

ESTUDO DE EMISSÕES DE GASES POLUENTES PROVENIENTES DE MOTORES
DIESEL ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E DE SENSORES
ELETROQUÍMICOS

GEÓRGIA AMARAL MOTHÉ

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel

Co-Orientadora: Prof^a. Dr.^a Maria Priscila P. de Castro

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

33/2011

Mothé, Geórgia Amaral

Estudo de emissões de gases poluentes provenientes de motores diesel através da espectroscopia fotoacústica e de sensores eletroquímicos / Geórgia Amaral Mothé. – Campos dos Goytacazes, 2011.

62 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, 2011.

Orientador: Marcelo Silva Sthel.

Co-orientadora: Maria Priscila P. de Castro.

Área de concentração: Física do Meio Ambiente.

Bibliografia: f. 57-62.

1. Gases poluentes 2. Motores diesel 3. Espectroscopia fotoacústica I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título.

CDD 363.7387

ESTUDO DE EMISSÕES DE GASES POLUENTES PROVENIENTES DE MOTORES
DIESEL ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E DE SENSORES
ELETROQUÍMICOS

GEÓRGIA AMARAL MOTHÉ

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Elza Maria Senra Oliveira – IFF-Campos

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva – UENF

Prof. Dr. Delson Ubiratan da Silva Schramm – UENF

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel (D. Sc.) – UENF

(Orientador)

Prof^ª. Dr.^a Maria Priscila P. de Castro (D. Sc.) – UENF

(Co-Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida e amor incondicional que nos oferece todos os dias.

Aos meus pais, Samuel Alves Mothé e Cristina Santos do Amaral Mothé, pelo exemplo, apoio financeiro e emocional. Vocês sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos e por um mundo melhor. Reconheço todo esforço que fizeram para que chegasse até aqui. Por vocês eu dou a minha vida.

À minha Vó Esmeralda, que está no céu e também torceu por mim, e a minha Vó, Benedita, que mesmo na sua inconsciência ainda me faz sorrir. Obrigada por todas as vezes que cantamos juntas. Vou cuidar de você tanto quanto precisar. Te amo.

Aos meus irmãos, Samuel Filho, Guido e Jean. Obrigada pela vida que dividimos. Foram muitas brincadeiras, brigas, abraços, beijos, carinhos e churrascos. Não importa quanto tempo passe, serei sempre a irmã mais velha e vou cuidar de vocês. Agradeço também ao mais novo membro da família, meu sobrinho e afilhado, Pedro e as minhas cunhadas.

Ao meu nAMORado, Judismar Tadeu Guaitolini Jr, pelo apoio incondicional. Obrigada pela amizade, carinho e amor. A você tenho tanto a agradecer que não conseguiria colocar no papel toda intensidade. Eu insisto em dizer: o presente é você!

A toda a minha família, que sempre esteve presente em cada conquista. Em especial a Quicila e Thayssa, que dividiram comigo quarto, banheiro, despesas, cinema, roupas, passeios... e muita gargalhada de madrugada.

Aos colegas de trabalho: Juliana, Guilherme, Mila, Layse, Laísa e Flávia. Obrigada por tudo que me ensinaram, pela boa-vontade, paciência e palavras de apoio. Ao técnico Luiz Antônio, o “mão santa”, pela competência nos momentos mais difíceis.

Aos professores do LCFIS, em especial à professora Maria Priscila, pela co-orientação e ajuda em todos os momentos. E a todos os funcionários da UENF.

Ao professor Marcelo Sthel pela orientação no mestrado e na vida. Obrigada pela compreensão e palavras de incentivo em todos os momentos. Te encontrava todos os dias sempre sorrindo e de portas abertas a todos os alunos. De fato, você é o Capitão Alegria.

Agradeço a CAPES, pela bolsa de mestrado e financiamento da pesquisa, e a toda população do Estado do Rio de Janeiro, por me garantirem a oportunidade de concluir o mestrado em uma universidade pública de excelência.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| LISTA DE TABELAS | 7 |
| RESUMO | 8 |
| ABSTRACT | 9 |
| CAPITULO 1 - Apresentação | 10 |
| 1.1 – Introdução..... | 10 |
| 1.2 – Objetivos..... | 12 |
| CAPITULO 2 – Revisão Bibliográfica | 13 |
| 2.1 – Atmosfera Terrestre..... | 13 |
| 2.1.1 – Efeito Estufa..... | 15 |
| 2.1.2 – Ozônio Troposférico..... | 18 |
| 2.1.3 – Chuva Ácida..... | 19 |
| 2.2 – O uso do óleo Diesel e a emissão de gases poluentes | 20 |
| CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos..... | 24 |
| 3.1 – Efeito Fotoacústico..... | 24 |
| 3.2 – Laser de CO ₂ | 30 |
| 3.3 – Sensores Eletroquímicos | 31 |
| 3.4 – Espectrômetro Fotoacústico Acoplado ao Laser CO ₂ | 33 |
| 3.5 – Analisador TEMPEST 100..... | 35 |
| 3.6 – Procedimento de Coleta..... | 37 |
| CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão..... | 38 |
| 4.1 – Calibração do Espectrômetro Fotoacústico Acoplado a Laser de CO ₂ | 38 |
| 4.2 – Análise da Emissão do Gás Etileno..... | 39 |
| 4.3 – Análise da emissão de gases poluentes com o TEMPEST..... | 40 |
| 4.3.1 – Análise de gases poluentes em ônibus..... | 41 |
| 4.3.2 – Análise de gases poluentes em Vans..... | 46 |
| 4.3.3 – Análise de gases poluentes em Caminhões. | 51 |
| CAPÍTULO 5 – Conclusão..... | 56 |
| CAPÍTULO 6 – Artigos Publicados..... | 57 |
| 6.1 – Artigos aceitos para publicação..... | 57 |
| CAPÍTULO 7 – Bibliografia | 58 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estimativas e variações, em 2005, da força radioativa global média para dióxido de carbono (CO ₂), metano (CH ₄), óxido nitroso (N ₂ O) antropogênicos, e outros agentes e mecanismos importantes, conjuntamente com a extensão geográfica típica (escala espacial) da força e o nível de compreensão científica (NCC). Fonte: IPCC 2007..... | 14 |
| Figura 2 - Esquema do Efeito Estufa natural e antrópico. Fonte: http://www.rogeriosilveira.jor.br/images/reportagens/2007/11_17/03cena_usp_avaliao_emissao_gases_efeito_estufa.jpg | |
| Figura 3 - Evolução temporal da concentração de CO ₂ na atmosfera nos últimos 10.000 anos (sendo 2005 o ano 0), e desde 1750 até os dias atuais (painel interno). Fonte: IPCC AR4..... | 17 |
| Figura 4 - Funcionamento de um motor no ciclo diesel. Fonte: http://visual.merriam-webster.com/transport-machinery/road-transport/types-engines/diesel-engine-cycle.php .. | 21 |
| Figura 5 - Representação do Fotofone construído por A.G. Bell em 1880 | 24 |
| Figura 6 - Aparato utilizado por Bell na descoberta do efeito fotoacústico | 25 |
| Figura 7 - Esquema da geração do sinal fotoacústico em amostras gasosas | 27 |
| Figura 8 - Laser CO ₂ | 30 |
| Figura 9 - Esquema de um sensor eletroquímico típico. Fonte: PONZONI, 2007..... | 1 |
| Figura 11 - Esquema da montagem experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado a laser de CO ₂ | 33 |
| Figura 12 - Célula Fotoacústica..... | 34 |
| Figura 13 - TEMPEST 100. Fonte: http://www.keison.co.uk/products/crowcon/tempest100.jpg | 36 |
| Figura 14 - (a)Canister e (b) procedimento de coleta..... | 1 |
| Figura 15 - Curva de Calibração para o gás etileno - C ₂ H ₄ | 38 |
| Figura 16 - Análise das emissões de etileno..... | 40 |
| Figura 17 - Emissões de CO em ônibus | 42 |
| Figura 18 - Emissões de NO _x em Ônibus (grupo A) | 43 |
| Figura 19 - Emissões de NO _x em Ônibus (grupo B) | 44 |
| Figura 20 - Emissões de SO ₂ em ônibus | 45 |
| Figura 21 - Emissões de CO em vans (grupo A)..... | 47 |
| Figura 22 - Emissões de CO em vans (grupo B) | 47 |
| Figura 23 - Emissões de NO _x em vans (grupo A) | 48 |
| Figura 24 - Emissões de NO _x em vans (grupo) | 49 |
| Figura 25 - Emissões de SO ₂ em vans..... | 50 |
| Figura 26 - Emissões de CO em caminhões (grupo A) | 52 |
| Figura 27 - Emissões de CO em caminhões (grupo B) | 52 |
| Figura 28 - Emissões de CO em caminhões (grupo C) | 53 |
| Figura 29 - Emissões de NO _x em caminhões (grupo A)..... | 54 |
| Figura 30 - Emissões de NO _x em caminhões (grupo B)..... | 54 |
| Figura 31 - Emissões de NO _x em caminhões (grupo C)..... | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição atual da atmosfera terrestre. Fonte: Baird, 2002. | 10 |
| Tabela 2 - Veículos analisados quanto suas emissões de etileno | 39 |
| Tabela 3 - Ônibus analisados quanto suas emissões de CO | 41 |
| Tabela 4 - Ônibus analisados quanto suas emissões de NO _x | 43 |
| Tabela 5 - Ônibus analisados quanto suas emissões de SO ₂ | 45 |
| Tabela 6 - Vans analisadas quanto suas emissões de CO e NO _x | 46 |
| Tabela 7 - Vans analisadas quanto suas emissões de SO ₂ | 50 |
| Tabela 8 - Caminhões analisados quanto suas emissões de CO e NO _x | 51 |

RESUMO

Uma das grandes preocupações ambientais da atualidade é a poluição atmosférica, que traz diversas conseqüências, tais como o aquecimento global e a chuva ácida, uma vez que as concentrações dos gases poluentes tem efeitos a longo prazo que não são totalmente conhecidos. Portanto faz-se necessário a detecção e o monitoramento de um grande número de gases emitidos por fontes poluentes domésticas, industriais e automotivas. Para isto, utiliza-se técnicas de medidas sensíveis e seletivas, tais como a técnica fotoacústica e os sensores eletroquímicos.

O objetivo desse estudo será analisar as emissões de gases poluentes provenientes da exaustão de motores veiculares movidos a diesel e investigar possíveis emissões de etileno nos mesmos veículos. As amostras foram coletadas em vans, ônibus, caminhões, caminhonetes, etc., da cidade de Campos dos Goytacazes, em dois modos de operação: o não acelerado (BR – baixa rotação) com motor entre 600 e 700 rpm e o acelerado (AR – alta rotação) como motor entre 2500 e 3000 rpm, aproximadamente. Para essas análises utilizou-se a Espectroscopia Fotoacústica acoplada a laser de CO₂ e, como técnica complementar, os sensores eletroquímicos. Foi possível detectar gases como etileno (C₂H₄) monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂) na ordem de ppmV.

ABSTRACT

One of the biggest environmental concerns of nowadays is the atmospheric pollution, which brings many consequences like global warming and acid rain. Since the concentration of pollutant gases have long-term effects that are not completely known, so it is necessary to detect and monitor a big number of gases emissions from home, industries and automotive pollutants fonts. For that reason, sensible and selected touchstone techniques are used like the Photoacoustic technique and Electrochemical sensors.

The purpose of this study is analyzing the emissions of pollutants gases at the exhaustion from vehicles motors moved by diesel and the investigation of a possible emission of ethylene from those. The samples were catch from vans, buses, trucks, from the city of Campos dos Goytacazes in two ways of operation: the not-accelerated (LR – low rotation) with 600-700 rpm motors and the accelerated (HR – high rotation) with 2500-3000 rpm motors, roughly. To analyze those it was used the Photoacoustic Spectroscopy coupled to a laser of CO₂ and electrochemical sensors. It is was able to detect gases like ethylene (C₂H₄), carbon monoxide (CO), oxides of nitrogen (NO_x) and dioxides of sulphur (SO₂) in order of ppmV

CAPITULO 1 - Apresentação

1.1 – Introdução.

Durante todo o processo de formação do planeta Terra e evolução das espécies, a atmosfera terrestre sofreu transformações de forma que a sua composição atual é resultado de milhões de anos de trocas gasosas com os seres vivos. Atualmente ela é composta principalmente de gás nitrogênio e gás oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água em menores concentrações, além de gases traços, como pode ser visto na tabela 1. (BAIRD, 2002)

| Gás | Concentração |
|---|---------------------|
| Nitrogênio | 78% |
| Oxigênio | 21% |
| Argônio | 0,93% |
| Dióxido de Carbono | 0,0389% |
| Vapor d'Água | Traços |
| Outros (CH₄, He, H₂, O₃ etc.) | Traços |

Tabela 1 - Composição atual da atmosfera terrestre. Fonte: Baird, 2002.

A atmosfera terrestre é fundamental para toda uma série de fenômenos tais como: os deslocamentos de massas de ar e ventos, as precipitações meteorológicas e as mudanças do clima. Porém, principalmente após as revoluções agrícola e industrial, a ação humana vem modificando a atmosfera e intensificando fenômenos naturais.

Desta forma, surgem problemas ambientais como poluição do ar, formação do ozônio troposférico, depleção da camada de ozônio estratosférico, chuva ácida, inversão térmica, smog fotoquímico e o aquecimento global.

Dentro desse contexto o transporte representa uma importante fonte de emissão de gases poluentes justificando a necessidade de monitoramento dessas emissões.

O foco deste trabalho são as emissões gasosas provenientes de motores diesel na cidade de Campos dos Goytacazes. Localizada no norte do estado do Rio de Janeiro, Campos é a maior cidade do interior fluminense e a décima maior do interior do Brasil, possui 431.839 habitantes e o principal meio de transporte são os ônibus, as “Vans e Kombis”. Na cidade circulam mais de 200 ônibus, sendo que a maioria está sucateada. (IBGE, 2008)

Considerando que o número de veículos movidos à diesel estará sempre crescendo, pois o transporte coletivo desempenha um papel importante nas cidades, o óleo diesel representa uma grande fonte de poluição por ser utilizado em larga escala, justificando nossa inquietação.

Para avaliar a emissão de gases poluentes emitidos por veículos à diesel e como esses gases estão presentes na atmosfera em diferentes concentrações, o seu monitoramento é um desafio e necessitamos de técnicas de detecção apropriadas.

Desta maneira, faremos uso da espectroscopia fotoacústica, uma técnica bastante seletiva, com possibilidade de medição *in situ* e rápida aquisição de dados. Na detecção de outros gases poluentes, usaremos o analisador eletroquímico TEMPEST 100 que possibilitará maior abrangência nos gases detectados.

1.2 – Objetivos.

- Estudar as emissões de gases poluentes, tais como etileno (C_2H_4) monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), provenientes da exaustão de motores veiculares diesel na cidade de Campos dos Goytacazes - RJ.
- Calibrar o espectrômetro fotoacústico para avaliar o limite de detecção do gás etileno (C_2H_4) e sua possível detecção em motores a diesel.
- Utilizar sensores eletroquímicos como técnica complementar para avaliar de forma mais completa as emissões gasosas de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), desses motores.

CAPITULO 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Atmosfera Terrestre.

