

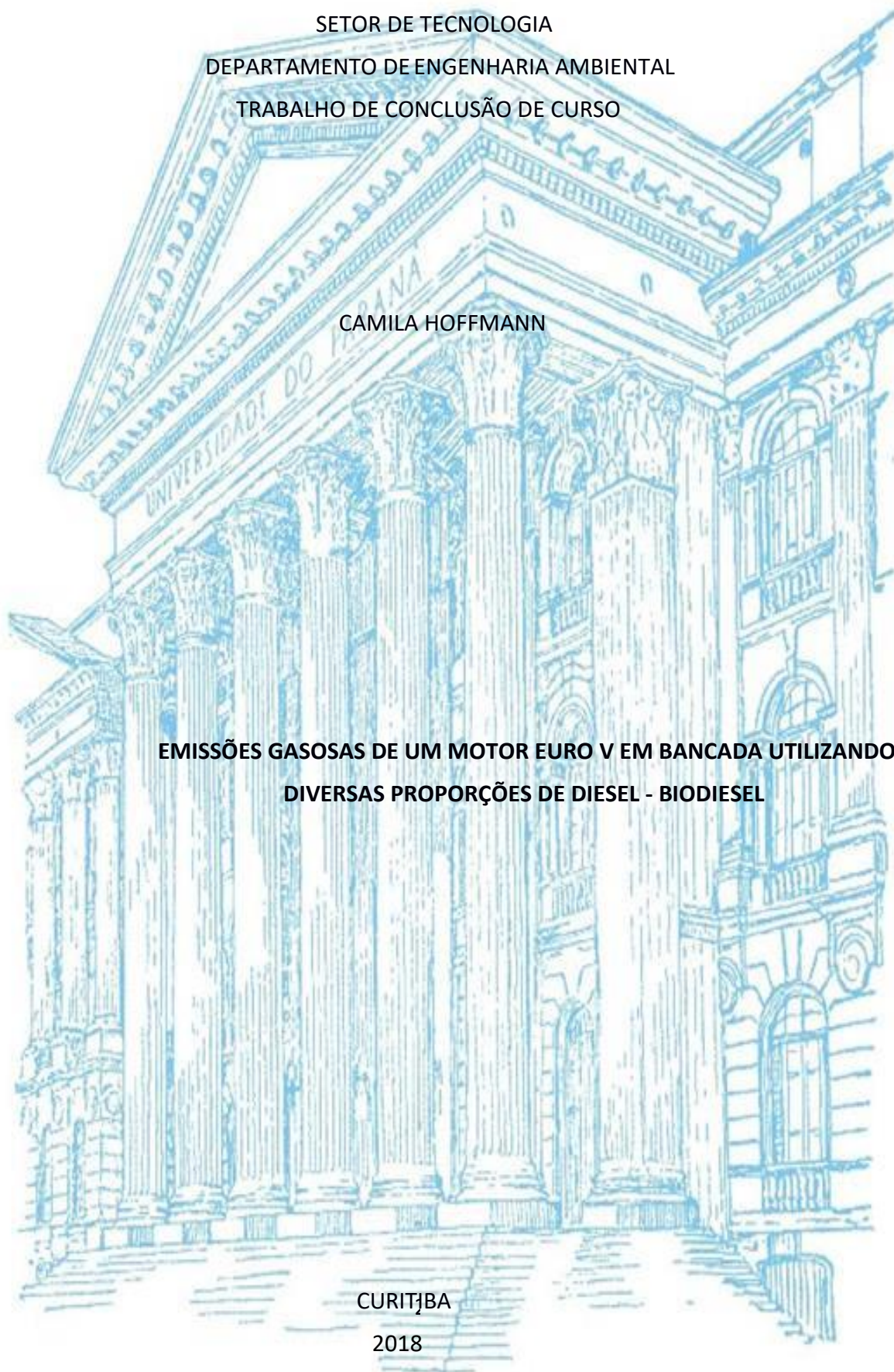
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMILA HOFFMANN

**EMISSÕES GASOSAS DE UM MOTOR EURO V EM BANCADA UTILIZANDO
DIVERSAS PROPORÇÕES DE DIESEL - BIODIESEL**

CURITIBA

2018



CAMILA HOFFMANN

**EMISSÕES GASOSAS DE UM MOTOR EURO V EM BANCADA UTILIZANDO
DIVERSAS PROPORÇÕES DE DIESEL - BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Ambiental, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná, como
Requisito parcial à conclusão do curso
de Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique
M. Godoi
Coorientador: MSc Guilherme C.
Borillo

CURITIBA

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

CAMILA HOFFMANN

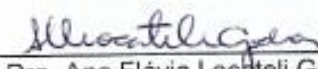
EMISSÕES GASOSAS DE UM MOTOR EURO V SOB VARIAÇÃO DE COMBUSTÍVEL

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 100, pela seguinte banca examinadora:

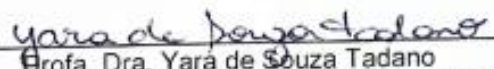
Orientador(a):


Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi
Departamento de Eng. Ambiental / UFPR

Membro(a) 1:


Profa. Dra. Ana Flávia Locatelli Godoi
Departamento de Eng. Ambiental / UFPR

Membro(a) 2:


Profa. Dra. Yara de Souza Tadano
Departamento de Matemática / UTFPR-PG

Curitiba, 27 de junho de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela proteção, força, aprendizado e oportunidades.

Agradecimento especial a minha mãe, Janete, rainha da minha vida, íntegra, batalhadora, que me ensinou o valor e a importância do amor. Sempre me incentivando a correr atrás dos meus sonhos.

A minha tia Viviane, minha segunda mãe. Obrigada por tudo, inclusive pelas orações e velas acesas.

Ao irmão que a vida me deu, Murylo, obrigada pelas risadas e pelo ombro amigo em todos os momentos.

Aos demais familiares, amigos e amigas maravilhosas que acompanharam essa trajetória e que de alguma maneira contribuíram para tornar isso possível.

Ao professor e orientador Ricardo H. Godoi e ao meu coorientador, Guilherme Borillo, pelo tempo dedicado, pelo apoio, incentivo e exemplo.

A todos, meu muito obrigado!!!

RESUMO

A qualidade do ar afeta diretamente a saúde humana, assim como impacta os recursos ambientais. Veículos automotores se despontam como uma fonte importante de poluição atmosférica, principalmente os usados para o transporte de cargas pesadas. Essa opção de transporte utiliza motor a Diesel devido sua maior relação carga/potência. Diante das significativas emissões de compostos poluentes gasosos e particulados por veículos movidos a diesel, buscou-se a combinação de novas tecnologias dos motores com regulamentações mais restritivas que estabelecesse limites de emissões para determinados compostos, além do desenvolvimento e da utilização de combustíveis alternativos. Neste estudo, buscou-se identificar e quantificar a emissão de compostos emitidos utilizando um motor EURO V regulamentado nacionalmente e equipado com sistema de Redução Catalítica Seletiva (SCR). Utilizando também um dinamômetro de bancada analisou-se especificamente hidrocarbonetos, óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, entre outros compostos, quando este motor utilizava diferentes combustíveis, desde diesel puro, até proporções de 8%, 15%, 50% e 75% de biodiesel de soja adicionado ao diesel padrão S10 (teor de enxofre menor que 10 ppm) e 100% de biodiesel de soja. O dinamômetro de bancada foi operado sob o modo transiente a fim de simular condições reais de funcionamento do motor para a identificação e quantificação dos gases emitidos. Para o acompanhamento das emissões usou-se o equipamento FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) acoplado ao escape do motor. Os dados de concentração de cada composto foram tratados individualmente e subsequentemente avaliados pelo método estatístico ANOVA afim de avaliar se as diferenças das emissões eram significativas. Os resultados indicaram que os parâmetros físico-químicos dos combustíveis afetam diretamente a qualidade da emissão de poluentes. Além disso, a utilização do biocombustível B100 (100% de biodiesel) incrementou as emissões de alguns hidrocarbonetos, além de amônia e CO₂. Enquanto que para o diesel S10 observou-se o aumento significativo nas emissões de NO₂.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRINCIPAIS PARTES DO MOTOR DIESEL.....	43
FIGURA 2 – PROCESSO DE COMBUSTÃO NO MOTOR CICLO DIESEL. ...	44
FIGURA 3 – SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE UM MOTOR DIESEL TURBINADO COM INTERCOOLER.....	45
FIGURA 4 – MOTOR DIESEL COM SISTEMA EGR E DPF.....	49
FIGURA 5 – MOTOR DIESEL COM SISTEMA SCR E ARLA32.....	50
FIGURA 6 – FUNCIONAMENTO FTIR.	56
FIGURA 7 – BANCADA UTILIZADA PARA OS TESTES. FONTE: LACTEC. .	59
FIGURA 8 – EMISSÕES MÉDIAS DE HIDROCARBONETOS COM O USO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.....	68
FIGURA 9 – EMISSÕES MÉDIAS DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO COM O USO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.....	75
FIGURA 10 – EMISSÕES MÉDIAS DE AMÔNIA COM O USO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.	79
FIGURA 11 – EMISSÕES MÉDIAS DE ÓXIDO NITROSO COM O USO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.	80
FIGURA 12 – EMISSÕES MÉDIAS DE ÓXIDOS DE CARBONO COM O USO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.....	84
FIGURA 13 – EMISSÕES MÉDIAS DE COMPOSTOS CONTENDO ENXOFRE COM O USO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS.....	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PADRÕES DA QUALIDADE DO AR NO BRASIL	33
TABELA 2 - MUDANÇAS NOS PADRÕES DA QUALIDADE DO AR PROPOSTOS PELA REVISÃO DA RESOLUÇÃO 03/1990.	34
TABELA 3 - LIMITES DE EMISSÃO PROCONVE FASE P7 UTILIZANDO O CICLO ETC	37
TABELA 4 - POLUENTES ANALISADOS PELO FTIR, PRECISÃO E LIMITES DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO.	57
TABELA 5 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS: BIODIESEL, DIESEL B8 E DIESEL PADRÃO B0.....	62
TABELA 6 - EMISSÕES MÉDIAS (MG/KWH) PARA HIDROCARBONETOS.	66
TABELA 7 - EMISSÕES MÉDIAS (MG/KWH) PARA OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.	74
TABELA 8 - EMISSÕES MÉDIAS (MG/KWH) PARA A AMÔNIA E ÓXIDO NITROSO.....	78
TABELA 9 - EMISSÕES MÉDIAS (MG/KWH) PARA OS ÓXIDOS DE CARBONO E COMPOSTOS DE ENXOFRE.	81

