Technology*, *in press*.

**Photoacoustic Detection and Monitoring of Pollutant Gases from Urban Public Transport.** C. G. Teodoro, D. U. Schramm, M. S. Sthel, G. R. Lima, M. V. Rocha, J. R. Tavares and H. Vargas. *Journal of Physics: Conference Series*, *in press*.