Acredita-se que a 4,6 bilhões de anos atrás o sistema solar se originou a partir de um gás frio e poeira interestelar chamada de “nebulosa solar primordial”. Desta forma, a atmosfera da Terra, assim como a atmosfera de outros planetas, se formou pelo desprendimento de compostos voláteis do próprio planeta. A maior parte dos gases foi gerada nos primeiros 100 milhões de anos da história da Terra. A atmosfera terrestre primordial parece ter sido uma mistura de dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), vapor d'água e traços de hidrogênio (H_2), uma mistura gasosa muito semelhante àquela emitida pelos vulcões atuais. O oxigênio na nossa atmosfera é resultado do desenvolvimento e expansão da vida entre 3 e 2 bilhões de anos atrás. (SEINFELD, 1998)

A nossa atmosfera, que protege os seres vivos da exposição perigosa de radiação ultravioleta, contém os gases necessários para os processos vitais de respiração celular e fotossíntese e fornece a água necessária para a vida. Atualmente é composta de aproximadamente 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio, 0,93% de argônio, 0,0379% de dióxido de carbono e outros gases em menor concentração como hélio (He), metano (CH_4), hidrogênio (H), ozônio (O_3) etc. (BAIRD, 2002)

A importância de um gás ou aerossol atmosférico (partícula em suspensão) não está relacionada com a sua abundância relativa, mas com os efeitos que ele pode causar sobre o clima. O nitrogênio e oxigênio, por exemplo, ocupam aproximadamente 99% do volume do ar limpo e seco, mas mesmo que eles sejam abundantes e possuam uma importante associação com a vida, eles têm pouca influência sobre os fenômenos meteorológicos.

Já o dióxido de carbono, o vapor d'água, o metano, o ozônio e os aerossóis, que estão presentes em concentrações muito inferiores, são importantes para os fenômenos meteorológicos. Esses gases contribuem para o aquecimento da atmosfera e pequenas alterações em suas concentrações podem causar sérios danos.

O forçamento radiativo mede a influência que um certo fator tem para alterar o equilíbrio da energia que entra e sai do sistema atmosférico terrestre e também é um medidor da importância deste fator como um potencial mecanismo na mudança climática. O forçamento positivo tende a aquecer a superfície enquanto que o forçamento negativo tende a esfriá-la. Os valores do forçamento radiativo de 2005, apresentados na figura 1, são relativos às condições pré-industriais definidas em 1750 e são expressos em watts por metro quadrado (Wm^{-2}), conforme o relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) de 2007.

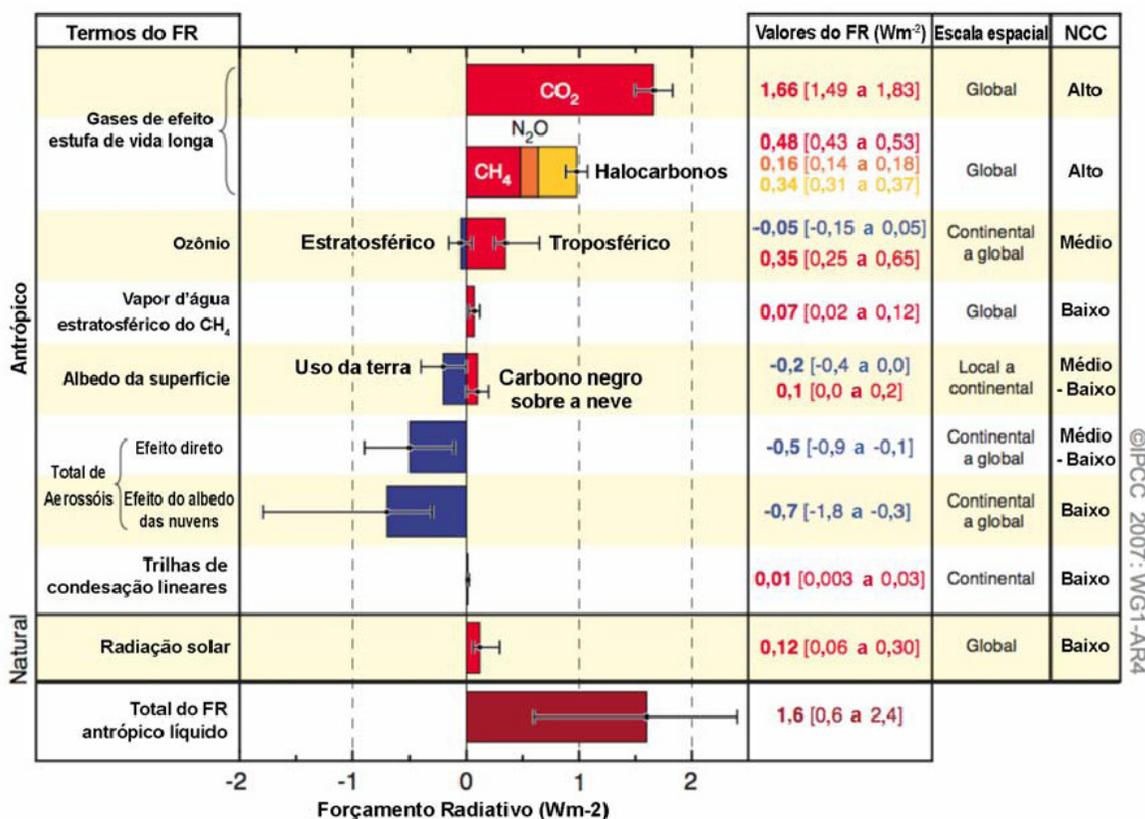


Figura 1 - Estimativas e variações, em 2005, da força radioativa global média para dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) antropogênicos, e outros agentes e mecanismos importantes, conjuntamente com a extensão geográfica típica (escala espacial) da força e o nível de compreensão científica (NCC). Fonte: IPCC 2007.

O vapor de água possui diversas funções importantes no nosso planeta, como redistribuir a energia na Terra através da troca de energia de calor latente, a sua condensação produz as chuvas e é um importante gás do efeito estufa refletindo a radiação incidente de volta para o espaço. Sua concentração na atmosfera varia tanto espacialmente

quanto temporalmente e as concentrações mais altas de vapor de água são encontradas próximas ao equador sobre os oceanos e florestas tropicais.

O dióxido de carbono é o mais importante gás estufa antropogênico (figura 1), e o seu volume aumentou mais de 25% nos últimos 300 anos. A concentração global de dióxido de carbono tem crescido desde a época pré-industrial quando estava em torno de 280 ppm, chegando a 379 ppm em 2005. Este aumento é decorrência da queima de combustíveis fósseis, desflorestamento, e outros usos do solo. (IPCC, 2007)

O metano também é um importante gás do efeito estufa e desde 1750 sua concentração na atmosfera aumentou em mais que 140%. As fontes adicionais primárias de metano para a atmosfera são: cultivo de arroz, animais domésticos, agricultura, mineração de carvão, extração de gás e óleo. O tempo de residência na atmosfera é de 10 anos. Em 1900 as concentrações eram de 900 ppb e em 2005 atingia 1774 ppb. (IPCC, 2007)

A concentração média do gás óxido nitroso (também um gás estufa) está aumentando a uma taxa de 0,2 a 0,3% por ano. Origens desse aumento incluem: mudança no uso do solo, queima de combustíveis fósseis e biomassa, e fertilização do solo. A maior parte do óxido nitroso adicionado à atmosfera cada ano vem do desflorestamento e da conversão de florestas, savanas e ecossistemas naturais em campos para agricultura e pastagem. Esses processos reduzem a quantidade de nitrogênio armazenado na vegetação e no solo através da decomposição da matéria orgânica. Atividades humanas injetam 6 milhões de toneladas por ano, enquanto que as atividades naturais injetam 19 milhões de toneladas por ano. O tempo de residência atmosférico é de cerca de 170 anos. A concentração desse gás aumentou de um valor do período pré-industrial de cerca de 270 ppb para 319 ppb em 2005. (IPCC, 2007)

2.1.1 – Efeito Estufa.

Para compreender melhor as mudanças climáticas globais é preciso entender o que é o efeito estufa (natural e antrópico), como e por que o aumento na concentração de CO₂ na atmosfera aumenta a temperatura média do planeta.

As alterações climáticas geradas pelas variações nas concentrações dos gases do efeito estufa provocam alterações nos ciclos dos principais elementos químicos na biosfera.

Quando alterações muito fortes são impostas ao sistema, como por exemplo em um período glacial, ele pode se adaptar. Porém, ele se adapta quando essa variação ocorre muito lentamente e permite que as espécies usem seus ciclos de vida para migrar e com isso, mesmo que haja perda de espécies, a vida persiste e volta a produzir novas espécies.

Atualmente o efeito estufa só é visto como algo ruim, mas ele é um processo natural e de extrema importância para a manutenção da vida no planeta Terra, que ocorre quando parte da radiação solar emitida pela superfície da Terra é absorvida por determinados gases presentes na atmosfera que retém o calor, impedindo que o planeta esfrie demais.

O Sol é a nossa principal fonte de energia e emite sobre o planeta Terra radiação numa faixa de comprimento de onda que vai desde o ultravioleta até o infravermelho. Durante o dia, cerca de 50% da energia que o Sol irradia sobre a Terra é captada e absorvida por sua superfície, enquanto que cerca de 30% é refletida de volta pra o espaço e 20% absorvida pelos gases atmosféricos. De forma natural, esses gases impedem que o calor seja totalmente disperso para o espaço, evitando que durante a noite o calor se perca e mantendo o planeta aquecido a uma temperatura média agradável de 14°C, mesmo na ausência do Sol. (BAIRD, 2002)

A Terra sempre passou por ciclos naturais de aquecimento e resfriamento devido a eventos como a deriva dos continentes, as variações da quantidade de radiação solar que chega à Terra, as variações dos parâmetros orbitais (ciclo de Milankovitch), a quantidade de aerossóis naturais (provenientes de fontes minerais, incêndios florestais de origem natural e do sal marinho), as erupções vulcânicas e fenômenos climáticos (furacões, tempestades, El Niño e La Niña).

É notável que as atividades humanas durante os últimos dois séculos tenham produzido variações na composição atmosférica que foram mais rápidas e às vezes de magnitude maior do que as flutuações do passado. As influências do homem no equilíbrio natural do planeta preocupam e o aquecimento global observado é explicado pelas emissões antropogênicas dos gases do efeito estufa, como aponta o IPCC de 2007.

Segundo o IPCC os principais gases estufas são: CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso) e CFC's (clorofluorcarbonetos). Essas moléculas absorvem a radiação proveniente da superfície da Terra, pois possuem espectro de absorção na faixa da radiação infravermelha que é emitida pela Terra. Assim, elas impedem que a radiação volte

para o Universo e, desta forma, aumentam a temperatura média do planeta como mostrado na Figura 2.

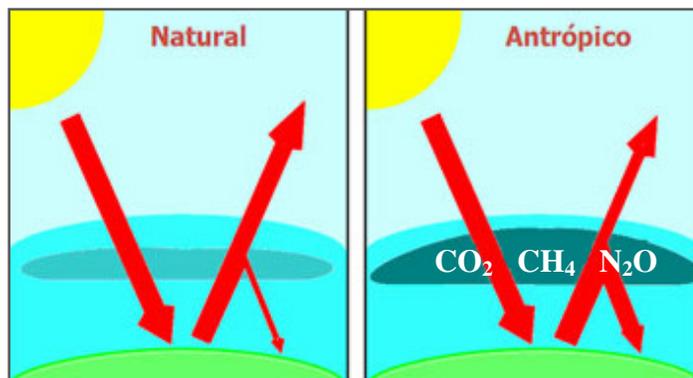


Figura 2 - Esquema do Efeito Estufa natural e antrópico. Fonte: http://www.rogeriosilveira.jor.br/images/reportagens/2007/11_17/03cena_usp_avalua_emissao_gases_efeito_estufa.jpg

Principalmente após a revolução industrial, a queima de combustíveis fósseis e seus derivados (gasolina, diesel, etc) de forma incontrolada, as queimadas e os processos industriais acrescentam na atmosfera toneladas e mais toneladas de gases estufa. O acúmulo desses gases aumenta a quantidade de calor aprisionado e intensificam o efeito estufa causando o chamado aquecimento global.

O gradativo aumento da temperatura é atribuído principalmente às emissões de poluentes na atmosfera, sobretudo a partir dos últimos 70 anos com o aumento da quantidade de CO₂ atmosférico e, portanto, o aumento do efeito estufa, como pode ser observado na Figura 3.

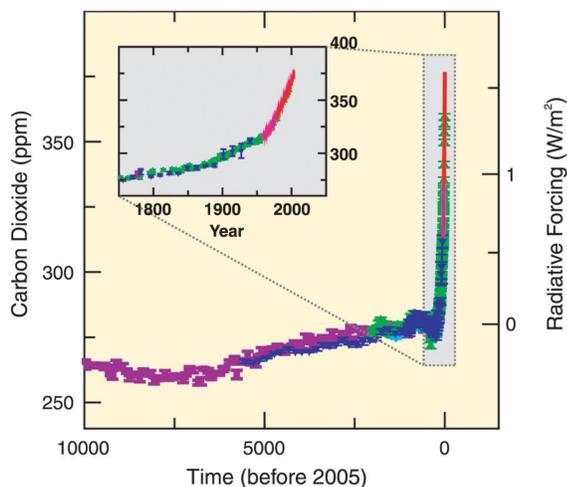


Figura 3 - Evolução temporal da concentração de CO₂ na atmosfera nos últimos 10.000 anos (sendo 2005 o ano 0), e desde 1750 até os dias atuais (painel interno). Fonte: IPCC AR4.

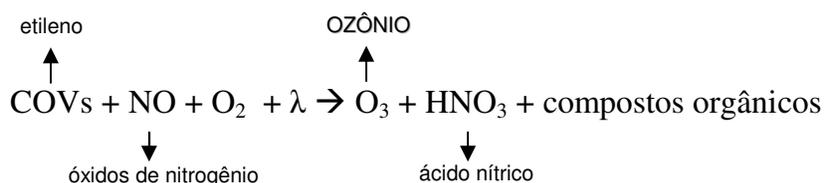
Cerca de 80% do aquecimento global atual é devido ao CO₂, mas ele não é o único gás do efeito estufa que vem tendo sua concentração aumentada na atmosfera em virtude das atividades humanas. Há também aumento das concentrações de metano, óxidos de nitrogênio, ozônio troposférico e vapor d'água desde 1750. (IPCC, 2007)

2.1.2 – Ozônio Troposférico

O ozônio desempenha um papel fundamental na estratosfera de retenção da radiação ultravioleta nociva aos seres vivos, porém em muitas áreas urbanas, onde diversos poluentes atmosféricos induzem várias reações químicas fotocatalíticas, ocorre a formação do ozônio na troposfera.

Na troposfera, o ozônio é responsável pelo fenômeno denominado *smog* fotoquímico, que consiste de uma neblina formada pela combinação de compostos orgânicos voláteis (COV's), óxido nítrico e luz solar. Além disso, ele é considerado um gás estufa, como mostra a figura 1.

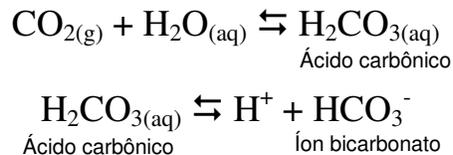
O *smog* fotoquímico está bastante associado ao tráfego intenso de veículos, como ocorre nas grandes cidades, que emitem diretamente no ar COV's e óxidos nítricos sendo estes, então, considerados poluentes primários. O ozônio e o ácido nítrico por sua vez são produtos da reação química descrita abaixo e, portanto, denominados poluentes secundários.