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AHC – Hidrocarbonetos Aromáticos (*Aromatic Hydrocarbons*);

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

Arla 32 - Agente de Redutor Líquido Automotivo (solução de ureia e água);

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno;

CAA - Política Nacional do Ar Limpo;

CEIB - Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel;

CETESB - Companhia de tecnologia de Saneamento Ambiental;

CO - Monóxido de carbono;

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente;

COV - Composto Orgânico Volátil;

DPF - Filtro de Partículas de Diesel;

EGR - Sistema de Recirculação dos Gases de Escape (*Exhaust Gas Recirculation*);

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*);

ESC - Ciclo Europeu em Regime Constante;

ETC - Ciclo Europeu em Regime Transiente;

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*);

GEE - Gás do Efeito Estufa;

HC - Hidrocarboneto;

HDT - Hidrotratamento;

HPA - Hidrocarboneto Policíclico Aromático;

IAP - Instituto Ambiental do Paraná;

IARC - Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer;

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*);

LACAUT - Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos;

LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento;

LEME - Laboratório de Emissões Veiculares;

MP₁₀ - Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm;

MP_{2,5} - Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm;

MP - Material Particulado;

NMHC - Hidrocarbonetos não metano (*Non-methane hydrocarbons*);

OMS - Organização Mundial da Saúde;

PBT - Peso Bruto Total;

PMI - Ponto Morto Inferior;

PMS - Ponto Morto Superior;

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel;

PROCONVE - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores;

PRONAR - Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar;

PTS - Partículas Totais em Suspensão;

S10 - Diesel com 10 ppm de enxofre;

S50 - Diesel com 50 ppm de enxofre;

SCR - Redução Catalítica Seletiva (*Non-methane hydrocarbons*);

SESAM i60 FT – Sistema para Amostragem e Medição da Emissão (*System for Emission Sampling And Measurement*).

LISTA DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS

Ar - Argônio;
As - Arsênio;
Cd - Cádmio;
CFC - Clorofluorcarbonetos;
 CH_3OH - Metanol;
 CH_4 - Metano;
 C_2H_2 - Acetileno;
 C_2H_4 - Eteno;
 C_2H_6 - Etano;
 C_3H_6 - Propileno;
 C_3H_8 - Propano;
 C_4H_6 - 1,3 Butadieno;
 C_6H_6 - Benzeno;
CO - Monóxido de Carbono;
 CO_2 - Dióxido de Carbono;
He - Hélio;
HCHO - Formaldeído;
HCN - Cianeto de Hidrogênio;
 H_2O - Água;
 H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico;
 HNO_3 - Ácido Nítrico;
 N_2 - Nitrogênio Diatômico;
 NC_8 - n-Octano;
 NH_3 - Amônia;
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - Ureia;
 NH_4NO_3 - Nitrato de Amônio;
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Sulfato de Amônio;
 NH_4HSO_4 - Sulfato Ácido de Amônio;
Ni- Níquel;
NO - Monóxido de Nitrogênio;
 NO_2 - Dióxido de Nitrogênio;

NO_x - Óxidos de Nitrogênio;

N_2O - Óxido Nitroso;

O_2 - Oxigênio Diatômico;

O_3 - Ozônio;

OH - Hidroxila;

SO_x - Óxido de Enxofre;

SO_2 - Dióxido de Enxofre;

SO_3 - Trióxido de enxofre;

Pb - Chumbo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 QUALIDADE DO AR	18
2.1.1 Poluente Atmosféricos	20
2.1.1.1 Material Particulado (MP)	20
2.1.1.2 Compostos Orgânicos	22
2.1.1.3 Hidrocarbonetos (HC)	23
2.1.1.4 Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24
2.1.1.5 Monóxido de Carbono (CO)	25
2.1.1.6 Dióxido de Carbono (CO ₂)	25
2.1.1.7 Ozônio (O ₃)	26
2.1.1.8 Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	27
2.1.1.9 Amônia (NH ₃)	29
2.1.1.10 Aldeídos (RCHO)	30
2.1.2 Legislação	30
2.1.2.1 PROCONVE	35
2.2 COMBUSTÍVEIS	37
2.2.1 Diesel	37
2.2.1 Biodiesel	38
2.3 MOTORES	40
2.3.1 Histórico do motor Diesel	40
2.3.2 Motores Diesel e Otto e suas características	41
2.3.3 Estrutura e Funcionamento do Motor Diesel	42
2.3.4 Sistema de alimentação do Motor Diesel	45
2.3.5 Emissões de um motor Diesel	46
2.3.6 Sistemas de pós-tratamento	48
3. METODOLOGIA	51
3.1 ENSAIOS DE EMISSÃO	51
3.1.1. Motor	51
3.1.2 Dinamômetro	52
3.1.3 Ciclo Transiente (ETC)	52
3.1.4 Combustíveis	53
3.1.5. Validação dos Ensaios	53
3.1.6 Analisador FTIR	54
3.1.7 Procedimento	58
3.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA	59
4.RESULTADOS	62
4.1 COMBUSTÍVEIS	62
4.2 EMISSÃO	65

4.2.1 Hidrocarbonetos	66
4.2.2 Compostos Nitrogenados	73
4.2.2.1 Óxidos de Nitrogênio (NO, NO ₂ , NO _x)	73
4.2.2.2 Amônia (NH ₃) e Óxido Nitroso (N ₂ O)	77
4.2.3 Óxidos de Carbono e Compostos Sulfurados	81
5. CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS	90
APÊNDICE 1 – ANOVA PARA OS HIDROCARBONETOS	100
APÊNDICE 2 – ANOVA PARA OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO	101
APÊNDICE 3 – ANOVA PARA AMÔNIA E ÓXIDO NITROSO	102
APÊNDICE 4 – ANOVA PARA OS ÓXIDOS DE CARBONO E COMPOSTOS SULFURADOS	103

1. INTRODUÇÃO

O lema do governo de Washington Luís, “Governar é abrir estradas”, tornou-se realidade no final da década de 1920, ainda na república velha, com a inauguração da primeira rodovia asfaltada do Brasil. Mais tarde, no governo de Juscelino Kubitschek, com a chegada da indústria automobilística, houve a necessidade de uma maior integração territorial em todo o território brasileiro. Portanto, é desde meados da década de 1950, que vem acontecendo no país um esforço na ampliação em infraestrutura rodoviária, tornando o sistema de transporte de cargas brasileiro majoritariamente realizado por rodovias. Além disso, incentiva-se a compra de veículos de uso particular ao invés de se investir em transporte público de qualidade.

Então, embora o país apresente potencial para outros modais de transporte, como o aquaviário, visto que possui inúmeros rios de planície, são poucas as soluções propostas referentes a transportes alternativos mais eficientes e com níveis de poluição mais baixos ou nulos. Deste modo, o Brasil está entre os quatro países da América Latina com o maior número de veículos por habitante (D’AGOSTO *et al.*, 2014), tornando o uso de veículos automotores uma fonte de destaque quanto a poluição atmosférica nas grandes cidades.

A queima de combustíveis fósseis gera uma série de substâncias, como monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos, aldeídos, óxidos de nitrogênio, material particulado entre outras, capazes de prejudicar a qualidade do ar e conseqüentemente os recursos naturais, a vida animal e vegetal e a saúde humana. As características e a quantidade de gases emitidos pelos veículos, dependem de fatores como o tipo de motor, as condições às quais ele está sendo submetido, as alternativas tecnológicas acopladas a ele, e, principalmente, o combustível utilizado para o seu funcionamento.

O comércio de combustíveis, disponível atualmente, alimenta a economia de vários países do mundo, tanto os combustíveis de origem fóssil, como a gasolina e o diesel, quanto os de origem animal e vegetal, os biocombustíveis. No Brasil, o uso do biodiesel é incentivado por reduzir as

emissões de alguns compostos poluentes e por questões sociais ligadas à sua produção.

Embora seja uma alternativa para reduzir a dependência de combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel ainda é muito controverso devido à falta de concordância das pesquisas sobre seus reais impactos sociais e ambientais.

Essas controvérsias se dão pela projeção de a produção do biodiesel, com o tempo, passe a demandar uma área maior de terra agricultável. Isto levaria a uma expansão das fronteiras agrícolas, ao cultivo de monoculturas que sabidamente acarretam a “exaustão” dos nutrientes do solo, a maiores conflitos territoriais, entre outros problemas ambientais e sociais, uma vez que ao invés de serem destinadas a produção de alimentos, as terras seriam destinadas ao plantio da matéria prima do combustível, como por exemplo a soja. Como consequência também, pode-se aumentar os preços dos alimentos, além de gerar concorrência entre as indústrias de alimento e de energia por terras para o plantio, ameaçando a base de sustento de pequenos produtores.

Buscando equilibrar as questões econômicas, sociais e ambientais, é necessário um amplo conhecimento sobre os possíveis impactos da inserção de novos combustíveis a matriz energética nacional. Este trabalho, busca analisar as emissões provenientes do uso de diferentes combustíveis, incluindo misturas de diesel e biodiesel, procurando também, contribuir com a discussão acerca dos seus benefícios e desvantagens sob a qualidade do ar. Além de averiguar a eficiência das tecnologias que vêm sendo empregadas aos motores Diesel, de maneira a submeter o motor de teste a condições reais de funcionamento.

Esta análise é possível a partir da quantificação da concentração dos poluentes emitidos pelo motor estudado, comparando-as com as toleradas pela legislação ambiental nacional e com as especificações feitas pelo seu fabricante - Cummins.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o impacto da variação de combustível nas emissões gasosas de um motor Diesel, EURO V, utilizando dinamômetro de bancada no modo transiente.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Quantificar a concentração dos gases, legislados – monóxido de carbono, hidrocarbonetos não metano e óxidos de nitrogênio – e não legislados – metano, óxidos de enxofre, dióxido de carbono, óxido nitroso, amônia, formaldeído – emitidos na combustão do motor Cummins com potência de 330 cv e 1450 Nm de torque a 1300 rpm, em bancada sob modo transiente, variando o combustível entre biodiesel puro (B100), diesel padrão (B0), e as proporções de 8% (B8), 15% (B15), 50% (B50) e 75% (B75) de biodiesel adicionadas ao diesel S10 (combustível com teor de enxofre menor que 10 ppm).
2. Analisar as propriedades químicas dos combustíveis usados, relacionando-as com a emissão de poluentes encontrada.
3. Avaliar a diferença entre as médias das concentrações de cada poluente, usando a ferramenta estatística ANOVA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUALIDADE DO AR

A composição atmosférica atual é consequência de processos físico-químicos e biológicos iniciados há milhões de anos. Uma das hipóteses aceita sobre a origem e evolução da atmosfera terrestre afirma que em uma primeira fase sua composição consistia basicamente em gás carbônico e vapor d'água. Através de processos evolutivos, após o resfriamento da Terra e o surgimento dos oceanos, originou-se a primeira planta capaz de formar oxigênio livre pelo processo de fotossíntese. A partir disso, a concentração de oxigênio aumentou e outros compostos foram gerados até os níveis atuais. Deste modo, os principais constituintes gasosos na atmosfera atualmente são: Nitrogênio (N_2) e Oxigênio (O_2) em maiores quantidades, seguidos de Argônio (Ar) e Gás Carbônico (CO_2), além de Hidrogênio (H_2), Metano (CH_4), Ozônio (O_3), Hélio (He), entre outros em porcentagens muito menores. Além dos gases e vapor d'água, o material particulado – tanto orgânico (como o pólen), quanto inorgânico – também constitui o ar atmosférico (BRAGA, 2005).

Poluentes atmosféricos são substâncias gasosas, sólidas ou líquidas presentes ou lançadas na atmosfera, com potencial de causar poluição (PARANÁ, 2009), ou seja, é qualquer matéria ou energia que exceda os limites da legislação e que possua concentração ou característica capaz de tornar o ar nocivo à saúde, prejudicial à flora, à fauna, à segurança e ao bem-estar público (BRASIL, 1990). Assim sendo, mesmo que certa atividade altere a composição atmosférica de determinada região, ela pode não ser considerada uma fonte poluidora, se, por exemplo, a concentração emitida estiver dentro dos limites estabelecidos na legislação e se ela não causar os efeitos nocivos já citados. Esse fato, fornece ao conceito de poluição um caráter dinâmico, posto que os limites instituídos por lei não são definitivos e podem se tornar mais rigorosos ao longo do tempo, conforme o conhecimento sobre os compostos e seus impactos avança e as novas necessidades surgem (PARANÁ, 2009). Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como primários ou secundários. Os poluentes primários são lançados diretamente da

fonte emissora para o ambiente. Na baixa atmosfera, esses compostos podem sofrer transformações e reagir com substâncias presentes no ar, dando origem aos poluentes secundários. Como essas reações demandam certo tempo e energia, é natural que os poluentes secundários sejam encontrados mais distantes da fonte de emissão do que os primários, pois são dissipados à medida que as massas de ar se deslocam (BRASIL, 2017a; SILVA, 2006)

Quanto à origem dos poluentes, eles podem resultar de atividades antropogênicas – como poluentes emitidos por veículos e processos industriais – ou provenientes de fenômenos naturais – como no processo de degradação de matéria orgânica e em vulcões. Já a fonte de emissão dos poluentes pode ser classificada como móvel ou fixa. Fontes fixas são definidas como emissões lançadas de um ponto específico e fixo, como indústrias. As fontes móveis englobam veículos automotores, aviões e embarcações marítimas (BRASIL, 2017a).

A qualidade do ar é entendida, então, como consequência da associação de fatores como a intensidade das emissões dos poluentes, e de características topográficas e meteorológicas da região, as quais determinam a capacidade de transporte dos compostos (BRASIL, 2017b). A existência de padrões de qualidade do ar torna-se imprescindível, pois definem até que nível de concentração a presença de certa substância no ar é legalmente tolerada.

Na Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foram estabelecidos os padrões nacionais de qualidade do ar, sendo eles de dois tipos: primário (define o nível máximo de um componente que se ultrapassado poderá afetar a saúde da população) e secundário (define as concentrações abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso para o bem-estar da população, dano à fauna e flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral). Os parâmetros definidos por esta Resolução são: Partículas Totais em Suspensão, Fumaça, Partículas Inaláveis (MP₁₀, cujo diâmetro aerodinâmico é menor ou igual a 10 µm), Dióxido de Enxofre (SO₂), Monóxido de Carbono (CO), Ozônio (O₃) e Dióxido de Nitrogênio (NO₂) (BRASIL, 1990). Esses parâmetros são indicadores de qualidade do ar consagrados universalmente, devido a maior ocorrência de efeitos adversos causados por eles nos seres humanos e no meio ambiente (SÃO PAULO, 2017).

Existem, portanto, diversos compostos que no Brasil não são legislados, e que não há previsão de serem, e que também são extremamente prejudiciais – como o benzeno (C_6H_6), formaldeído (H_2CO), entre outros – classificados como compostos potencialmente cancerígenos, tóxicos e altamente reativos na atmosfera. Como não são monitorados separadamente, acabam facilmente afetando a qualidade do ar e por conseguinte a saúde das pessoas (GUIMARÃES, 2016).

Estudos epidemiológicos têm demonstrado correlações entre a exposição aos poluentes atmosféricos e problemas respiratórios e cardiovasculares na saúde humana, mesmo quando as concentrações desses compostos não ultrapassam os padrões da legislação vigente. Além disso, a qualidade dos materiais (corrosão), do solo e das águas pode ser afetada pela poluição atmosférica (BRASIL, 2017b). Os efeitos na saúde das pessoas devido à exposição a poluentes atmosféricos dependem das suas concentrações e do tempo de exposição, podendo desencadear uma resposta fisiológica que varia de um simples desconforto ao aparecimento de doenças que por vezes podem conduzir à morte (DAPPER, 2016). Este fato pode gerar o aumento do número de atendimentos, internações hospitalares e uso de medicamentos, acarretando em maiores gastos do Estado em saúde que poderiam ser evitados caso a qualidade do ar nas cidades fosse melhor monitorada (BRASIL, 2017b).

2.1.1 Poluentes Atmosféricos

2.1.1.1 Material Particulado (MP)

O material particulado (MP) consiste em uma mistura físico-química de diversos componentes suspensos no ar, compostos por uma fração sólida ou líquida (BRASIL, 2011). Esta é considerada a forma mais visível de poluição na atmosfera, uma vez que sua detecção pode ser feita com pouca instrumentação na maioria das vezes (BRICKUS, 1998).

O termo material particulado total (MPT) refere-se às partículas totais, tanto em fase líquida quanto sólida, que se encontram suspensas no ar. As partículas inaláveis (MPI) são somente as quais são capazes de passar pelas vias aéreas superiores e alcançar os pulmões devido suas dimensões (BRASIL, 2011). À vista disso, o material particulado é classificado de acordo com seu diâmetro, que pode variar de 0,002µm até maiores que 100µm. As partículas consideradas inaláveis são aquelas com diâmetros inferiores a 10 µm, chamadas de particulado grosso, enquanto as partículas finas ou respiráveis, são as que possuem diâmetros inferiores a 2,5 µm (OMS, 2005; USEPA, 2017).

Os tamanhos das partículas também determinam a dinâmica do seu transporte, a sua capacidade de remoção do ambiente e o seu destino. Ou seja, influenciam no tempo em que elas ficarão suspensas no ar, possibilitando seu deslocamento para longas distâncias a partir da sua fonte ou fazendo com que sejam rapidamente depositadas na superfície (BRICKUS, 1998). Essas fontes podem ser naturais, como plantas que produzem o pólen, porém, a maioria das emissões é resultado de atividades antropogênicas, como queima de combustíveis automotivos e processos industriais, as quais geram fuligem, poeira e fumaça. Isso ocorre também, pois essas atividades contribuem para a emissão de gases, os quais podem ser convertidos em material particulado na atmosfera por um processo denominado conversão gás-partícula (GOMES, 2009).

As partículas são capazes de causar impactos tanto à saúde quanto ao meio ambiente, visto que podem sedimentar no solo ou em águas superficiais, provocando sua acidificação e, por consequência, alteração do equilíbrio de nutrientes, a deterioração da vegetação e influenciar na diversidade dos ecossistemas (SILVA, 2006).