Os COV's são gerados a partir da combustão incompleta nos motores. O etileno é um importante COV devido a presença da dupla ligação, que o torna muito instável.

2.1.3 – Chuva Ácida

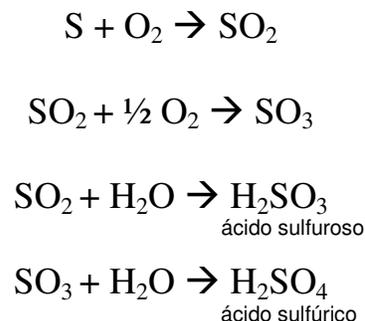
Muitas regiões do mundo vêm enfrentando, atualmente, um problema ambiental muito grave que é a chuva ácida, que conduz a conseqüências ecológicas danosas. Descoberta por Argus Smith, na Grã-Bretanha em 1800, consiste no fenômeno de precipitação mais ácida que a chuva “natural” (i.e., não-poluída) que já é ligeiramente ácida devido à presença de dióxido de carbono atmosférico dissolvido na forma de ácido carbônico, que em seguida se ioniza parcialmente liberando um íon hidrogênio o que resulta na redução do pH do sistema, como mostrado abaixo. (BAIRD, 2002)



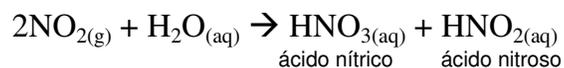
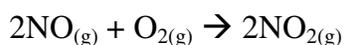
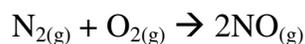
A reação química descrita é a fonte de acidez da chuva “natural” que tem pH em torno de 5,6, levando-se em conta a presença de traços de ácidos fortes naturais o que torna a acidez da chuva em ar puro um pouco mais alta que aqueles existentes na presença apenas de dióxido de carbono. No entanto, apenas a chuva com pH inferior a 5 é considerada chuva ácida e tem como principais ácidos o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido nítrico (HNO₃). (BAIRD, 2002)

O dióxido de enxofre (SO₂) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) em contato com vapor d’água existente no ar formam esses ácidos e são transportados na massa de ar. (BAIRD, 2002)

Os ácidos gerados a partir dos óxidos de enxofre dissolvidos em vapor d’água são formados, predominantemente, como mostra a reação abaixo.



A formação dos ácidos nitrogenados ocorre a partir da interação inicial do nitrogênio com o oxigênio atmosférico, que forma o óxido nítrico. A formação de ácidos a partir de óxidos de nitrogênio segue a seguinte reação.



Os ácidos gerados podem precipitar-se distante da fonte poluente. Desta forma, a chuva ácida é um problema de poluição continental e regional em razão do deslocamento de longa distância dos poluentes atmosféricos. (BAIRD, 2002)

2.2 – O uso do óleo Diesel e a emissão de gases poluentes

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo largamente utilizado em motores de tratores, caminhões, locomotivas, embarcações e máquinas de grande porte. Apresenta-se como um líquido viscoso, límpido, pouco volátil, com cheiro forte e marcante, e coloração que vai do amarelo ao marrom, possuindo fluorescência azul. (YAMAMOTO, 2007)

Ele é composto principalmente de hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 carbonos na cadeia e é obtido a partir do petróleo por destilação fracionária à pressão atmosférica em temperaturas que variam de 160°C a 410°C, enquanto a gasolina é destilada, por exemplo, na faixa de 80°C a 120°C. Além dos hidrocarbonetos alifáticos, o diesel também apresenta outros compostos que destilam nessa mesma faixa de temperaturas como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos. Em menor quantidade estão também presentes o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre, sendo esse último em teor elevado quando comparado aos demais combustíveis, podendo chegar a cerca de 0,5%. (BRAUM, 2003)

A matriz predominante de compostos alifáticos confere ao óleo diesel a característica de auto-ignição, o que torna desnecessário o uso de velas de ignição para produzir as centelhas causadoras da explosão. Nos motores de combustão interna tipo diesel a queima acontece devido ao aumento de temperatura do gás durante o processo de compressão.

As quatro etapas de um motor funcionando no ciclo diesel, como mostrado na figura 4, são: admissão de ar, compressão, injeção de combustível (queima) e exaustão.

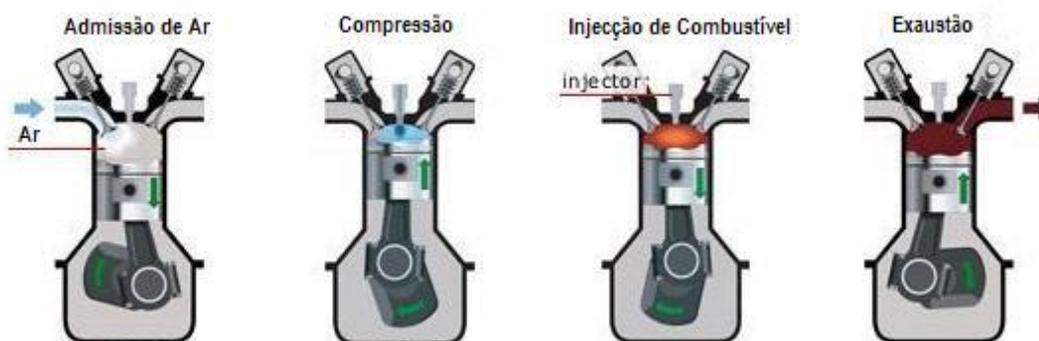


Figura 4 - Funcionamento de um motor no ciclo diesel. Fonte: <http://visual.merriam-webster.com/transport-machinery/road-transport/types-engines/diesel-engine-cycle.php>

Inicialmente a válvula de admissão de ar é aberta, e o movimento descendente do pistão aspira o ar, que dessa maneira irá preencher o cilindro. Com a válvula aberta e contato com o ambiente, esse processo é considerado isobárico. Com o êmbolo atingindo a parte inferior do cilindro, inicia-se a compressão do ar que irá resultar no rápido aumento da temperatura da câmara, sem que haja tempo de trocas significativas de calor com o meio externo.

Antes que o volume da região ocupada pelo ar chegue ao seu mínimo, a injeção de combustível no ar aquecido provoca a combustão da mistura devido à alta temperatura. Esse processo acontece em um pequeno intervalo de tempo e pode ser considerado isobárico, ao contrário do ciclo de Otto, onde a combustão é isovolumétrica. A injeção de combustível persiste durante a expansão dos gases resultantes da combustão, e a queima continua acontecendo de forma gradativa.

Após a expansão dos gases existe troca de calor com o meio externo, onde a pressão diminui a volume constante, abaixando a temperatura. Finalmente a válvula de escape é aberta e o movimento do pistão para a região superior expulsa os resultados da combustão.

A queima do óleo diesel libera na atmosfera uma grande quantidade de gases poluentes responsáveis pelo efeito estufa, chuva ácida e formação de ozônio troposférico, que é altamente perigoso à saúde humana. Entre estes gases, que também prejudicam a saúde humana, podemos citar o monóxido de carbono, óxido de nitrogênio, etileno e o dióxido de enxofre, que apresentam propriedades cancerígenas. (YAMAMOTO, 2007)

Além de hidrocarbonetos, o diesel também pode apresentar em menor quantidade na sua composição, enxofre, oxigênio e nitrogênio, e traços de metais como vanádio, níquel, sódio, cálcio e cobre devido a adição de produtos químicos ao óleo diesel. Os aditivos são acrescentados em pequenas quantidades (ppm) e podem ser: anticorrosivos, antiespumantes, antioxidantes, desativadores de metais, melhoradores de lubricidade e escoamento, dissipadores de cargas estáticas, detergentes, dispersantes e melhoradores de cetano. O número de cetanos mede a qualidade da ignição para o diesel, assim como o número de octanas mede a qualidade de ignição para a gasolina. (SOUZA, 2008; BENTO, 2003)

Da frota de 147.361 veículos automotores do município de Campos dos Goytacazes, 11.193 são movidos ao óleo diesel, ou seja, 7,5% do total de veículos no município. (DETRAN, 2010)

Como podemos observar no gráfico 1, o número de veículos movidos à diesel na cidade de Campos dos Goytacazes vem crescendo a cada ano e tende a aumentar cada vez mais, o que nos leva a acreditar que este fato ocorre devido ao óleo diesel ser um combustível economicamente viável.

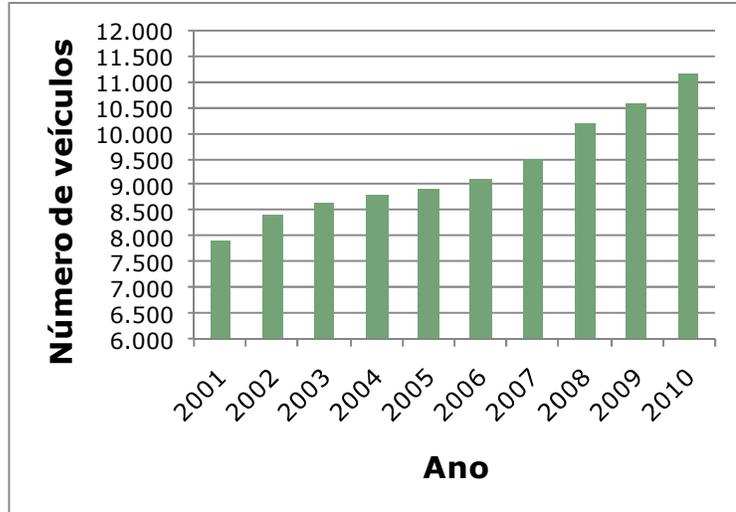
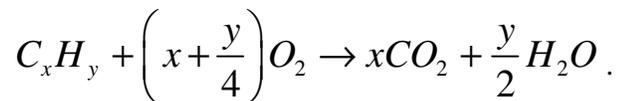


Gráfico 1 - Gráfico do Número de Veículos Movidos à Diesel X Ano

Sabemos que ao queimar completamente um combustível orgânico, temos como resultado gás carbônico e água. No caso de hidrocarbonetos, como os presentes no óleo diesel, temos a seguinte reação de combustão completa (SOUZA, 2008):



Todavia, devido à presença de elementos químicos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de queimas incompletas, existem muitos outros produtos na combustão do óleo diesel, entre os quais estão gases do efeito estufa e outros que podem acarretar problemas ao homem e ao meio ambiente.

Entre os que apresentam risco à saúde humana, monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado têm sua emissão regulamentada. Por outro lado, aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares ainda não estão sob regulamentação. (BRAUM, 2003)

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos

3.1 – Efeito Fotoacústico

Considerado o mais antigo dos fenômenos fototérmicos, o Efeito Fotoacústico foi primeiramente mencionado em 1880 por Alexander Graham Bell em sua publicação (“*photophone*”) na “American Association for the Advancement of Science”. O efeito consiste na conversão de luz em som.

Em seu experimento, Bell fazia incidir luz solar sobre um espelho plano acoplado ao diafragma de um tubo de fala, de forma que ao se produzir som no tubo a vibração do diafragma modulava a radiação que era refletida pelo espelho plano em direção a um espelho parabólico, atingindo um disco de selênio posicionado no seu foco. Sabe-se que a resistência do selênio varia de acordo com a intensidade da radiação absorvida, sendo assim, a radiação modulada incidente no selênio tornava a sua resistência modulada e, por conseguinte, gerava sinais elétricos modulados num circuito telefônico a ele conectado. Como a modulação final dependia daquela criada pelas vibrações iniciais no tubo de fala, o som era reproduzido através do telefone. (BELL, 1880)

Este aparato ficou conhecido como fotofone e é representado, de maneira esquemática, nas figuras 5 e 6.

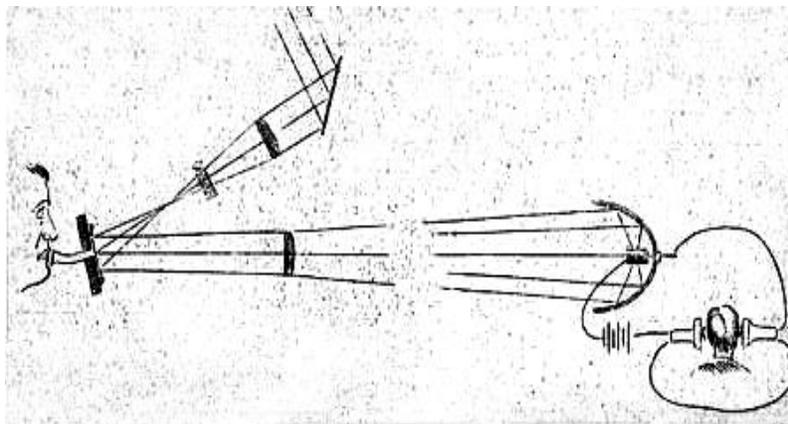


Figura 5 - Representação do Fotofone construído por A.G. Bell em 1880

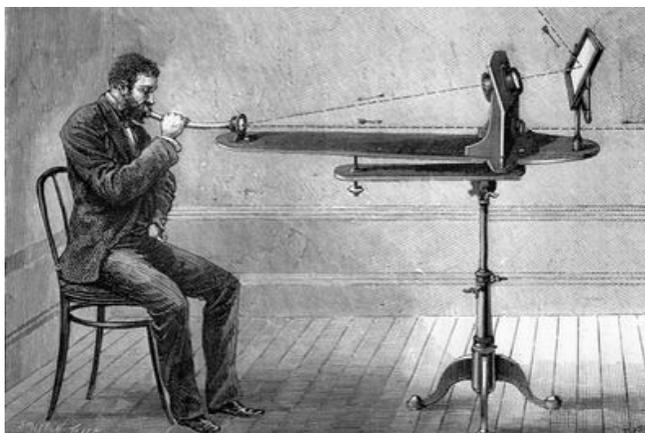


Figura 6 - Aparato utilizado por Bell na descoberta do efeito fotoacústico

Ele repetiu sua experiência com outros materiais e observou que este mesmo efeito também ocorria em diversos sólidos, líquidos e gases. Além disso, constatou que era possível utilizar uma cavidade como amplificador e que o sinal acústico dependia da radiação incidente e do sólido usado. (BELL, 1881)

Muitos cientistas se dedicaram a estudar este fenômeno, porém devido às limitações instrumentais da época o efeito ficou praticamente esquecido e foi considerado apenas uma curiosidade durante quase um século. (RAYLEIGH, 1881; RÖNTGEN, 1881; TYNDALL, 1881)

Somente na década de 30 o efeito fotoacústico foi utilizado na detecção de poluentes em gases, quando Viengerov em 1938 analisou pela primeira vez a absorção da radiação infravermelha por moléculas de CO_2 (dióxido de carbono) diluídas em N_2 (gás nitrogênio) utilizando um novo sistema fotoacústico formado por um corpo negro como fonte de excitação das moléculas e microfones para amplificar o sinal acústico produzido. (PFUND, 1939; VIENGENROV, 1939).

A partir de então, ocorreram muitos avanços na técnica. Em 1943, Luft detectou concentrações da ordem de ppmV (parte por milhão por volume - 10^{-6}) de CO_2 diluído em N_2 . Na década de 60, com o desenvolvimento da eletrônica e o advento dos lasers, Kerr e Atwood deram um grande passo proporcionando maior potência e qualidade de feixe ao utilizarem o laser como fonte de radiação monocromática. Em 1971, Kreuzer obteve resultados da ordem de ppbV (parte por bilhão por volume - 10^{-9}) ao analisar amostras CH_4 (gás metano) diluídas em N_2 , também utilizando laser como fonte de radiação.

Nas décadas seguintes a utilização das técnicas fotoacústicas se generalizou e novas montagens experimentais foram desenvolvidas e aplicadas em várias áreas. Atualmente, novos avanços na detecção de traços de gases são possíveis graças à possibilidade de uso de sistemas eletrônicos cada vez mais modernos, células fotoacústicas mais sensíveis e novas fontes de radiação, tais como: laser diodo, oscilador paramétrico e lasers de cascata quântica. (BATISTA FILHO *et al.*, 2006)

De modo geral, o fenômeno ocorre através da conversão de luz em som, uma vez que uma fonte de radiação promove o aquecimento periódico de espécies gasosas e gera mudanças locais da pressão devido à excitação vibracional, rotacional e eletrônica das moléculas, formando ondas acústicas.

Ao absorver energia eletromagnética uma dada molécula passa de seu estado fundamental, com energia E_0 , para seu estado excitado, com energia E_1 , de forma que $E_1 - E_0 = h\nu$, onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{J.s}$) e ν é a frequência do fóton absorvido. Em seguida a molécula volta a seu estado fundamental emitindo a energia absorvida através de processos de relaxação que podem ser: radiativo, quando a emissão é espontânea, e não-radiativo, quando a energia é perdida pelas colisões entre as moléculas do gás gerando calor.

Nos processos de excitação em que a radiação incidente tem comprimento de onda na faixa do infravermelho (3 a 15 μm) a energia absorvida excita as moléculas do gás em seus níveis roto-vibracionais (SIGRIST *et al.*, 2001). Neste caso, o tempo de decaimento do processo de relaxação radiativo é de 10^{-1} a 10^{-3} segundos, que é considerado longo se comparado ao tempo de relaxação não-radiativo, de 10^{-6} a 10^{-9} segundos, o que torna este último predominante no efeito fotoacústico na faixa do infravermelho.

Desta forma, a radiação absorvida pelas moléculas do gás é convertida em energia térmica, gerando aquecimento da amostra. Sabe-se que cada molécula absorve a energia em comprimentos de onda característico, assim o espectro fotoacústico na região do infravermelho é exclusivo para cada molécula, como uma “impressão digital”, o que torna esta técnica seletiva.

Como o fenômeno fotoacústico tem radiação incidente sempre modulada, seja mecanicamente (utilizando-se um chopper) ou eletricamente, o aquecimento da amostra é periódico, causando variação local na temperatura a volume constante, o que gera ondas de

pressão (ou ondas acústicas) que serão captadas por microfones presentes no interior da cavidade ressonante da célula fotoacústica e transformadas em sinal elétrico, sendo então enviadas a um amplificador *lock-in*.

A figura 7 é uma representação esquemática da geração da onda acústica.

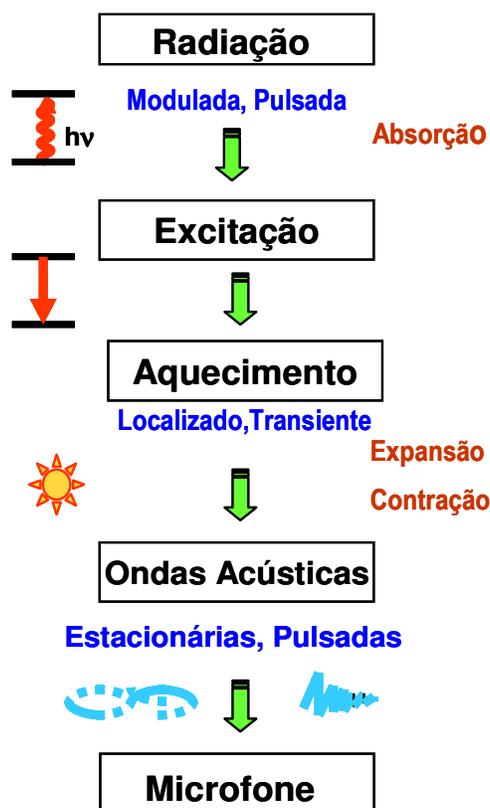


Figura 7 - Esquema da geração do sinal fotoacústico em amostras gasosas

Kreuzer foi quem esboçou primeiramente a teoria da geração e detecção de ondas acústicas em gases. Em seguida, outros autores como Hunter e Turtle (1980) e Tam (1983) também se dedicaram a tal teoria. (SIGRIST, 1994b; MEYER, 1990) Desta forma, temos nas leis da mecânica dos fluidos e da termodinâmica maneiras de modelar a geração de ondas acústicas e térmicas dos gases. (MIKLÓS, 2001)

Sabendo que fenômenos da termodinâmica e da mecânica dos fluidos podem gerar ondas acústicas, podemos dividir o sinal fotoacústico em duas classes: o calor produzido no gás pela absorção da radiação e a geração de ondas acústicas. Assim, a produção de calor

no gás, ou seja, a densidade de energia por unidade de volume gerado na amostra é descrita pela equação 1:

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

Onde H é a produção de calor na amostra, N é a densidade de moléculas, σ 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.

Conseqüentemente, através da relação acima para a densidade de calor depositada no gás pela absorção da radiação (H) conjugada à velocidade da luz (c) e o coeficiente adiabático do gás (γ), temos a relação para a onda de pressão gerada dada pela equação 2:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} p(r, t) - c^2 \nabla^2 p(r, t) = (\gamma - 1) \frac{\partial}{\partial t} H(r, t) \quad [2]$$

Como o sinal da onda de pressão, ou onda acústica, é medido em cada comprimento de onda característico de cada molécula, em uma amostra monocomponente o sinal fotoacústico pode ser determinado pela equação 3:

$$S(\lambda) = CP(\lambda)Nc\sigma(\lambda) \quad [3]$$

Onde C é a constante de acoplamento da célula, P é a potência emitida pelo Laser, N é a densidade total de moléculas ($\approx 2,5 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm³ para pressão de 1013hPa e temperatura de 20°C) e c é a fração molar do gás absorvedor. Observamos nesta equação que o sinal obtido é diretamente proporcional à concentração do gás. Dessa forma, é possível obter a concentração em função do sinal gerado.

Obtemos o sinal acústico em função de um determinado comprimento de onda, específico para a molécula que esperamos detectar e, ainda, diretamente proporcional à concentração do gás. Sendo assim, podemos estimar a concentração do gás a partir do sinal fotoacústico gerado no sistema.

Em amostras multicomponentes, é possível determinar a concentração de diferentes espécies gasosas e o sinal fotoacústico em função de diferentes comprimentos de onda ($\lambda_i =$

1, 2, 3,...), tendo como base o espectro de absorção de cada componente a ser analisado. Para este caso temos a equação 4:

$$S(\lambda_i) = CP(\lambda_i)N \sum_{j=1}^n c_j \sigma_{ij} \quad [4]$$

Sabendo-se que as linhas de emissão do laser para cada gás são representadas pelo índice i , com $i = 1, 2, 3, \dots, m$, e cada gás da amostra é representado pelo índice j , com $j = 1, 2, 3, \dots, n$, onde n é o número de espécies químicas e $m \geq n$. Sabe-se que a solução dessa equação para a concentração da j -ésima molécula presente na amostra é dada pela equação 5:

$$c_j = \frac{1}{CN} \sum_{i=1}^m (\sigma_{ij})^{-1} \left(\frac{S_i}{P_i} \right) \quad [5]$$

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

As células fotoacústicas possuem características singulares expressas constante C que depende da geometria da célula e da sua sensibilidade, ou seja, das condições de medida e frequência de modulação. Quando as células fotoacústicas são utilizadas como ressonadores acústicos, os modos longitudinal, radial e azimutal melhoram naturalmente o parâmetro C em determinadas frequências, tornando o sinal fotoacústico maior do que em condições não-ressonantes. (BOSCHETTI, 2002)

A constante C da célula fotoacústica é expressa pela equação 6:

$$C = \frac{(\gamma - 1)GLQ}{\omega_1 V} R_{mic} p(r_{mic}) \quad [6]$$

onde γ é o coeficiente adiabático do gás, L o comprimento e V o volume ambos da célula fotoacústica ressonante, G é a integral de acoplamento entre o feixe de excitação e os modos de ressonância acústicos da célula, $p(r_{mic})$ é a distribuição de pressão, ω_1 é a frequência de ressonância, R_{mic} é a sensibilidade do microfone dada em milivolts por pascal

(geralmente de 10 a 100mV/Pa) e Q é o fator de qualidade, que é uma maneira de caracterizar a célula fotoacústica.

3.2 – Laser de CO₂

Os lasers de CO₂ possuem uma faixa de emissão de radiação na região do infravermelho médio, que é onde ocorrem as transações roto-vibracionais das moléculas do gás permitindo que este laser seja usado na detecção de diferentes espécies gasosas e em diferentes linhas de emissão. Também possuem elevada potência de saída tornando-o muito sensível na detecção de gases e exercendo um papel relevante dentro da espectroscopia fotoacústica.(MIKLÓS and HESS, 2001)

O laser de CO₂, figura 8, utilizado como fonte de radiação (Lasertech Group inc - LTG) é do modelo LTG150 626G, contendo uma rede de difração ajustada por meio de um micrômetro. Ele emite radiação eletromagnética com comprimentos de onda na faixa do infravermelho compreendida entre 9,2 μ m a 10,6 μ m, e possui modo transversal T₀₀, com polarização horizontal. Seu ressonador tem 110 cm de comprimento e sua potência máxima é de 12W. O laser de CO₂ possui um PZT (sistema piezotransdutor) que desloca levemente (alguns μ m) um dos espelhos do laser, alterando o comprimento de sua cavidade óptica. Com isso, é possível alcançar um ajuste fino no comprimento de onda almejado e uma otimização da potência emitida.



Figura 8 - Laser CO₂

3.3 – Sensores Eletroquímicos

Os dispositivos utilizados no monitoramento de gases na atmosfera são os sensores eletroquímicos, que fazem de forma seletiva e qualitativa a identificação dos gases no ambiente. Mas como não existe um sensor totalmente seletivo a um único tipo de gás é preciso refiná-lo com o auxílio de técnicas analíticas de identificação de gases, que muitas vezes não são viáveis do ponto de vista comercial. (MELLO, 2008)

Sensores de gás são basicamente dispositivos que detectam moléculas de gases produzindo um sinal elétrico de acordo com a concentração de um determinado gás. Essa leitura pode ser realizada quantitativamente ou qualitativamente em relação a um único gás ou diversos gases ao mesmo tempo. (CHOU, 2000)

Os tipos de sensores mais adaptados e amplamente empregados na proteção contra gases combustíveis e tóxicos na área da qualidade do ar são os: eletroquímicos; catalíticos de gases combustíveis; de fotoionização; e do estado sólido. (CHOU, 2000)

Estes detectores de gás não oferecem uma seletividade a um único gás, normalmente detectando algumas famílias de gases. Sendo assim, notamos que um sensor não distingue, por exemplo, a fumaça causada pela queima de algum material, ou a fumaça relacionada ao cozimento de um alimento (PONZONI, 2007). É possível tornar a seletividade maior quando se utiliza um filtro químico com o objetivo de detectar exatamente um determinado gás. (MELLO, 2008)

Vamos dar destaque aos sensores eletroquímicos, pois são estes os utilizados em nosso trabalho de monitoramento dos gases emitidos na queima do diesel em motores de combustão interna.

Os primeiros sensores eletroquímicos eram grandes e pesados, tendo como função específica monitorar exclusivamente os níveis de oxigênio, mas com o avanço da tecnologia os sensores foram ficando cada vez menores, mais leves e mais seletivos. Outro fato importante é que, ao invés de ter uma boa condutividade, boa estabilidade química frente aos processos redox em solução e larga faixa de potencial de trabalho, como no início das pesquisas, hoje esses processos perderam importância dando lugar à necessidade do trabalho com superfícies seletivamente reativas, que proporcionam resultados mais

favoráveis. Essas superfícies seletivamente reativas vão depender do tipo do material que é construído. (LOWINSOH, 2006).

Um sensor eletroquímico deve possuir um eletrodo de detecção e um eletrodo reagente, entre os quais deve permanecer uma película denominada de eletrólito para facilitar a reação e transportar a carga iônica eficazmente entre eles. Geralmente os eletrodos são feitos com materiais como o ouro e a platina. Sendo assim quando o gás adentra o sensor, reage com o eletrodo reagente sofrendo um processo de oxidação e redução. Com o resistor conectado transversalmente entre os eletrodos, uma corrente, que deve ser proporcional à concentração de gás, passa entre o ânodo e o cátodo. A concentração do gás pode ser medida através desta intensidade de corrente elétrica. (CHOU, 2000; PONZONI, 2007)

Sabe-se que alterações na temperatura desfiguram sensivelmente os sensores eletroquímicos, por isso é relevante tentar sempre manter a temperatura estável. (MELLO, 2008)

A figura 9 e mostra, esquematicamente, o funcionamento do sensor eletroquímico.

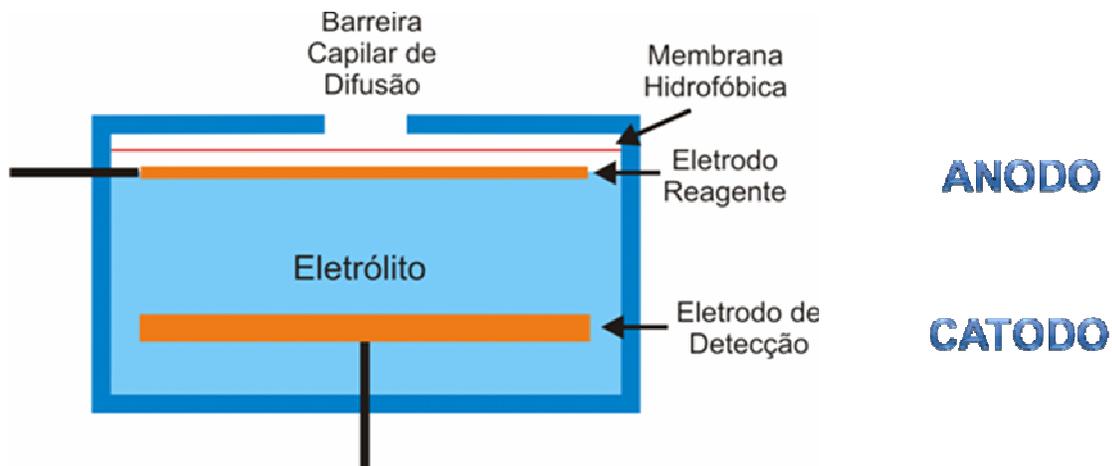


Figura 9 - Esquema de um sensor eletroquímico típico. Fonte: PONZONI, 2007

Independente do tipo de gás a ser detectado, o sensor eletroquímico deve conter uma membrana hidrofóbica, que é uma barreira impermeável à água e permeável ao gás, recobrendo todo o eletrodo de detecção do sensor e podendo, dessa forma, controlar (de

acordo com o tipo de gás) a quantidade de moléculas que chegam à superfície do eletrodo, permitindo que passem somente os gases que se deseja detectar ou monitorar, tornando o sensor mais seletivo. Existem múltiplos tipos de filmes ou membranas utilizadas para esta função, mas o material mais utilizado é o Poli Tetra Flúor Etileno (PTFE). (CHOU, 2000)

3.4 – Espectrômetro Fotoacústico Acoplado ao Laser CO₂

O arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao laser CO₂ utilizado na detecção de traços do gás etileno (C₂H₄), um VOCs (composto orgânico volátil) precursor do ozônio troposférico, é mostrado na figura 11.