Geralmente, a faixa de tamanho das partículas analisadas para determinar seus efeitos na saúde humana é de 0,1µm a 10µm. As partículas maiores que isso não são inaladas, uma vez que são retidas pelo organismo antes de passarem pelas vias respiratórias ou chegarem aos pulmões, enquanto as menores são normalmente exaladas. Outro fator a ser considerado, quanto às previsões das consequências adversas à saúde, é a composição do material particulado inalado, que dependendo de sua origem,

como a combustão de motores veiculares, podem conter substâncias tóxicas como metais pesados e hidrocarbonetos (SILVA, 2006). Estudos mostram que a exposição à altas concentrações de partículas pode levar ao aumento da mortalidade, principalmente para as pessoas mais vulneráveis, como as idosas ou aquelas com problemas cardiovasculares e respiratórios. Entretanto, não são apenas concentrações elevadas que acarretam esses problemas, outros estudos indicaram que até mesmo concentrações baixas de particulados inaladas por crianças têm aumentado o risco de bronquite aguda e outros problemas respiratórios (CARMO; PRADO, 1999).

2.1.1.2 Compostos Orgânicos

Compostos orgânicos são aqueles que contêm carbono e hidrogênio na sua composição. Os compostos orgânicos voláteis (COVs), são por sua vez, os que volatizam à temperatura ambiente (CARMO; PRADO, 1999). Esses poluentes podem reagir fotoquimicamente na atmosfera, com exceção do carbono elementar, monóxido e dióxido de carbono. Logo, eles são classificados por suas propriedades físicas como o valor de pressão de vapor e o seu ponto de ebulição (PARREIRA; CARDEAL, 2005).

Os COVs possuem diversas fontes atmosféricas, incluindo veículos motorizados e processos industriais, além de processos metabólicos de alguns vegetais, principalmente árvores (DERWENT, 1995). Em ambientes internos, são comumente encontrados no ar durante o processo de pintura, devido a sua presença em solventes orgânicos, utilizados para dissolver tintas, resinas e produtos de polimentos (COSTA, 2002).

Os compostos orgânicos voláteis são conhecidos por serem prejudiciais para a saúde humana e ao meio ambiente. O nível de impacto sobre a qualidade do ar dessas substâncias está relacionado a fatores como a sua diluição no ar e grau de toxidez devido sua composição (BRICKUS, 1998). Dentre os efeitos desses compostos ao meio ambiente destacam-se a formação de material particulado (aerossóis orgânicos secundários), contribuição no efeito estufa, degradação do ozônio (O₃) estratosférico, e a formação do mesmo na troposfera, uma vez que na atmosfera dos centros

urbanos, os COVs, na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e radiação solar, atuam na formação de oxidantes fotoquímicos (EPA, 2017b).

Quando exposta a esses compostos, a população está sujeita a reações no sistema nervoso central, cujos sintomas variam desde sonolência, tontura, fadiga, até morte prematura. Alguns desses compostos, como o benzeno, tolueno e xilenos têm grande potencial tóxico e são propensos a causar câncer. Isso porque, não são legislados no Brasil, e podem também interagir com outros fazendo com que os efeitos à saúde sejam agravados, em um processo denominado sinergia (COSTA, 2002; CARMO, 1999).

2.1.1.3 Hidrocarbonetos (HC)

Os hidrocarbonetos (HC) são um grupo de compostos orgânicos que contêm em sua composição somente átomos de carbono e hidrogênio em variadas proporções, sendo alguns deles carcinogênicos, como o benzeno (FILHO, 2017). A nível de legislação, podem ser classificados como hidrocarbonetos não metano (NMHC) e metano (CH₄), sendo que o primeiro abrange tanto as substâncias orgânicas presentes in natura nos combustíveis, quanto os subprodutos orgânicos gerados em sua combustão, exceto o metano que é o mais simples dos hidrocarbonetos, e um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Essas substâncias são precursoras da formação de ozônio (O₃) no nível troposférico (BRASIL, 2011).

Os hidrocarbonetos podem ser classificados em grupos de acordo com sua estrutura e composição molecular. Um desses conjuntos contempla os hidrocarbonetos aromáticos, que são aqueles que possuem cadeia benzênica na sua estrutura, e que apresentam biodegradação lenta, persistindo por longos períodos no ambiente, além de serem altamente tóxicos. Os hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos são denominados Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA); esse tipo de poluente é o principal resultado da combustão incompleta da matéria orgânica, situação provocada pela escassez de oxigênio na queima de material fóssil, portanto as fontes mais significativas desses compostos são as emissões veiculares de motores movidos à diesel e indústrias (KOLESNIKOVAS, 2017).

Devido às diversas possibilidades quanto a quantidade de anéis benzênicos e da maneira dos mesmos se disporem, há inúmeros HPAs conhecidos, porém apenas parte desses são considerados de importância industrial, ambiental e toxicológica, como por exemplo, o acenaftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, naftaleno e o pireno (POTIN,2004).

Os HPAs podem contaminar o organismo humano por várias vias, quando os compostos são inalados, através de ingestão oral ou até mesmo contato epitelial. Por serem lipossolúveis, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são capazes de ser absorvidos no organismo rapidamente, se acumulando então no tecido adiposo (NETTO *et al.*, 2000). Essas propriedades conferem a esses elementos caráter carcinogênico e mutagênico, podendo levar à câncer no pulmão, intestino, fígado e pâncreas (CHAKRADEO *et al.*, 1993).

2.1.1.4 Dióxido de Enxofre (SO₂)

O dióxido de enxofre é um dos gases resultantes da combustão de elementos fósseis que contêm enxofre na sua composição. Pode ser emitido para a atmosfera por diversas fontes, antropogênicas ou naturais, entre elas a queima de combustíveis em automóveis, atividades industriais e vulcões. Ele possui cheiro característico em altas concentrações e é incolor (BRASIL, 2017c).

Na atmosfera, pode reagir com outros compostos formando material particulado ácido, e por ser solúvel em água é capaz de se incorporar nas gotículas que formam as nuvens, oxidar e formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). Essa transformação depende de fatores que influenciam a adsorção do gás nas partículas, como o tempo de permanência do SO₂ no ar, o nível de luz solar, a temperatura e umidade atmosférica (FORNARO, 2017).

Além disso, devido à essa característica de solubilidade, o SO₂ é altamente nocivo às mucosas do sistema respiratório e aos olhos. Nessas áreas o gás é dissolvido pela umidade do muco, formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) e sulfuroso (H₂SO₃) (CARMO; PRADO, 1999). Portanto, a maior parte

do SO₂ inalado por uma pessoa em repouso é absorvido logo nas vias aéreas superiores, porém, se a pessoa estiver realizando alguma atividade física, que a leve a aumentar a inalação desse gás, ele é capaz de chegar até os pulmões, onde é absorvido prejudicando suas funções (BRAGA *et al.*, 2011). No meio ambiente, o SO₂ é capaz de causar danos a materiais e edifícios, por ser um agente corrosivo muito poderoso (CARMO; PRADO, 1999).

2.1.1.5 Monóxido de Carbono (CO)

O Monóxido de Carbono (CO) é um gás incolor e inodoro, formado pela queima incompleta, ou seja, em condições de carência de oxigênio, de materiais que contenham carbono, principalmente de combustíveis fósseis. A maior parte das emissões em áreas urbanas é decorrente dos veículos automotores. É um composto bastante estável e tem um tempo de residência médio de um a dois meses (SILVA *et al.*, 2006).

Embora o CO não seja um gás irritante, ele é considerado um asfixiante químico perigoso, uma vez que pode matar em poucos minutos, pois reduz o aporte de oxigênio (O₂) aos vários órgãos do corpo humano, como o coração e cérebro. Isso porque, esse gás possui afinidade muito mais forte com a hemoglobina, contida nos glóbulos vermelhos do sangue, cuja responsabilidade é o transporte de oxigênio para os órgãos, do que o oxigênio, gerando uma competição entre o CO e o O₂ pela hemoglobina (LACERDA *et al.*, 2005).

Em níveis baixos, a inalação de CO pode produzir sintomas não específicos, parecidos com gripe, como fadiga, dor de cabeça e náuseas (BRICKUS, 1998). Além disso, pode levar a redução da capacidade de aprendizagem ou de realizar tarefas, devido à diminuição da agilidade manual. Já em concentrações elevadas, pode provocar danos ao sistema nervoso central e ao sistema circulatório, podendo levar à morte (SILVA *et al.*, 2006).

2.1.1.6 Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO_2) considerado poluente é geralmente produto da oxidação completa do carbono (C) presente em combustíveis durante a sua queima, ou seja, é formado quando há oxigênio (O_2) suficiente disponível para a combustão do material. Ele é considerado um significativo gás de efeito estufa (BRASIL, 2006).

O CO_2 é um gás incolor e inodoro, o que dificulta sua detecção, é não inflamável e considerado de baixa toxicidade. Sua concentração média na atmosfera é cerca de 340 ppm, mas os níveis podem variar muito dependendo da região. Ainda assim, esses valores médios de concentração estão bem abaixo dos quais são observados os primeiros efeitos adversos à saúde humana, que corresponde a 7.000 ppm. Apenas para exposições acima de 50.000 ppm ou para longos períodos de sujeição a esse poluente, na ordem de dias, é que foram observadas alterações no sistema nervoso central, como dores de cabeça, tonturas, ou danos cardiovasculares (CARMO; PRADO, 1999).