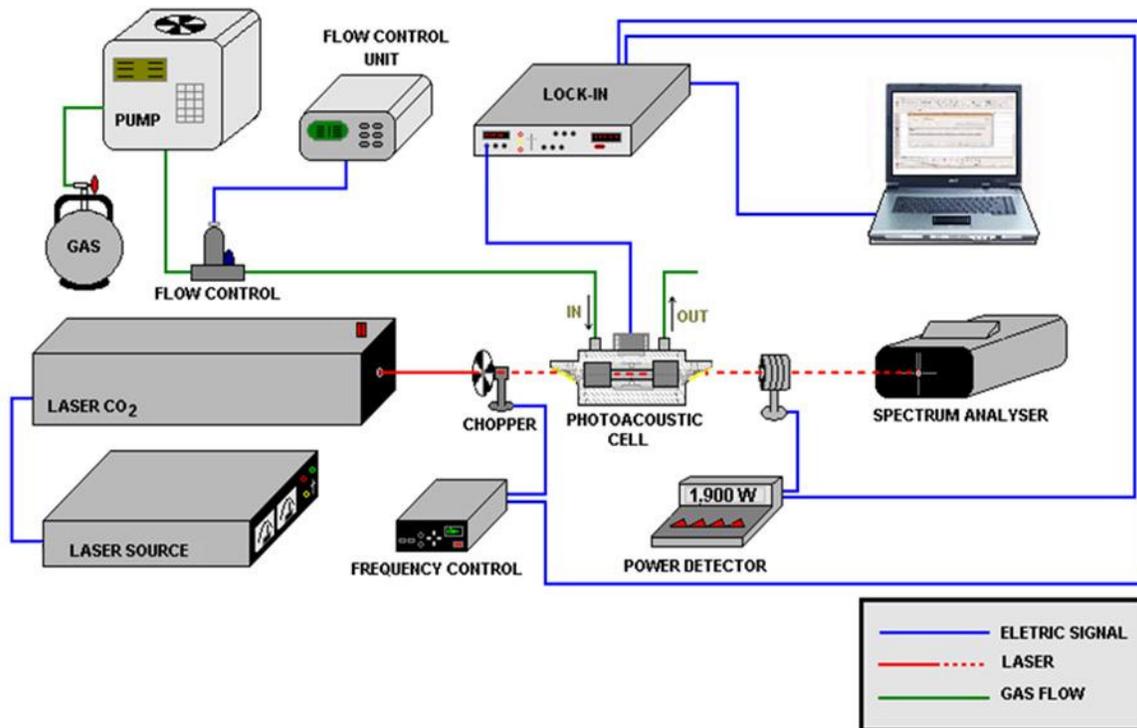


Figura 10 - Esquema da montagem experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado a laser de CO₂.

O espectrômetro fotoacústico é constituído de um laser de CO_2 , um *chopper*, uma célula fotoacústica, fluxômetros, um analisador de espectros, um medidor de potência, um amplificador *lock-in* e um computador para aquisição de dados

A radiação eletromagnética emitida pelo laser CO_2 é modulada mecanicamente por um *chopper* (New Focus, 3605). Os pulsos de luz entram e saem da célula fotoacústica por janelas ópticas transparentes de seleneto de zinco (ZnSe), dispostas em ângulo de Brewster para reduzir a reflexão da radiação incidente.

A célula fotoacústica, figura 12, possui aberturas para a entrada e saída da amostra gasosa. Como seu volume é constante, a absorção modulada da luz pela amostra gera um sinal acústico que é captado pelos oito microfones (Knowles EK – séries) dispostos simetricamente ao longo do anel central do tubo ressonante de 67 mm de comprimento e 18 mm de diâmetro, localizado entre dois tampões acústicos que pré-amplificam o sinal posteriormente convertido em sinal elétrico.

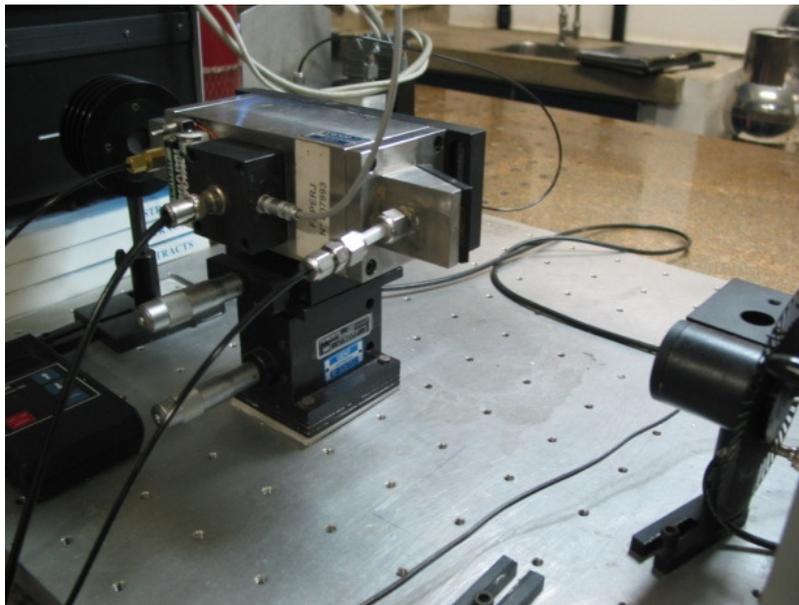


Figura 11 - Célula Fotoacústica

Para se ter uma maior sensibilidade no processo de detecção do sinal fotoacústico deve-se considerar as características individuais da célula tais como a constante de acoplamento (C) e o fator de qualidade (Q) que fazem com que a montagem experimental

tenha diferentes parâmetros de caracterização, tornando necessária a calibração da célula em experimentos diferentes.

Esta célula fotoacústica foi desenvolvida pelo grupo liderado pelo Professor M. Sigrist no Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH) em Zurique. Nesta célula foram obtidos experimentalmente um fator de qualidade $Q = 24,7$ e uma constante de acoplamento da célula $C = 40,2 \text{ VcmW}^{-1}$ e sua frequência de ressonância é de 2,4KHz.

O sinal elétrico produzido na célula é detectado pelo amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems) que filtra os sinais com frequências diferentes à ressonância da célula, amplifica o sinal e processa-o em amplitude e fase. Após esse procedimento, os dados são enviados para um microcomputador.

A função do analisador de espectros (Macken Instruments, Inc. Modelo 16 A) é de confirmar se a linha espectral emitida pelo laser ajusta-se exatamente com o comprimento de onda desejado na medição. O medidor de potência (Orion TH, Ophir Optronics, Inc.) nos permite monitorar a potência emitida pelo laser e normalizar o sinal fotoacústico. Os fluxômetros (Brooks) servem para o controle do fluxo da amostra gasosa através da célula, variando de 0L/h a 5L/h, com passos de 0,005L/h.

Para determinar o limite de detecção do método fotoacústico e conhecer o desempenho da célula ressonante é necessário calibrar a célula fotoacústica com mistura de gás etileno (C_2H_4) certificado pela White Martins diluído em gás nitrogênio (N_2). O número de onda de maior absorção para o etileno é $k = 949,51 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, a linha espectral utilizada nesta calibração é 10P14.

3.5 – Analisador TEMPEST 100

O sensor eletroquímico, TEMPEST 100, Figura 13, nos permitirá fazer a detecção e monitoramento simultâneos dos gases poluentes CO, SO₂, NO, NO₂ e H₂S que são emitidos no ambiente devido a queima do diesel nos motores de combustão interna. A calibração desse equipamento foi realizada pela CONFOR INSTRUMENTOS em novembro de 2009.

A calibração foi realizada em condições de 22°C com +/- 5 °C e este equipamento apresenta um erro de +/- 5 ppm.



Figura 12 - TEMPEST 100. Fonte: <http://www.keison.co.uk/products/crowcon/tempest100.jpg>

O analisador TEMPEST 100 faz a detecção dos gases acima citados a partir de sua reação de oxi-redução com o eletrodo reagente, que fica separado do eletrodo de detecção pelo eletrólito. Para entrar em contato com os sensores, os gases atravessam primeiramente uma pequena abertura, do tipo capilar, e então difundem-se por uma barreira hidrofóbica seletiva e alcançam a superfície do eletrodo.

O eletrodo é desenvolvido especificamente para o tipo de gás a ser detectado. Devido a isto, ao entrar em contato com a superfície, o gás sofre reações que são catalisadas pelo material do eletrodo envolvendo uma reação de oxidação ou redução no mecanismo. (MELLO, 2008)

Nos sensores eletroquímicos, existe um resistor conectado aos eletrodos que, após a reação de oxi-redução, irá gerar uma corrente proporcional a concentração do gás. Nestes processos de detecção de gases o valor da corrente é proporcional à concentração do gás e, por isso, a concentração da espécie analisada pode ser determinada. (MELLO, 2008)

O analisador TEMPEST 100 tem sensibilidade inferior à dos espectrômetros fotoacústicos, da ordem de ppmV (parte por milhão por volume), mas como as emissões gasosas dos transportes terrestres são dessa mesma ordem de grandeza ele se torna eficaz na detecção e monitoramento dos gases poluentes de interesse dessa pesquisa.

3.6 – Procedimento de Coleta

Na coleta das amostras gasosas emitidas nos escapamentos dos veículos para sua posterior análise no espectrômetro fotoacústico acoplado à laser CO₂, utiliza-se *canisters*, figura 14 (a), que são recipientes metálicos com revestimento interno de *teflon* previamente evacuados a uma pressão de 10⁻⁴ torr. Por diferença de pressão os gases são sugados para o interior do *canister* e para retirar as amostras de seu interior utiliza-se uma bomba pneumática do Coletor Orgânico Volátil de Amostras Ambientés (AVOCS -Ambiental Volatile Organic Canister Sample), introduzindo o gás diretamente na cavidade ressonante da célula fotoacústica.



Figura 13 - (a)Canister e (b) procedimento de coleta

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão

4.1 – Calibração do Espectrômetro Fotoacústico Acoplado a Laser de CO₂.

Para determinar a concentração de etileno em nossas amostras, realizamos previamente a calibração do espectrômetro fotoacústico para esse gás, figura 15. Utilizando fluxômetros eletrônicos, realizamos a diluição de uma amostra padrão de 5ppm do gás C₂H₄ em nitrogênio, obtendo, para cada uma das concentrações escolhidas, o sinal fotoacústico correspondente. Alcançamos um limite de detecção de 16 ppbV.

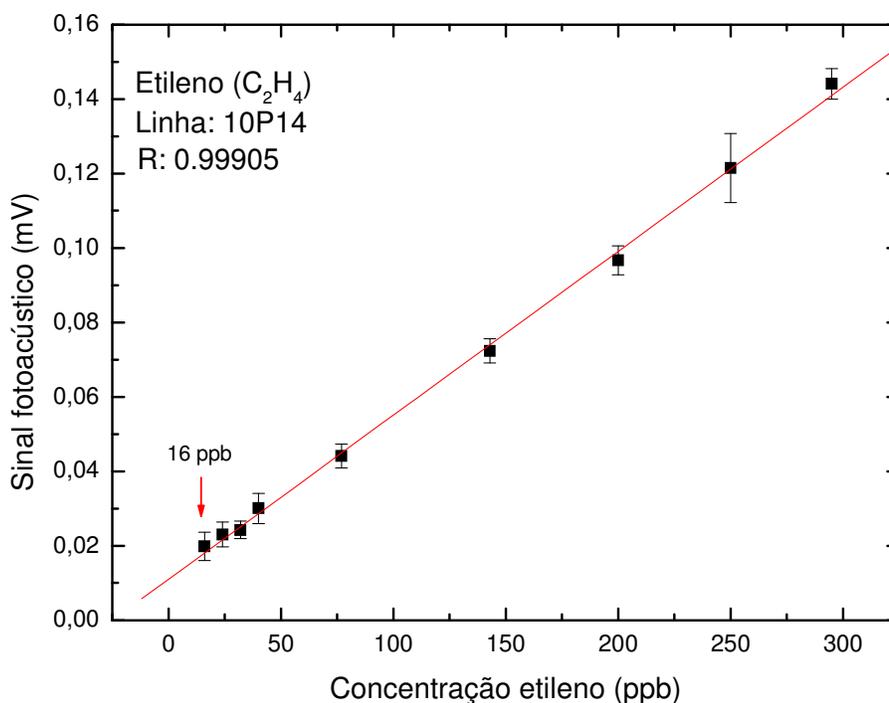


Figura 14 – Curva de Calibração para o gás etileno - C₂H₄.

Como o CO₂ e o vapor de água podem interferir na determinação da concentração do etileno, utilizamos os filtros químicos KOH e CaCl₂ que reduzem a concentração de CO₂ e vapor de água, respectivamente, para eliminar as possíveis interferências.

4.2 – Análise da Emissão do Gás Etileno.

Após a calibração do Espectrômetro fotoacústico para o gás etileno, realizamos a coleta das amostras gasosas, na cidade de Campos dos Goytacazes, em 09 veículos movidos a diesel, tabela 2. Para cada veículo, foram coletadas duas amostras: a primeira no modo não-acelerado (baixa rotação) com o motor entre 600 e 700 rpm (rotações por minuto) e a segunda no modo acelerado (alta rotação) com o motor entre 2500 e 3000 rpm. Estas amostras foram levadas ao laboratório, onde pudemos detectar o gás etileno, utilizando o espectrômetro Fotoacústico.

| Nº | Veículo | Ano |
|----|---------|------|
| 1 | Van | 2009 |
| 2 | Ranger | 2000 |
| 3 | Trator | 2008 |
| 4 | Ônibus | 1996 |
| 5 | Ônibus | 1997 |
| 6 | Ônibus | 2001 |
| 7 | Ônibus | 2003 |
| 8 | Ônibus | 2006 |
| 9 | Ônibus | 2006 |

Tabela 2 - Veículos analisados quanto suas emissões de etileno

A partir dos dados da figura 16 podemos observar as emissões do gás etileno, importante composto orgânico volátil precursor do ozônio troposférico, em todos os nove

veículos movidos à diesel. A formação do etileno está relacionada à queima incompleta do óleo diesel no motor e ainda não existe uma legislação para a sua emissão.

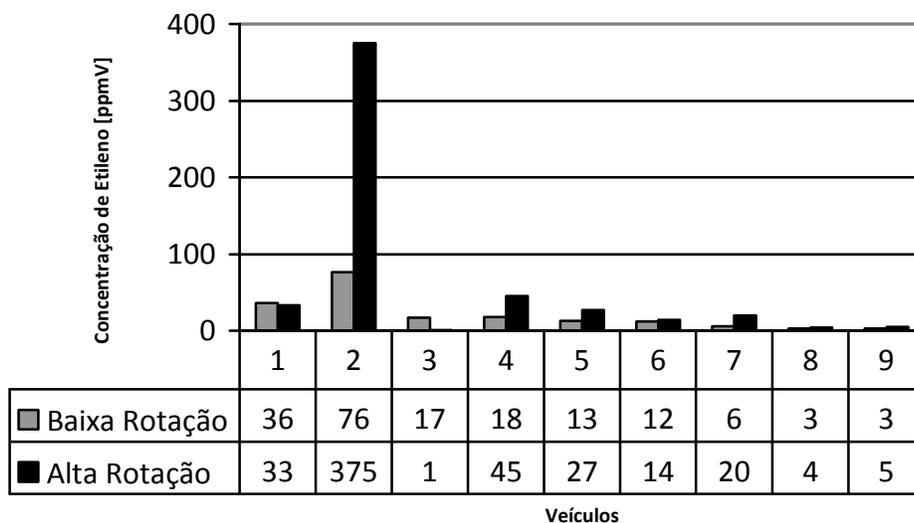


Figura 15 - Análise das emissões de etileno

Esperava-se, com base na literatura, que houvesse menor emissão no modo não-acelerado e maior emissão no modo acelerado onde mais combustível está sendo consumido, porém observa-se que o veículo 3 apresentou emissão invertida. Além disso, damos destaque negativo para o veículo 2 que teve elevada emissão, se comparada aos demais.