2.1.1.7 Ozônio (O_3)

O ozônio (O_3) é um poluente secundário, ou seja, é formado a partir de outros poluentes atmosféricos ao invés de ser emitido diretamente por uma fonte. Apesar do ozônio presente na troposfera e na estratosfera apresentar a mesma estrutura química, na estratosfera ele é encontrado naturalmente e desempenha uma função benéfica. Nesta região, o O_3 absorve a radiação solar, impedindo que grande parte dos raios ultravioletas chegue à superfície terrestre, e assim possibilitando a existência de vida na Terra. Já na troposfera ele é altamente oxidante, e formado por processos envolvendo óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), oriundos principalmente da queima e volatilização de combustíveis fósseis, por reações fotoquímicas, ou seja, que ocorrem na presença de luz solar (BRASIL, 2017c).

Em ambientes urbanos o ozônio apresenta um ciclo diário característico. As concentrações de O_3 atingem o pico a partir do início da tarde, uma vez que a radiação solar é maior neste instante e a emissão dos poluentes envolvidos na reação é maior no início da manhã, período onde o

fluxo de automóveis é intenso. No final da tarde, o ozônio é consumido pela oxidação do NO emitido durante esse intervalo, provocando um decréscimo acentuado dos seus níveis no período da noite (SILVA *et al.*, 2006).

Quanto aos efeitos à saúde humana, o O₃ pode causar lesões nos pulmões, agravamento dos sintomas de asma, aumento da propensão às doenças respiratórias, e para longo tempo de exposição pode ocasionar redução na expectativa de vida (RIBEIRO *et al.*, 2006).

2.1.1.8 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Óxidos de nitrogênio (NO_x) referem-se a um grupo de gases os quais contêm diferentes quantidades de oxigênio e nitrogênio. Os NO_x são formados a partir de reações de oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂) presentes na atmosfera quando submetidos a condições de elevadas temperaturas e pressão, sendo resultado, principalmente, de processos de combustão como os associados aos combustíveis de automóveis e à queima de carvão (BRASIL, 2011).

A exaustão dessa combustão contém óxido de nitrogênio (NO), que é um gás tóxico, inodoro e incolor. Na atmosfera, ele reage rapidamente com o oxigênio ou com outros oxidantes, fazendo com que o NO permaneça pouco tempo no ar antes de reagir. Como produto dessas reações forma-se o dióxido de nitrogênio (NO₂), um gás considerado também reativo e tóxico, que apresenta odor marcante e coloração marrom. Quando se têm as condições necessárias, o NO₂ pode ser observado sobre as grandes cidades na forma de uma névoa amarelada no ar, já que absorve a luz solar (CARMO; PRADO, 1999; SILVA *et al.*, 2006).

A formação de NO_x na combustão pode ser dada por diversos processos, os principais são o mecanismo térmico, imediato, via N₂O e o processo via combustível que depende do nível de nitrogênio que o combustível contém.

A principal formação do NO é pelo mecanismo térmico ou de Zeldovich (que foi o primeiro autor a estudar e reconhecer as reações que fundamentam este método) que é dado a partir da oxidação do nitrogênio do ar (N₂) em altas temperaturas (MARTINS, 1998).

Como esse processo depende de temperaturas elevadas, as reações acontecem na região de gases quentes do motor, gerada pela combustão, e embora sua taxa de formação seja lenta em relação ao processo de combustão, ela aumenta exponencialmente com a temperatura dos gases após a combustão (HAYHURT; VINCE, 1980).

Esta é a fonte dominante de NO para altas temperaturas e tempos de residência relativamente longos. (RAINE *et al* 1995). Logo, a dependência de altas temperaturas para a ocorrência desse processo sugere, como estratégia para controlar a formação de NO_x, sistemas de queima com temperaturas mais baixa (SQUAIELLA, 2010).

Outro mecanismo importante para a formação de NO é o processo imediato, onde o NO é formado muito mais rapidamente do que no térmico. Esse evento de formação é influenciado pela quantidade de combustível no processo. Isto porque, esta reação é iniciada por ataques de radicais hidrocarbonetos em N₂, formando espécies de cianetos, principalmente HCN, os quais são compostos intermediários que potencializam a formação de NO_x (MARTINS, 1998).

Há também formação de NO_x via N₂O, formado pela recombinação de átomos de O com nitrogênio molecular. Após sua formação o N₂O pode ser oxidado para a formação de NO, sob condições pobres de combustível, ou reduzido a N₂, para condições ricas. Portanto, este mecanismo torna-se importante sob condições de excesso de ar e pobre em combustível e ambiente de altas pressões (MARTINS, 1998).

Por último, há a trajetória que forma NO_x através do combustível, a qual envolve a formação de produtos intermediários contendo nitrogênio, tais como: HCN, NH₃, NH ou CN que reagem com o excesso de O₂ na câmara de combustão, e formam o NO_x (FERNANDO *et al.*, 2006).

Um outro composto do grupo NO_x é o óxido nitroso (N₂O), classificado como um dos principais gases que levam ao efeito estufa, cuja consequência é o aumento da temperatura média da Terra, levando ao aumento também do nível das águas do mar, alteração dos ecossistemas, entre outros danos ao planeta (SIGNOR *et al.*, 2014).

Os NO_x também podem reagir com a umidade do ar, formando ácido nítrico e outros ácidos, que podem cair sobre o solo por deposição seca,

chuva, neve ou nevoeiro, modificando o pH do próprio solo e das águas superficiais ou, se transportados pelo ar, podem danificar monumentos e edifícios. Quanto à saúde humana, são agentes irritantes, que causam danos ao sistema respiratório, como enfisema e bronquite, além de agravar até mesmo doenças cardiovasculares (SILVA *et al*, 2006).

2.1.1.9 Amônia (NH_3)

A amônia (NH_3) é um gás incolor à temperatura ambiente, com densidade menor que a do ar, possui odor forte característico e sufocante que facilita sua detecção, é tóxico, corrosivo e muito solúvel em água (CARMO,1999; PEIXOTO,2017).

É utilizado como gás refrigerante por ser facilmente condensado em um líquido mediante condições de pressão e temperatura, sendo substituto dos compostos orgânicos clorofluorcarbonos (CFCs) nesta atividade, devido à seu menor potencial de destruição do ozônio estratosférico. Também possui outras aplicações como o uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes e agente neutralizador na indústria petroquímica (PEIXOTO, 2017; FELIX, 2003).

Na atmosfera, a amônia pode ser removida por processos como deposições seca e úmida, e por processos químicos que envolvem sua oxidação e a formação de NO_x ou reações com elementos ácidos, gerando outros compostos secundários (FELIX; CARDOSO, 2003).

A NH_3 pode ser oriunda de processos naturais biológicos que ocorrem nas águas e no solo, ou geradas por atividades antropogênicas, tais como processos industriais químicos que utilizam como base compostos nitrogenados, além das que potencializam a emissão de nitrogênio reativo na atmosfera, como a queima de combustíveis fósseis (BRAGA, 2005; FELIX, 2003).

Quanto aos efeitos no ecossistema, a amônia pode causar desde a eutrofização das águas, devido ao excesso de nutrientes que proporciona a este meio, até a redução da visibilidade atmosférica (PERRINO, 2015).

2.1.1.10 Aldeídos (RCHO)

Os aldeídos (RCHO) são compostos químicos que contêm o carbono da extremidade da cadeia realizando dupla ligação com um oxigênio (carbonila) e uma ligação com um hidrogênio. São formados a partir de reações fotoquímicas envolvendo hidrocarbonetos ou pela oxidação parcial dos álcoois, principalmente no processo de combustão em veículos movidos a etanol. Os aldeídos provenientes da queima de combustíveis são o formaldeído e o acetaldeído (BRASIL, 2017c). O formaldeído é um gás incolor em temperatura ambiente, e é muito solúvel em água e altamente reativo e tóxico (CARMO; PRADO, 1999).

Na atmosfera, os aldeídos podem reagir quimicamente com outros compostos que são aptos a formar o gás ozônio troposférico, entre outros gases oxidantes (ABRANTES *et al.*, 2005).

Seus principais efeitos à saúde humana são a irritação das mucosas e vias aéreas superiores, dores de cabeça e desconforto. Também podem desencadear problemas de asma e, em casos extremos, levar ao desenvolvimento de câncer. Além disso, podem causar prejuízos à flora e fauna, principalmente hortaliças e organismos unicelulares, os quais são sensíveis à compostos como o formaldeído (CARMO; PRADO, 1999).

2.1.2 LEGISLAÇÃO

Para o controle dos poluentes atmosféricos são estabelecidos padrões de qualidade do ar criados por agências ambientais com embasamento científico, considerando o potencial dos poluentes de causar danos à saúde e degradação do meio ambiente. A legislação ambiental, referente aos padrões de qualidade do ar, difere de país para país, porém, à medida que se aumenta a produção industrial de determinada região, principalmente das que se encontram em desenvolvimento econômico, consequentemente aumenta-se também a emissão de compostos danosos na atmosfera. Esse fato, sugere a necessidade de as nações estabelecerem uma linha comum quanto ao

controle da poluição, assim como, o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a redução dos poluentes lançados no meio ambiente (GONÇALVES, 2004).

Nos Estados Unidos da América (EUA), com a criação da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) em 1970, foi atribuída à mesma a responsabilidade quanto à definição e à gestão dos padrões de qualidade do ar a nível nacional. Com a Política Nacional do Ar Limpo (CAA) criada pela EPA, foram aprovados os padrões nacionais de qualidade do ar no país, que atualmente são: monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio (NO₂) e de enxofre (SO₂), ozônio (O₃) e material particulado (MP₁₀ e MP_{2,5}). O controle da qualidade do ar nos EUA é dado por áreas que podem ser classificadas como: áreas de não atendimento – aquelas que não atendem aos padrões de qualidade do ar para um ou mais poluentes; áreas de atendimento – aquelas que atendem aos padrões de qualidade do ar; e as inclassificáveis – as quais não podem ser classificadas por algum motivo. Dependendo da situação da qualidade do ar local, é responsabilidade dos Estados estabelecerem medidas específicas, e se necessário mais rigorosas, de controle das emissões de poluentes (EPA, 2017a).

Já na União Europeia (EU), os padrões de qualidade do ar são separados por valores-limite, os quais devem ser atendidos obrigatoriamente assim que entram em vigor, e os valores-alvo, sobre os quais há menos exigências, que podem ser atendidos na medida do possível até uma data estipulada. Segundo o art. 2º da Diretiva 2008/50/CE, ambos, valores-limite e valores-alvo, definem a concentração limite para um dado poluente, buscando reduzir os efeitos prejudiciais sobre a saúde humana e o meio ambiente. Atualmente, os padrões de valores-limites foram definidos para material particulado (MP₁₀ e MP_{2,5}), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb) e benzeno (C₆H₆). Os valores-alvos, para o material particulado MP_{2,5}, ozônio (O₃) arsênio (As), cádmio (Cd), níquel (Ni) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). O sistema de gestão da qualidade do ar da EU busca respeitar as diferentes realidades nos aspectos sociais, econômicos e culturais de cada Estado membro da mesma, sendo flexível quanto ao cumprimento das leis atinentes à qualidade do ar.

No Brasil, compete ao CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente- a definição e revisão dos padrões de qualidade do ar. Esse procedimento pode ser proposto por qualquer um de seus conselheiros, com a proposta, então, encaminhada à Câmara Técnica de Qualidade Ambiental e Gestão de Resíduos (CTQAGR), que designa um Grupo de Trabalho (GT), o qual é irrestrito quanto à sua composição, responsável por levantar informação técnica para auxiliar na avaliação da proposta normativa. Os resultados dos trabalhos do GT são apresentados à Câmara Técnica, que analisa sua constitucionalidade chegando a uma proposta de norma, a qual é encaminhada ao Plenário do CONAMA para deliberação (SANTANA, 2012).

As atualizações na regulamentação da qualidade do ar, por meio de Resoluções do CONAMA, deveriam ser facilitadas devido a importância dessa ferramenta para que os parâmetros qualitativos e quantitativos referentes aos poluentes atmosféricos tornassem-se cada vez mais rigorosos, incentivando assim a criação de novas tecnologias que permitissem a diminuição das emissões. Porém, observa-se que isso não ocorre, pois, as revisões das Resoluções ambientais dependem de questões burocráticas e demandam bastante tempo (JUNIOR, 2007).

Além de estabelecer os limites nacionais de concentração para Partículas Totais em Suspensão (PTS), Fumaça, Partículas Inaláveis (MP10), Dióxido de Nitrogênio (NO₂), Dióxido de Enxofre (SO₂), Monóxido de Carbono (CO) e Ozônio (O₃), mostrados na Tabela 1, a Resolução nº 3 do CONAMA de 1990 define também as especificações quanto aos métodos de amostragem e análise dos poluentes, atribuindo ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) ou ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) seu detalhamento por meio de instruções normativas (SANTANA, 2012).

Tabela 1 – Padrões da Qualidade do ar no Brasil

Poluentes	Tempo médio de amostragem	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (violações aceitas por ano)	
		PADRÃO PRIMÁRIO	PADRÃO SECUNDÁRIO
PTS	24h Anual (média)	240 (1) 80	150 (1) 60
FUMAÇA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24h Anual	150 (1) 60	100 (1) 40
PARTÍCULAS INALÁVEIS - MP10	24h Anual	150 (1) 50	150 (1) 50
SO₂	24h Anual	365 (1) 80	100 (1) 40
CO	1h 8h	40.000 – 35 (1) 10.000 – 9 (1)	40.000 – 35 (1) 10.000 – 9 (1)
O₃	1h	160 (1)	160 (1)
NO₂	1h Anual	320 (1) 100	190 100

Fonte – CONAMA Resolução 033/1990

Essa resolução é relativamente antiga e pouco restritiva dada a grande quantidade de poluentes atmosféricos presentes no ar e sua relação com a saúde humana. Devido a isso, ela encontra-se sob revisão desde 2013, tornando seus padrões mais restritivos, sendo este, teoricamente, um grande avanço relacionado a qualidade do ar. Porém, a proposta é que os únicos poluentes incluídos na nova legislação sejam o MP_{2,5} e o Chumbo (Pb). Além disso, as novas restrições seriam adotadas em 4 etapas, três metas intermediárias (MI) e os padrões finais (PF), sendo que a primeira (MI-1) entraria em vigor a partir da sua publicação e as demais (MI-2, MI-3 e PF) seriam adotadas a partir de uma avaliação do CONAMA a cada 5 anos. Isto significa que os valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde seriam atingidos apenas após 15 anos a partir da revisão entrar em vigor (KAWANO, 2018). A revisão proposta para a Resolução nº3 de 1990 do CONAMA está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Mudanças nos padrões da Qualidade do ar propostos pela revisão da Resolução 03/1990.

Poluentes	Tempo médio de amostragem	MI-1 (µg/m³)	MI-2 (µg/m³)	MI-3 (µg/m³)	PF (µg/m³)
PTS	24h	-	-	-	240
	Anual (média)	-	-	-	80
FUMAÇA	24h	120	100	75	50
	Anual	40	35	30	20
MP_{2,5}	24h	60	50	37	25
	Anual	20	17	15	10
MP₁₀	24h	120	100	75	50
	Anual	40	35	30	20
SO₂	24h	125	50	30	20
	Anual	40	30	20	
CO	8h	-	-	-	9 ppm
O₃	8h	140	130	120	100
NO₂	1h	260	240	220	200
	Anual	60	50	45	40
Pb	Anual	-	-	-	0,5

Fonte – MMA, 2018.

A revisão da resolução 03/1990 é baseada no Decreto Estadual nº 59.113 da CETESB em vigor desde 2013 em São Paulo, e, portanto, sua proposta é bastante semelhante a ele, com apenas algumas alterações nas metas intermediárias. Isto porque, o Decreto 59.113/2013 visa à melhoria gradativa da qualidade do ar no território estadual, através da redução das emissões de fontes fixas e móveis, e, assim como a revisão proposta, estabelece que a administração da qualidade do ar deve ser efetuada segundo metas Intermediárias, as quais estabelece valores temporários a serem cumpridos em etapas, seguidas dos padrões finais que visam a preservação da saúde da população em relação aos danos causados pela poluição atmosférica (CETESB, 2018).

O Decreto regulamentador nº 99.247 de 1990 da Política Nacional do Meio Ambiente, assegura que, para a determinação dos padrões de qualidade

do ar, o CONAMA considere, além das consequências na saúde das pessoas, a capacidade dos corpos receptores de recuperarem suas características ambientais (SANTANA, 2012).

Deste modo, esses limites tiveram como base normas (ou recomendações) da Organização Mundial da Saúde (OMS), que levam em conta os níveis compatíveis com a saúde e ao bem-estar humano (JUNIOR, 2007).

A Resolução do CONAMA nº 5 de 1989, que institui o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR), deu início à padronização das emissões oriundas de fontes fixas. O PRONAR segue um modelo internacional, como o do norte-americano, em relação a gestão da qualidade do ar (JUNIOR, 2007). Assim sendo, os padrões são estabelecidos conforme o uso pretendido para cada área, ou seja, para áreas de preservação, lazer e turismo são atribuídas mais restrições, buscando uma condição atmosférica mais próxima possível da qualidade do ar, caso não houvesse intervenção antropogênica (MMA, 2017a).

Somente em 2006, por meio da Resolução nº 3824, o CONAMA, além de ampliar os parâmetros, fixou, para fontes fixas, limites máximos de emissão para cada fonte ou combustível, já que nas resoluções anteriores do PRONAR, admitia-se emissões maiores em locais de condições atmosféricas mais favoráveis (JUNIOR, 2007).

2.1.2.1 PROCONVE

A expansão da frota de veículos nas grandes cidades é a principal causa de contaminação do ar e de poluição sonora nessas regiões, e como consequência disso, observou-se o aumento dos custos socioeconômicos ligados aos danos da poluição veicular à saúde humana (MMA, 2017b).

A fim de reduzir e controlar esse tipo de poluição oriunda de fontes móveis – veículos automotores – o CONAMA instituiu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) por meio da Resolução nº 18 de 1986, a qual fixa prazos, limites máximos de emissão e

estabelece exigências tecnológicas para os veículos, tanto os nacionais quanto os importados (IBAMA, 2011).

Portanto, esse programa tem como objetivo principal a redução dos níveis de emissão de gases e material particulado na atmosfera, proveniente de veículos automotores, buscando promover também o desenvolvimento tecnológico do país referente à engenharia automobilística e às análises de poluição, além de melhorias nas características dos combustíveis líquidos, disponíveis no Brasil (JUNIOR, 2007).

Os limites de emissão de poluentes estabelecidos pelo PROCONVE, são aplicados de acordo com o tipo de veículo automotor, classificados em veículos leves ou pesados, isso porque existem diferenças fundamentais no funcionamento de motores do ciclo Otto (veículos leves) e do ciclo Diesel (veículos pesados). Há ainda subdivisões, como veículos leves de passageiros, veículos leves comerciais, veículos pesados com ciclo Diesel convencional e sistema de pós-tratamento, veículos pesados movidos a gás natural veicular, máquinas rodoviárias agrícolas, ciclomotores e motocicletas (MMA, 2017a).