4.3 – Análise da emissão de gases poluentes com o TEMPEST.

A análise realizada no TEMPEST nos possibilitou monitorar a emissão dos gases CO, NO_x e SO₂, para ônibus, Caminhões e Vans. Em cada veículos foram coletadas duas amostras, sendo uma no modo não-acelerado e a outra no modo acelerado. Os gráficos das emissões apresentam concentração dos gases na ordem de ppmV, os dados da série 1 são

referentes às emissões no modo não-acelerado (baixa rotação) e os dados da série 2 são referentes às emissões no modo acelerado (alta rotação).

4.3.1 – Análise de gases poluentes em ônibus.

Os ônibus representam importante meio de transporte na cidade de Campos dos Goytacazes, mas não existe no município uma legislação que determine uma idade mínima para circulação dos ônibus, o que compromete a qualidade do transporte e permite que ônibus sucateados circulem pela cidade.

Emissões de CO

O monóxido de carbono é resultado da combustão incompleta do óleo diesel. Foram analisados 3 microônibus e 4 ônibus quanto as suas emissões de CO, tabela 3, totalizando 14 amostras gasosas. Os dados da análise são apresentados na figura 17.

| Nº | Veículos | Ano |
|-----------|-----------------|------------|
| 1 | Microônibus | 2004 |
| 2 | Microônibus | 2004 |
| 3 | Microônibus | 2003 |
| 4 | Ônibus | 2005 |
| 5 | Ônibus | 2004 |
| 6 | Ônibus | 2003 |
| 7 | Ônibus | 1997 |

Tabela 3 - Ônibus analisados quanto suas emissões de CO

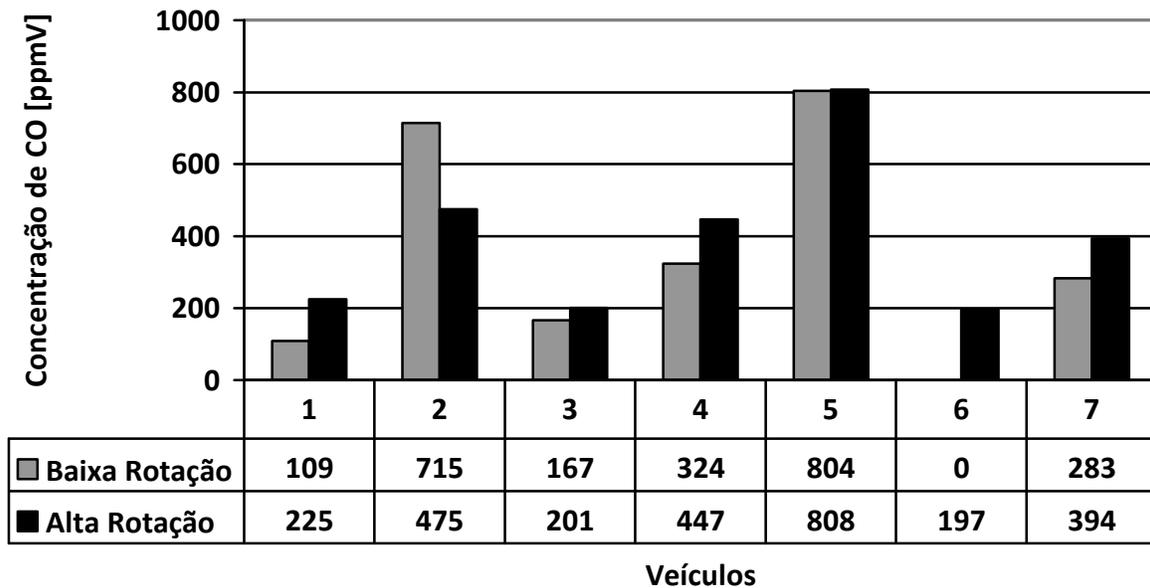


Figura 16 - Emissões de CO em ônibus

Podemos notar que na maioria dos casos a maior concentração de monóxido de carbono é observada nos veículos acelerados (alta rotação), pois mais combustível está sendo queimado, esse é o padrão de emissão esperado pela literatura. Entretanto, no veículo 2 observamos maior emissão no modo baixa rotação, essa emissão contrária a esperada pela literatura pode estar relacionada a fatores que não pudemos determinar como manutenção adequada do veículo e ausência de filtros.

Possivelmente, no modo não-acelerado (baixa rotação), o veículo 6 apresentou emissão com concentração na ordem de ppbV, estando abaixo do limite inferior da escala de medida e sensibilidade do sensor eletroquímico TEMPEST 100.

Emissões de NO_x

O grupo NO_x compreende os gases NO e NO₂, sua formação está relacionada à presença de átomos nitrogenados no combustível e também a reação entre oxigênio e nitrogênio atmosféricos submetidos a alta temperatura. Sendo assim, se a medida for

realizada em veículos que já estavam em funcionamento, a emissão do grupo NO_x tende a ser superior a emissões em veículos que estavam fora de funcionamento antes da medida.

Para esse gás foram analisados 3 microônibus e 9 ônibus da cidade de Campos dos Goytacazes, como mostra a tabela 3. Os dados desta análise são apresentados nas figuras 18 e 19.

| Grupo A | | | Grupo B | | |
|---------|-------------|------|---------|----------|------|
| N° | Veículos | Ano | N° | Veículos | Ano |
| 1 | Microônibus | 2004 | 7 | Ônibus | 2006 |
| 2 | Microônibus | 2004 | 8 | Ônibus | 2005 |
| 3 | Microônibus | 2003 | 9 | Ônibus | 2004 |
| 4 | Ônibus | 2006 | 10 | Ônibus | 2001 |
| 5 | Ônibus | 2006 | 11 | Ônibus | 1997 |
| 6 | Ônibus | 2006 | 12 | Ônibus | 1996 |

Tabela 4 - Ônibus analisados quanto suas emissões de NO_x

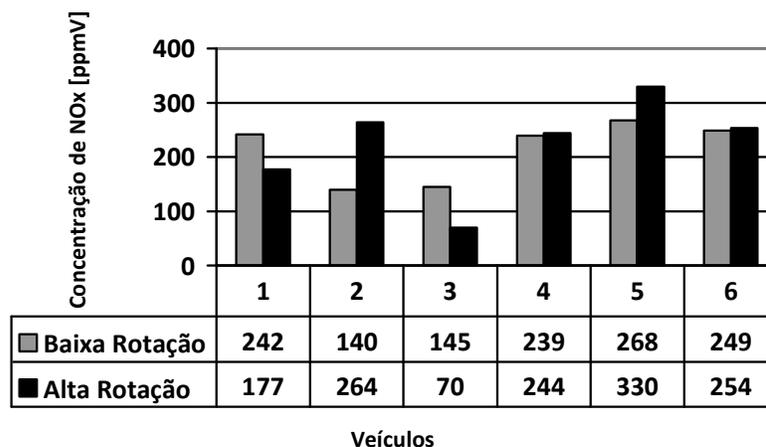


Figura 17 - Emissões de NO_x em Ônibus (grupo A)

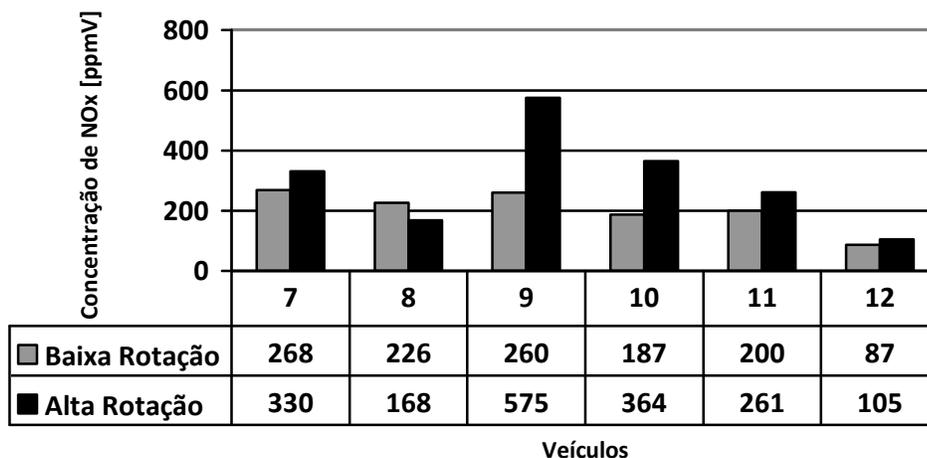


Figura 18 - Emissões de NO_x em Ônibus (grupo B)

Podemos observar na maioria dos veículos o padrão esperado com base na literatura de menor emissão no modo baixa rotação e maior emissão no modo alta rotação, com exceção dos veículos 1, 3 e 8 que apresentaram emissões contrárias aquelas esperadas.

Todos os veículos tiveram emissões elevadas do grupo NO_x em ambos modos de operação com destaque para o veículo 3 que, apesar de mais antigo que os demais microônibus, teve a menor concentração pois estava estacionado, ou seja, com motor “frio” e para o veículo 12 que por ser o mais antigo tem menor eficiência do motor e apresenta temperatura de combustão mais baixa.

Emissões de SO₂

O dióxido de enxofre é observado em nossas medidas pois o óleo diesel contém compostos sulfurados muito úteis na lubrificação do motor, mas altamente poluentes. Além disso, pode ocorrer vazamento de óleo do cárter para a câmara de combustão, tornando a emissão desse gás ainda maior. Quando isso ocorre dizemos que o veículo está queimando óleo.

A tabela 5 apresenta dos veículos analisados quanto suas emissões de dióxido de enxofre e os dados dessa análise são apresentados na figura 20.

| Nº | Veículos | Ano |
|----|-------------|------|
| 1 | Microônibus | 2003 |
| 2 | Ônibus | 2006 |
| 3 | Ônibus | 2006 |
| 4 | Ônibus | 2006 |
| 5 | Ônibus | 2006 |
| 6 | Ônibus | 2001 |

Tabela 5 - Ônibus analisados quanto suas emissões de SO₂

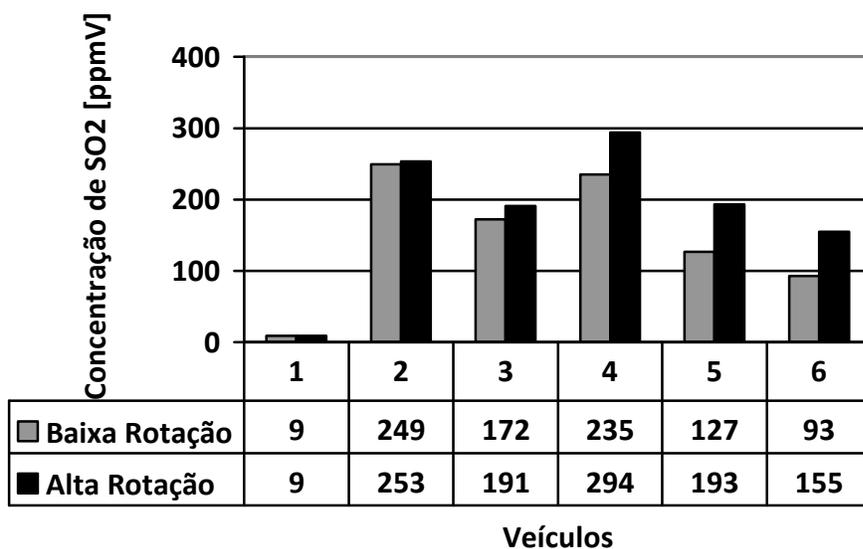


Figura 19 - Emissões de SO₂ em ônibus

Podemos observar a formação do dióxido de enxofre nos seis veículos analisados, nos dois modos de operação do motor.

Além disso, enfatizamos que ele também pode estar presente em concentrações inferiores ao limite de detecção e, também, reagir com o vapor d'água e formar o ácido sulfúrico. (TULCÁN, 2009)

4.3.2 – Análise de gases poluentes em Vans.

Na Cidade de Campos dos Goytacazes é muito comum o uso de vans como meio de transporte alternativo. Foram analisadas 18 vans quanto suas emissões de CO e Nox, nos dois modos de operação do motor: baixa e alta rotação. A tabela 6 apresenta os 18 veículos analisados.

| Grupo A | | | Grupo B | | |
|---------|---------|------|---------|---------|------|
| Nº | Veículo | Ano | Nº | Veículo | Ano |
| 1 | van | 2009 | 11 | van | 2004 |
| 2 | van | 2008 | 12 | van | 2004 |
| 3 | van | 2008 | 13 | van | 2002 |
| 4 | van | 2008 | 14 | van | 2002 |
| 5 | van | 2008 | 15 | van | 2001 |
| 6 | van | 2007 | 16 | van | 2000 |
| 7 | van | 2007 | 17 | van | 1999 |
| 8 | van | 2006 | 18 | van | 1997 |
| 9 | van | 2005 | 19 | van | 1997 |

Tabela 6 - Vans analisadas quanto suas emissões de CO e NO_x

Emissões de CO

As figuras 21 e 22 referem-se às emissões de monóxido de carbono para as vans o grupo A e grupo B, respectivamente.