A partir de 1993, iniciou-se o controle de emissões gasosas pelo escapamento dos veículos, com base na introdução gradativa de fases. Sendo essas, responsáveis por estabelecer os limites de emissões, com seu controle baseado na classificação dos veículos em razão de seu Peso Bruto Total - PBT, denominadas “L” para veículos leves, e “P” para os veículos pesados (BRASIL, 2008)

A fase P1 (estabelecia limites de emissão gasosa) e P2 (limites para material particulado) deram início ao controle de emissão para veículos pesados. Seguidas da fase P3, implantada em 1994, a qual exigia a adoção do turbocompressor e *intercooler* nos motores, sistemas esses, responsáveis pela redução do consumo de combustível e da emissão de NO_x, CO e HC, assim como o aumento de potência nos veículos. Nas fases P4 e P5 buscou-se a redução dos limites estabelecidos na fase anterior (BRASIL, 2017f)

A fase P7 foi instituída em 2012 por meio da Resolução nº 403 do CONAMA de 2008. Seus limites de emissões estão apresentados na Tabela 3, sendo esses, equivalentes aos limites estabelecidos para os veículos pesados de países europeus, em vigor desde 2009 (Fase Euro V na Europa). Para que

os limites de emissão possam ser respeitados, essas fases (P7 e EURO V) exigem, além de modificações nos motores, como sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento (catalisador de redução seletiva - SCR ou pela Recirculação dos Gases de Exaustão - EGR) e de filtro de particulado (DPF), o uso de diesel com teor reduzido de enxofre. (IBAMA, 2011; CNT, 2012).

Tabela 3 - Limites de emissão PROCONVE fase P7 utilizando o ciclo ETC

Poluentes	Limites Fase P7 (g/kW.h)
Monóxido de Carbono CO	4,00
Hidrocarbonetos não Metano NMHC	0,55
Metano CH₄	NE
Óxidos de Nitrogênio NO_x	2,00
Material Particulado	0,03

Nota: NE: não exigível

2.2 COMBUSTÍVEIS

2.2.1 Diesel

O óleo diesel é um combustível líquido obtido através do refino do petróleo, formado principalmente por hidrocarbonetos, e também por átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio em menores concentrações. Quanto às suas propriedades físico-químicas, é um composto de média toxicidade, volátil, límpido, inflamável e que apresenta forte odor (PETROBRAS, 2017).

O diesel é classificado de acordo com o teor de enxofre que o compõe, isso devido a importância desse parâmetro nas emissões de óxidos de enxofre (SO_x) e na vida útil do motor. Quanto mais enxofre presente no óleo diesel, maior a possibilidade do mesmo de produzir poluentes atmosféricos contendo enxofre, e de prejudicar o seu funcionamento (PETROBRAS, 2017). Durante a

combustão, o trióxido de enxofre (SO_3), ao se juntar a água, forma o ácido sulfúrico, que corrói as partes metálicas dos motores e exaustão (SANT'ANNA, 2011).

Por este motivo, a regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP vem incentivando ao longo do tempo a diminuição gradativa do teor de enxofre no óleo diesel usado nacionalmente. A Resolução Nº 45 de 25 de agosto de 2014 da ANP estabelece que o óleo diesel S10, aquele que contém teor máximo de enxofre de 10 partes por milhão, e o óleo diesel S500, o qual contém 500 ppm de enxofre, sejam destinados ao uso rodoviário – veículos automotores – máquinas agrícolas e industriais, enquanto o óleo diesel S1800 (1800 ppm de enxofre) é recomendado apenas para o uso na mineração, em ferrovias e na geração de energia elétrica (PETROBRAS, 2017).

No Brasil, o atual modelo energético apoia o transporte de cargas por meio do transporte rodoviário, em detrimento do ferroviário e fluvial, fazendo com que o destino principal do óleo diesel no país sejam os motores de veículos rodoviários. Portanto, esse combustível é o derivado que impulsiona o refino de petróleo em nosso país, ainda que, o processo de retirada de enxofre desse composto tenha um custo bastante elevado, devido ao fato do óleo diesel proveniente do petróleo explorado nas bacias brasileiras ser considerado de baixa qualidade, por possuir grande quantidade de enxofre (PETROBRAS, 2017; SANT'ANA, 2011).

2.2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, obtido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais. Devido à grande diversidade do Brasil, há diversas espécies vegetais as quais podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, devido seu alto rendimento lipídico, tais como girassol, mamona, amendoim, algodão, entre outras (BRASIL, 2017). Porém a espécie de destaque na produção do biodiesel no

país é a soja, devido sua alta resistência, bom rendimento e abundância no território nacional (MARTINS, 2006).

Esse composto é capaz de substituir parcial ou totalmente o óleo diesel proveniente do petróleo em motores ciclo Diesel, pois possui características físico químicas semelhantes às dele, porém, não iguais, já que a composição do biodiesel consiste principalmente de ésteres, enquanto a do diesel possui caráter parafínico e aromático (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998). Logo, como combustível, o biodiesel pode ser usado puro, chamado biodiesel B100, ou misturado ao diesel em diferentes proporções, sendo a mistura de 2% de biodiesel ao diesel denominada de B2 e assim sucessivamente (PETROBRAS, 2017).

O interesse em fazer essa substituição do óleo diesel pelo biodiesel cresce internacionalmente, sustentado por fatores ligados a dependência da importação de petróleo e seus custos, das questões de preservação do meio ambiente e redução de emissões de poluentes, fazendo com que muitos países desenvolvam estudos, buscando introduzir o biodiesel nas suas matrizes energéticas (MARTINS, 2006).

Em 2003, o governo federal brasileiro criou a Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e o Grupo Gestor (GG), os quais iniciaram os estudos para a criação de uma política referente ao uso de biodiesel no Brasil. Então, em dezembro de 2004, o governo criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), buscando introduzir o uso desse combustível na matriz de energia do país, a inclusão social e o desenvolvimento regional ligados à atividade de produção do biodiesel. No mesmo ano, iniciou-se experimentos envolvendo a mistura do biodiesel ao diesel fóssil, possibilitando em seguida, entre 2005 e 2007, sua comercialização (MME, 2017).

O uso do biodiesel se tornou obrigatório com a Lei nº 11.097 de 2005, cujo artigo 2º introduz o uso desse combustível na matriz energética nacional. Com o aquecimento do mercado brasileiro referente ao biodiesel, o teor do mesmo foi sucessivamente ampliado na mistura com o diesel, sendo de 2% (B2) em 2008, e chegando a 7% (B7) em 2014. O aumento foi previsto também para os demais anos, a Lei nº 13.263 de 2016 determinou que até março de 2017 a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel

comercializado no país, deveria ser de 8%, aumentando um ponto percentual ao ano até chegar a 10% em 2019 (BRASIL,2017d).

A principal questão acerca do biodiesel é que embora ele seja um combustível proveniente de fontes renováveis, que pode ser classificado como de primeira geração - biocombustíveis cuja matéria-prima é obtida de grãos ou sementes comestíveis - ou segunda geração - produzida a partir da matéria orgânica proveniente de fontes animais ou vegetais não comestíveis - deve-se ponderar a sua produção, pois os biocombustíveis de primeira geração, os mais produzidos atualmente, dependem do uso de terras em larga escala, as quais poderiam ser destinadas a produção de alimentos para o consumo humano (MA & HANNA, 1999; ONU, 2008).

2.3 MOTORES

2.3.1 Histórico do motor Diesel

A partir de descobertas feitas por outros pesquisadores, como as do francês Alphonse Beau de Rochas que, em 1862, propôs ideias sobre compressão e possível autoignição de uma mistura gasosa inflamável; as do norte americano George Brayton que, em 1872, construiu o primeiro motor a combustão que funcionava com petróleo bruto; as do alemão Nicolas Otto, primeiro a conseguir o funcionamento de um motor térmico pelo ciclo de quatro tempos, entre outros, foi possível a invenção do motor Diesel, que tem esse nome devido ao seu inventor, Rudolf Christian Karl Diesel, engenheiro nascido em Paris em 1858 (BEHAR, 1978).

O motor Diesel foi patenteado pelo seu criador em 1892, provando a possibilidade da queima de combustível sob elevada taxa de compressão do ar. A princípio o motor tinha seu funcionamento previsto para o uso de carvão pulverizado por um jato de ar comprimido, porém devido à falta de resultados práticos nessa configuração, Rudolf Diesel modificou o motor de quatro

tempos para o uso de combustível líquido, favorecendo o seu funcionamento satisfatório em 1897 (BEHAR, 1978).

Esses motores foram evoluindo conforme o progresso tecnológico de outros aspectos, como invenções de bombas mecânicas de injeção com pistão, que possibilitaram a variação de carga e de regime dos motores e que conseqüentemente permitiu a ascensão do seu uso (BEHAR, 1978).

2.3.2 Motores Diesel e Otto e suas características

As máquinas térmicas, aquelas que utilizam energia térmica a fim de transformá-la em energia mecânica, são classificadas como máquinas de combustão interna ou externa. Nas de combustão externa, o fluido gasoso que trabalha no cilindro é aquecido fora da máquina, como é o caso da máquina a vapor. Nas máquinas de combustão interna, o combustível se inflama no interior do próprio cilindro, como no motor a gasolina e no próprio motor Diesel (BENEVIDES, 1971).

As diferenças fundamentais entre o motor Diesel e o motor movido a gasolina consiste na alimentação da massa gasosa, nas taxas de compressão e no sistema de ignição (queima) do combustível (BENEVIDES, 1971).