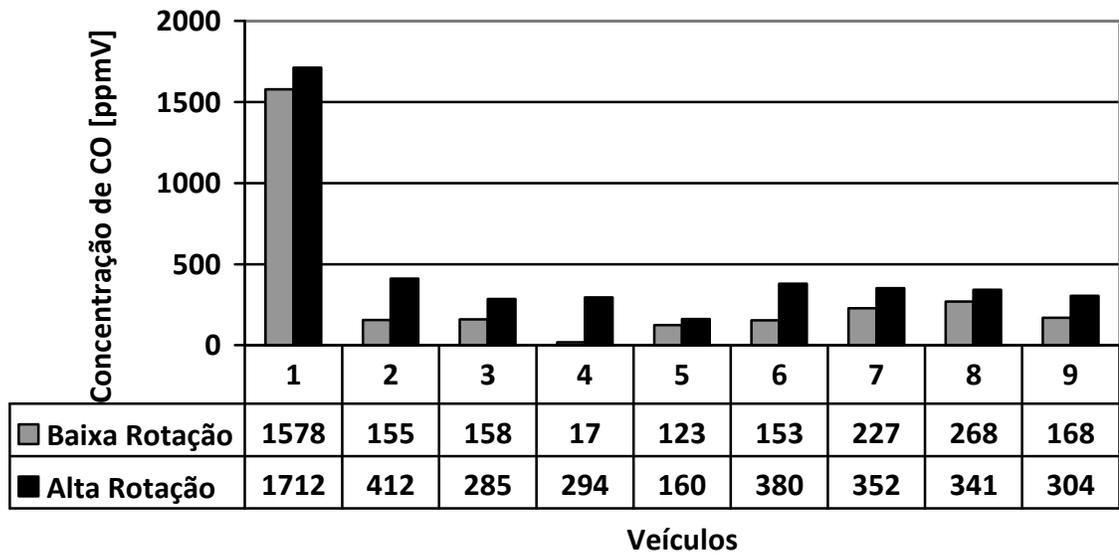


Figura 20 - Emissões de CO em vans (grupo A)

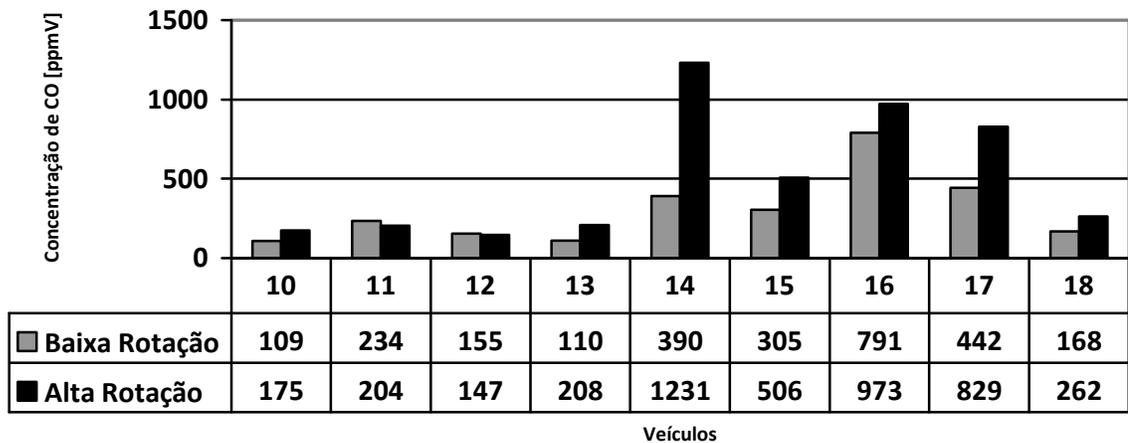


Figura 21 - Emissões de CO em vans (grupo B)

Observamos o padrão esperado pela literatura de emissão maior no modo acelerado, justamente quando mais combustível está sendo consumido, para a maioria dos veículos analisados.

O veículo 1 é uma exceção, já que apresenta elevado índice de emissão do monóxido de carbono nos dois modos de operação. Notamos que a maioria dos veículos tiveram emissões relativamente baixas o que é resultado, possivelmente, de uma manutenção adequada.

Emissões de NO_x

Realizamos medidas de emissão do grupo NO_x também em Vans da Cidade de Campos dos Goytacazes. Sabemos que a formação dos óxidos de nitrogênio está relacionada à queima de óleo, mas principalmente, à temperatura da câmara de combustão. Logo, o padrão de emissão esperado seria o de menor concentração no modo não acelerado e maior concentração no modo acelerado.

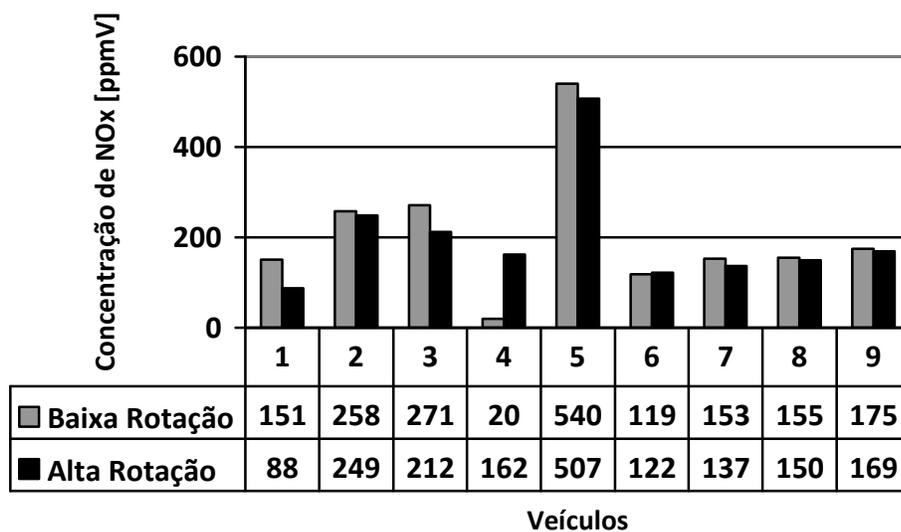


Figura 22 - Emissões de NO_x em vans (grupo A)

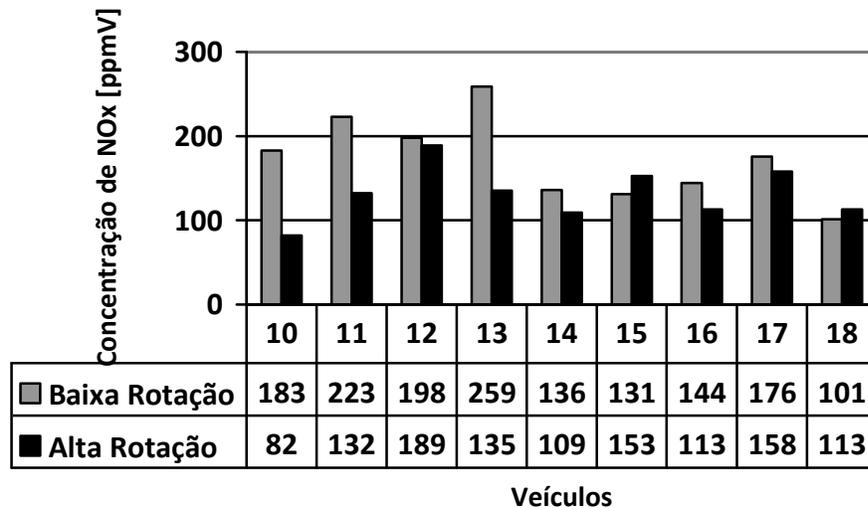


Figura 23 - Emissões de NO_x em vans (grupo)

Salvo os veículos 4, 15 e 18, observamos pelos gráficos que todos os demais veículos apresentaram padrão de emissão invertido. Acreditamos que os veículos 4, 15 e 18 passam regularmente por manutenção adequada, pois os mesmos também tiveram baixa emissão do monóxido de carbono. Já os demais possivelmente estão queimando óleo.

Contudo, não podemos desconsiderar que emissão de NO_x pode estar relacionada a vários fatores subjetivos como o tipo do combustível, a mistura ar-combustível dentro da câmara de combustão, a queima de óleo do carter e uso de catalisadores.

Emissões de SO₂

As medidas de emissão do dióxido de enxofre foram realizadas em 6 Vans e observamos que seguem um padrão de menor concentração no modo de operação de baixa rotação e maior concentração em alta rotação.

| N° | Veículo | Ano |
|----|---------|------|
| 1 | Van | 2007 |
| 2 | Van | 2004 |
| 3 | Van | 2001 |
| 4 | Van | 1999 |
| 5 | Van | 1997 |
| 6 | Van | 1997 |

Tabela 7 - Vans analisadas quanto suas emissões de SO₂

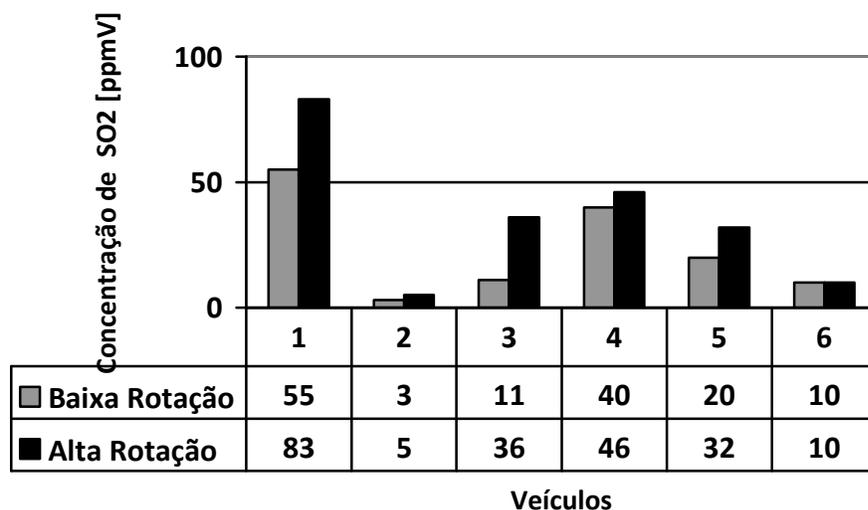


Figura 24 - Emissões de SO₂ em vans

O veículo 1, apesar de mais novo, apresentou o maior índice de emissão para esse gás, o que nos leva a crer que esta emissão pode estar mais relacionada com fatores subjetivos e, principalmente, à queima de óleo.

Os veículos 2 e 6 apresentaram baixa concentração desse gás, o que indica que a manutenção desses dois veículos pode ser boa, tendo um destaque positivo.

4.3.3 – Análise de gases poluentes em Caminhões.

A utilização de Caminhões é muito ampla e eles fazem parte do cenário de qualquer cidade, sendo muito importante a análise da poluição gerada por eles.

Emissões de CO

Os caminhões foram analisados e divididos em três grupos, o grupo A referente aos veículos 1 à 9, o grupo B referente aos veículos 10 à 18 e o grupo C referente aos veículos de 19 à 26. A divisão foi feita exclusivamente com a finalidade de facilitar a visualização dos gráficos.

| Grupo A | | | Grupo B | | | Grupo C | | |
|---------|----------|------|---------|----------|------|---------|----------|------|
| Nº | Modelo | Ano | Nº | Modelo | Ano | Nº | Modelo | Ano |
| 1 | Mercedes | 1975 | 8 | Mercedes | 1991 | 15 | Volks | 2002 |
| 2 | Mercedes | 1977 | 9 | Mercedes | 1995 | 16 | Volks | 2002 |
| 3 | Mercedes | 1977 | 10 | Scania | 1995 | 17 | Mercedes | 2006 |
| 4 | Ford | 1984 | 11 | Mercedes | 1999 | 18 | Mercedes | 2006 |
| 5 | Scania | 1984 | 12 | Volks | 2001 | 19 | Mercedes | 2008 |
| 6 | Mercedes | 1991 | 13 | Vulvo | 2001 | 20 | Volks | 2008 |
| 7 | Mercedes | 1991 | 14 | Volks | 2001 | 21 | Volks | 2009 |
| | | | | | | 22 | Volks | 2009 |
| | | | | | | 23 | Scania | 2010 |

Tabela 8 - Caminhões analisados quanto suas emissões de CO e NO_x

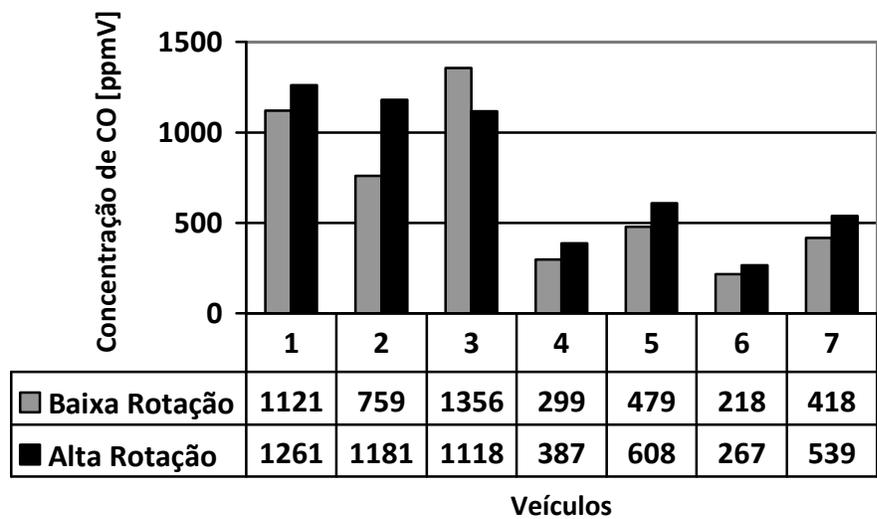


Figura 25 - Emissões de CO em caminhões (grupo A)

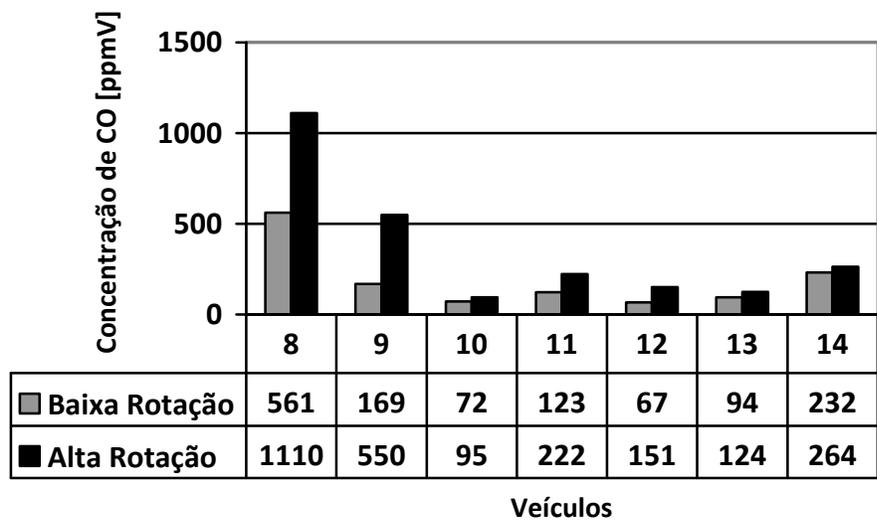


Figura 26 - Emissões de CO em caminhões (grupo B)

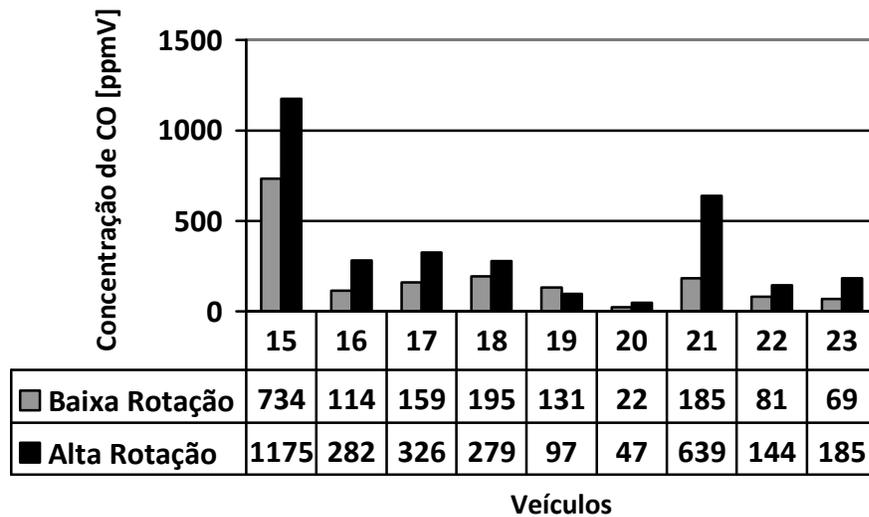


Figura 27 - Emissões de CO em caminhões (grupo C)

Observamos em todos os gráficos que, assim como os padrões observados nos ônibus e nas vans, a maioria dos veículos apresentaram padrão de maior emissão no modo acelerado e menor emissão no modo não acelerado, onde menos combustível é queimado.

Dentre os veículos mais antigos, grupo A, teve destaque positivo o veículo 6 que apesar de muito antigo, possivelmente, passa por manutenção adequada, o que reduz os índices de emissão.

Apenas os veículos 3 e 19 apresentaram padrão invertido. Observamos, também, a tendência de menor emissão em veículos mais novos, com destaque para o veículo 20, reafirmando que o CO é resultado da combustão incompleta e, por isso sua emissão está relacionada com a eficiência do motor.

Emissões de NO_x

Para os mesmos veículos analisados quanto ao CO, realizamos medidas da emissão do grupo NO_x, um dos responsáveis pela formação da chuva ácida e precursor do ozônio troposférico.

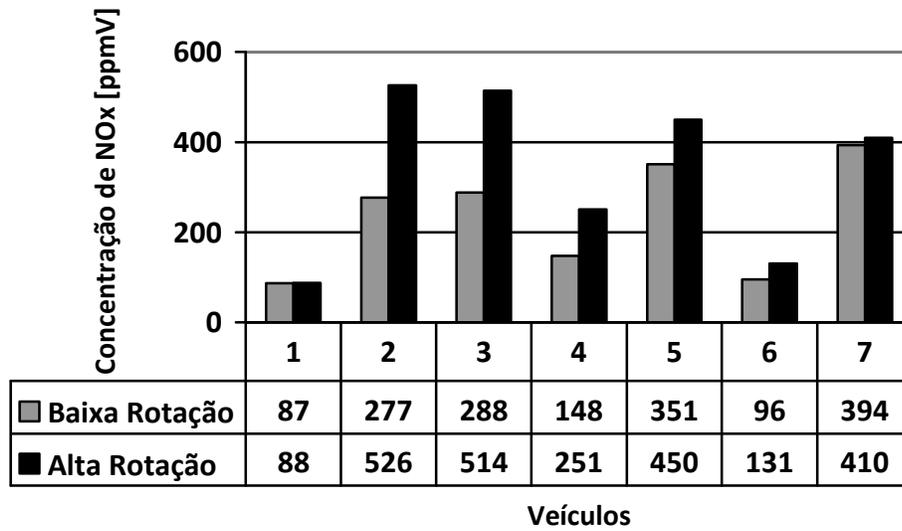


Figura 28 - Emissões de NOx em caminhões (grupo A)

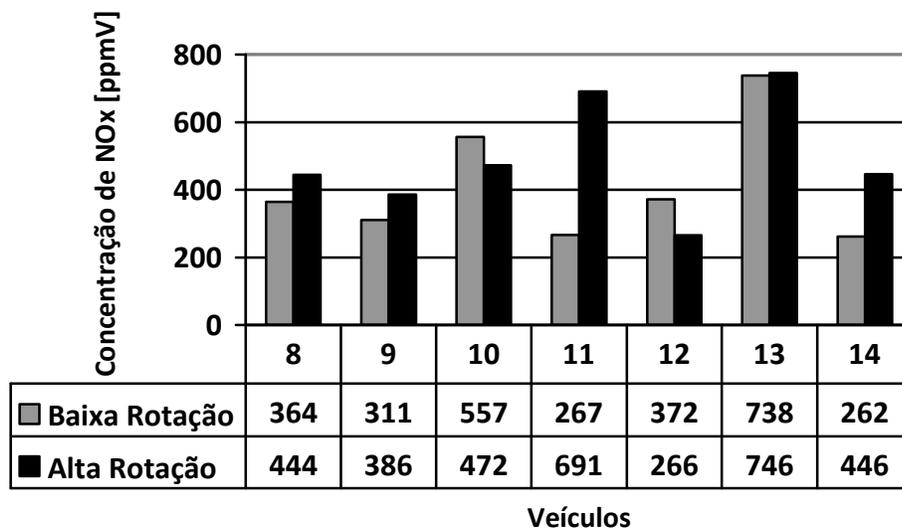


Figura 29 - Emissões de NOx em caminhões (grupo B)

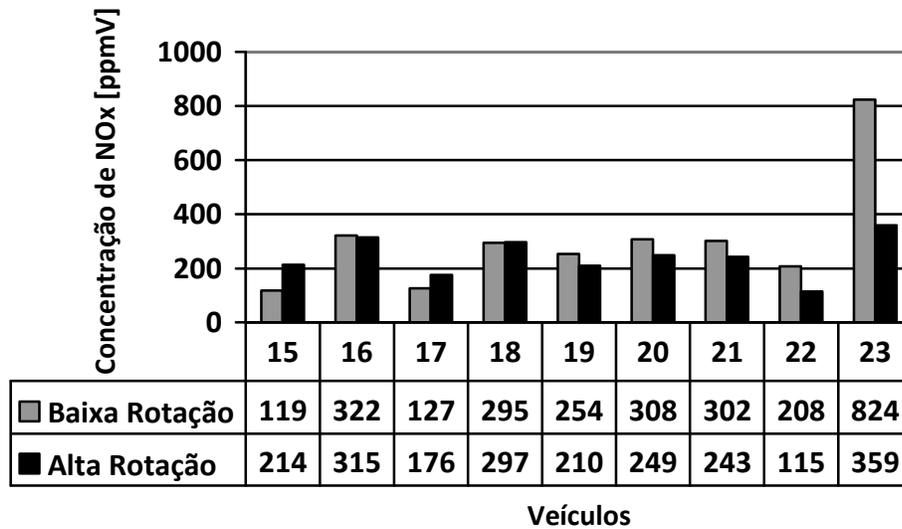


Figura 30 - Emissões de NOx em caminhões (grupo C)

Observamos um padrão, na maioria dos veículos, de emissão menor no modo não acelerado e emissão maior no modo acelerado, conforme é esperado, pois a formação no grupo NO_x está relacionada, principalmente, com a temperatura da câmara de combustão.

Além disso, notamos elevada emissão em todos os veículos, com destaque para os veículos 13 e 23.

Os veículos 10, 16, 19, 20, 21, 22 e 23 apresentaram padrão de emissão invertido ao esperado, onde a menor emissão seria no modo baixa rotação, pois a temperatura da câmara de combustão é menor, e a maior emissão no modo alta rotação, onde o motor atinge elevada temperatura.

CAPÍTULO 5 – Conclusão

Os gases emitidos pela combustão do óleo diesel acarretam diversos problemas ambientais, tais como: aquecimento global, smog fotoquímico e chuva ácida, bem como sérios danos à saúde humana. O diesel apesar de ser um combustível extremamente poluente, é atualmente muito utilizado em todo mundo, principalmente no transporte coletivo devido ao seu baixo custo.

Neste trabalho apresentamos o estudo de diversos gases emitidos durante a combustão do óleo diesel, tais como: C_2H_2 , CO, NO_x e SO_2 .

Um resultado interessante obtido foi a alta concentração de etileno de 375 ppmV durante a combustão. Vale ressaltar, apesar de ser um gás precursor do efeito estufa, o Brasil ainda não possui uma legislação própria para avaliar sua emissão.

Apesar das dificuldades encontradas para se fazer comparações entre emissões dos gases, uma vez que estas estão relacionadas a fatores subjetivos como a procedência do combustível, ano de fabricação do veículo, manutenção adequada, condições de operação, entre tantos outros que nos fogem o conhecimento. A técnica de espectroscopia fotoacústica acoplada a laser de CO_2 se mostrou bastante eficiente na detecção do gás etileno em nossas amostras gasosas. Para a análise das emissões deste gás, foram coletados amostras de nove veículos, todos eles emitiram na ordem de ppmV.

A avaliação dos gases CO, NO_x e SO_2 foi realizada com o analisador eletroquímico, TEMPEST 100 para veículos como ônibus, vans e caminhão). Devido sua rápida aquisição de dados e portabilidade este equipamento mostrou-se bastante versátil e proveitoso, o que nos possibilitou fazer um grande número de medições.

Observou-se também, durante a coleta das amostras gasosas, a emissão de grande quantidade de material particulado, o que nos leva a acreditar na necessidade de que haja estudos criteriosos para se avaliar de forma mais completa a poluição gerada por materiais particulados.

CAPÍTULO 6 – Artigos Publicados

6.1 – Artigos aceitos para publicação.

- MOTHÉ, G. A.; Sthel, M. S.; Lima, G. R.; Vargas, H.; Rocha, A.; Campos, L. S.; Brasil, L.; Castro, M. P. P. . Detection of Greenhouse Gas Precursors from Diesel Engines Using Electrochemical and Photoacoustic Sensors. Sensors (Basel) , v. 10, p. 9726-9741, 2010.
- MOTHÉ, G. A. ; Sthel, M. S. ; Lima, G. R. ; Silva, M. G. ; Tavares, J. R. ; Schramm, D. U. S. . Atmospheric Pollution: Global Warming and a Possible use of Bio-fuels in a Wide Scale. International Review of Chemical Engineering, v. 1, p. 564-570, 2009.
- Sthel, M. S. ; MOTHÉ, G. A. ; Rocha, M. V. ; Campos, L. S. ; Castro, M. P. P. ; Silva, M. G. ; Vargas, H. . Detection of Greenhouse gas Precursors Emitted by Vehicular Engines by Using Analytical Techniques. In: Air&Waste Manager's 103 rd, ANNUAL CONFERENCE & EXHIBITION, 2010, Galgary - Alberta - Canada. Proceedings A&WMA'S 103 rd ANNUAL CONFERENCE & EXHIBITION, 2010. v. #150. p. 1-13.

CAPÍTULO 7 – Bibliografia

BAIRD, C. Química Ambiental. Bookman, 2002.

BELL, A. G. On the production and reproduction of sound. Am. J. Sci. 20, 1880.

BELL, A. G. Upon the Production of Sound by Radiant Energy. Phil. Mag. J. Sci XI, 1881.

BENTO, D.M. Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica). Rio Grande – RS, Universidade Federal do Rio Grande, 2003.

BOSCH, Automotive electric/electronic systems. Warrendale, 1988.

BOSCHETTI, A., BASSI, D., IACOB E., IANNOTTA, S., RICCI, L., SCOTONI, M. Resonant photoacoustic simultaneous detection of methane and ethylene by means of 1,63 μ m diode laser. Appl. Phys. B, 2002.

BRASSEUR, G. P., ORLANDO J., . TYNDALL G. Atmospheric Chemistry and Global Change. Oxford University Press, 1999.

BRAUM, S., APPEL, L.G., SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. Quim. Nova, Vol. 27, No. 3, 472-482, 2003.

CÂMARA, J. C., Monitoramento eletrônico da mistura ar/combustível em motores de combustão interna Ciclo Otto. Dissertação (Mestrado em Mecatrônica). Salvador – BA, Universidade Federal da Bahia, 2006

CARNEIRO, L. O., Detecção Fotoacústica de Traços de Poluentes Gasosos. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2006

CENGEL, Y. A., BOLES, M. A. Termodinâmica. Interamericana do Brasil, 2006.

CÓNSUL, J. M. D., THIELE, D., VESES, R. C., BAIBICH, I. M., DALLAGO, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. Química Nova 27, 2004.

COSTOPOLUS, D., MIKLÓS, A., HESS, P. Detection of N₂O by photoacoustic spectroscopy with a compact pulsed optical parametric. Appl. Phys. B, 2002.

CPS - THE COLLEGE OF PETROLEUM AND ENERGY STUDIES. The Technology of Gasoline and Diesel Fuel. Oxford, 2001.

DETRAN – Departamento Estadual de Transito do Rio de Janeiro. www.detran.rj.gov.br/estatistica/veiculo/02.asp, em 20/01/2010.

FAIST, J. CAPASSO, F., SIVCO, D. L., SIRTORI, C., HUTCHINGSON, A. L., CHO, A. Y. Science 264 - 553, 1994.

FIEDLER M., HESS P. Topics in Current Physics, 1989

FOLINSBEE, L. "Human Health Effects of Air Pollution," Environmental Health Perspectives, Vol. 100, 1992.

FREEDMAN, B. 1995. Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses. 2 nd ed. San Diego, California.

GOLDEMBERG, José. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. Edusp, 1998.

KERR, E. L. and ATWOOD, J. G., The laser illuminated absorvity spectrophone: A method for measurement of weak absorvity in gases at laser wavelenghts. Appl. Opt. 7, 1968.

KREUZER, L. B., Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy. J. Appl. Phys. 42, 1971.

LACERDA, A., LEROUX, T., MORATA, T. Efeitos ototóxicos da exposição ao monóxido de carbono: uma revisão. *Pró-Fono Revista de Atualização Científica*, Barueri (SP), v. 17, n. 3, 2005.

LARA, E. S. Prevenção e Controle da Poluição nos setores Energético, Industrial e de Transporte. Interciência, 2002

LIMA, J. P., VARGAS, H., MIKLÓS, A., ANGELMAHR, M., HESS, P. Photoacoustic Detection of NO₂ and N₂O using quantum cascade lasers. Appl. Phys. B 86, 2006.

MARQUES JR. A. N.; MORAES, R. B. C. & MAURAT C. M.2002. *Biologia Marinha*. Rio de Janeiro. P: 311-334, IN: PEREIRA, R. C.; GOMES, A. S. (org.): Interciência, p 382.

MENDES, J. F., SILVA, L. T. Determinação do Índice de Qualidade do Ar numa Cidade de Média Dimensão. Engenharia Civil UM. Número 27, 2006.

MEYER, P. L., SIGRIST, M. W., Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. Rev. Sci. Instrum. 61 (7), 1990.

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

MILHOR, C. E. Sistema de Desenvolvimento para controle eletrônico dos motores de combustão interna Ciclo Otto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). São Carlos, SP. Universidade de São Paulo, 2002.

MIRAGLIA, S. G., An Evaluation of Air Pollution Health Impacts and Costs in São Paulo, Brazil. *Environmental Management* Vol. 35, 2005.

MIRLEAN, N., VANZ, A. e BAISH, P. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. *Química Nova* 23, 2000.

MORSE, P. M. and INGARD, K.U. *Theoretical Acoustics*. Princeton University, 1986.

NÄGELE, M., SIGRIST, M. W. Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing. *Appl. Phys. B*, 2000.

NAWRROT, T. S., MORENO, E. A., NEMERY, B. Update in Occupational and Environmental Respiratory Disease 2007. *Am J Respir Crit Care Med* V. 12, 2008.

ODUM, E. P, BARRET, G. W. *Fundamentos da Ecologia*. Thompson, 2007.

OICA, Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles, 2008.

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., BOHREN A., LERBER, T. V., NÄGELE, M. ROMANN, A. *Experimental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy*. Analytical Sciences, 2001.

SILVA, M. G., VARGAS, H., MIKLÓS, A., HESS, P. Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade laser. *Appl. Phys. B*, 2004.

SOUZA, T. B. Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná. Dissertação (Mestrado em Engenharia - PIPE) Curitiba – PR. Universidade Federal do Paraná, 2008.

STOKINGER, H. E., WAGNER W. D., AND WRIGHT, P. G., Studies on ozone toxicity I. Potentiating effects of exercise and tolerance development. *Arch. Ind. Health* 14: 158-162.

SZINVELSKY, I. D., A poluição veicular ambiental: aspectos legais. Monografia (Especialista em Direito Ambiental). Canoas, RS, Universidade Luterana do Brasil, 2005.

TULCÁN, O.E.P. Estudo do desempenho do grupo motor-gerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustíveis e avaliação de emissões. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Termociências), Niterói – RJ, Universidade Federal Fluminense, 2009.

VIEGNEROV, M. Dokl. Akad. Nauk SSSR 19, 1938.

YAMAMOTO, C.I. Identificação do óleo diesel interior e motropolitano no estado do Paraná através de “Análise de Componente Principais” PCA. 4º PDPETRO. Campinas – SP, p. 21-24, outubro de 2007.