Enquanto o motor a gasolina aspira uma mistura gasosa de gasolina-ar, o motor Diesel é alimentado de ar puro, introduzido no cilindro pela sucção do pistão, ou fornecido sob pressão por um compressor de sobrealimentação. Diante disso, o motor a gasolina possui um dispositivo de acendimento, vela, que faz a ignição por faísca da mistura comprimida, processo conhecido como ciclo Otto. Já no motor Diesel, o auxílio de centelha externa não é necessário, pois a elevada temperatura do ar fortemente comprimido, por si só, inflama o combustível que é injetado separadamente (BENEVIDES, 1971).

Logo, para que ocorra a ignição espontânea no motor Diesel, a sua compressão deve ser consideravelmente mais elevada do que a do motor de explosão (gasolina). Sendo assim, ele é capaz de reduzir o volume do ar admitido no cilindro à décima sexta parte do seu volume (16:1), enquanto o motor de ciclo Otto reduz à sexta parte o volume (6:1) da mistura admitida, entretanto nos motores Diesel mais recentes é possível uma taxa ainda maior

de compressão, que varia entre 20:1 e 25:1. Esse fato, acarreta em temperaturas muito mais altas nesse tipo de motor, aproximadamente 500 °C, sendo o ponto de inflamação do óleo combustível em torno de 280 °C (BENEVIDES, 1971).

No Brasil, normalmente os veículos pesados são equipados com motores de ignição por compressão, e os leves com motores de ignição por centelha (CNT, 2012), uma vez que os motores Diesel são maiores, mais pesados e mais potentes, além de funcionarem com elevada taxa de ar o que contribui para a queima mais completa do combustível. Por outro lado, esses motores são fontes consideráveis de poluição, sonora e atmosférica, por serem emissores de material particulado, óxidos de nitrogênio e de enxofre (FAIZ *et al.*, 1996).

Tantos os motores do ciclo Otto, quanto o do ciclo Diesel podem ser de dois ou quatro tempos. Motores de quatro tempos realizam um ciclo de quatro cursos do pistão, enquanto os de dois, apenas dois cursos, fazendo com que o virabrequim também realize duas voltas. Esse fato, reduz a eficiência e limita o uso dos motores de dois tempos, pois parte do combustível é perdida no momento da descarga dos gases resultantes da combustão (OBERT, 1971).

2.3.3 Estrutura e Funcionamento do Motor Diesel

Quanto a sua estrutura, motores Diesel são constituídos de partes fixas, móveis, válvulas diversas, mecanismo injetor de combustível, bombas, dispositivos de segurança, filtros especiais, arrefecedores, instrumentos de controle de pressões, temperaturas e velocidade, compressores de ar de sobrealimentação e acessórios (BENEVIDES, 1971).

As partes fixas do motor formam o seu arcabouço, isto é, a estrutura propriamente dita, onde as partes mais importantes são o cabeçote, bloco e o cárter, exibidos na Figura 1. A parte superior do motor é denominada de cabeçote, peça onde estão localizados as válvulas e o eixo de cames. Na parte central do motor está o bloco, que contém os quatro cilindros, o virabrequim, as bielas e os pistões, sendo uma peça relativamente leve para

otimizar a dissipação do calor. Por fim, a parte inferior do motor é composta pelo cárter, que em motores de quatro tempos é basicamente o reservatório de óleo lubrificante (BENEVIDES, 1971; VARELLA & SANTOS, 2010).

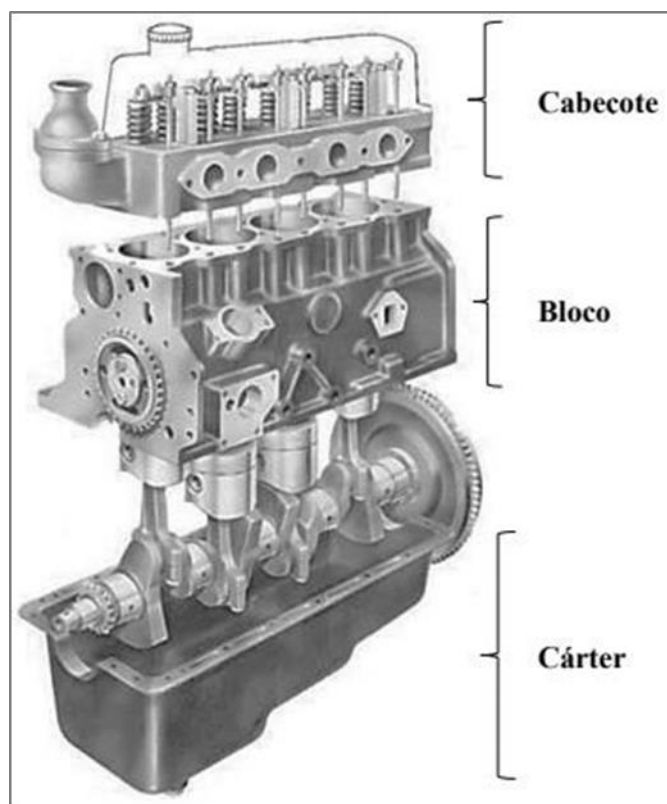


Figura 1 – Principais partes do motor Diesel.

Fonte: VARELLA; SANTOS, 2010 (modificado)

O motor de quatro tempos por compressão funciona segundo um ciclo de operação composto por quatro fases, são elas: admissão, compressão, combustão e escape, mostradas na Figura 2. Na admissão, uma quantidade constante de ar puro (sem combustível) é admitido para dentro do cilindro, com a válvula de aspiração aberta e a de escape fechada, fazendo com que o pistão se desloque do ponto morto superior (PMS), onde a compressão é máxima, até o ponto morto inferior (PMI), onde o volume do cilindro é máximo. Em seguida, o ar é comprimido – fase de compressão – elevando a temperatura acima do ponto de ignição do combustível, com as duas válvulas fechadas. Nesta configuração, de elevada pressão e temperatura, o combustível é injetado, a quantidade inserida depende da aceleração do veículo. Inicia-se, então, a fase de combustão, fazendo com que o volume no cilindro se expanda à medida que os gases se dilatam, com as duas válvulas ainda fechadas. A força produzida por essa expansão, é transmitida sob a

forma de um movimento circular-contínuo no virabrequim, que promove a rotação do motor, sendo esse o processo de transformação de energia. A última etapa consiste no escape, onde o êmbolo expulsa de dentro dos cilindros os gases resultantes da queima, através do movimento do pistão de volta para o PMS, agora, com a válvula de descarga aberta (MWM, 2017; VARELLA & SANTOS, 2010).

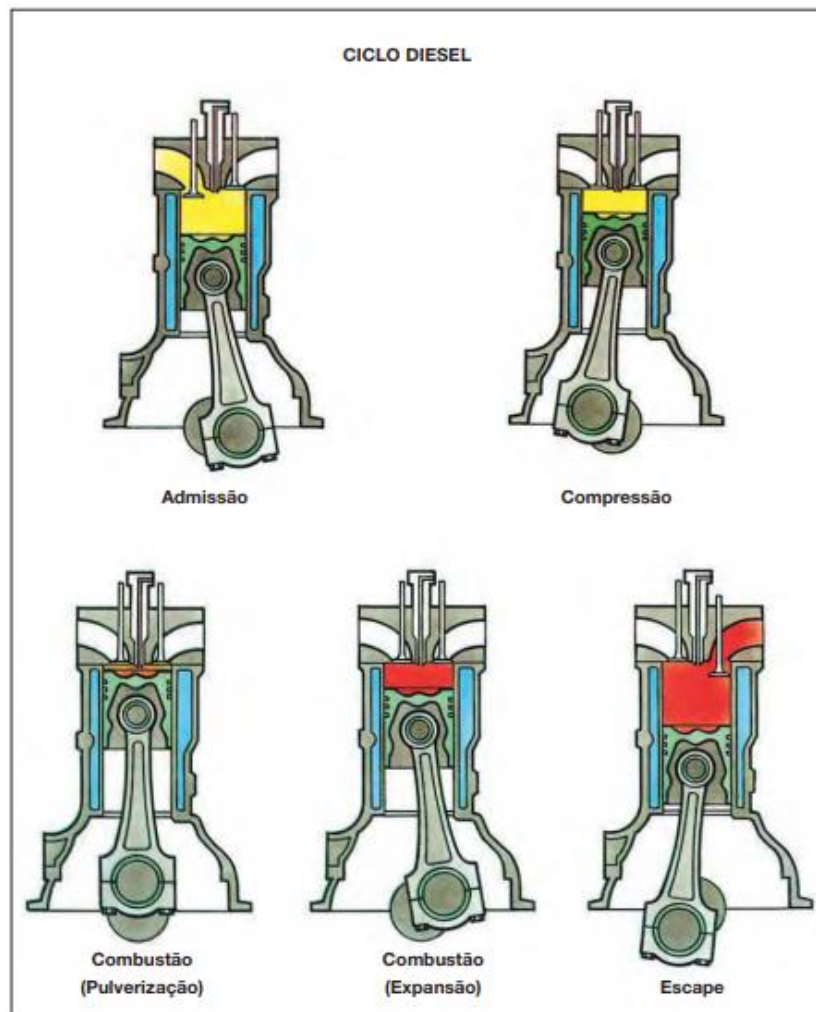


Figura 2 – Processo de combustão no motor ciclo Diesel.

Fonte: Mahle, 2016.

2.3.4 Sistema de alimentação do Motor Diesel

O sistema de alimentação de um motor Diesel é composto pelo circuito de ar e circuito de combustível, representados na Figura 3, e pelos elementos que o compõe, responsáveis pelo suprimento de ar e combustível ao motor (MAHLE, 2016).

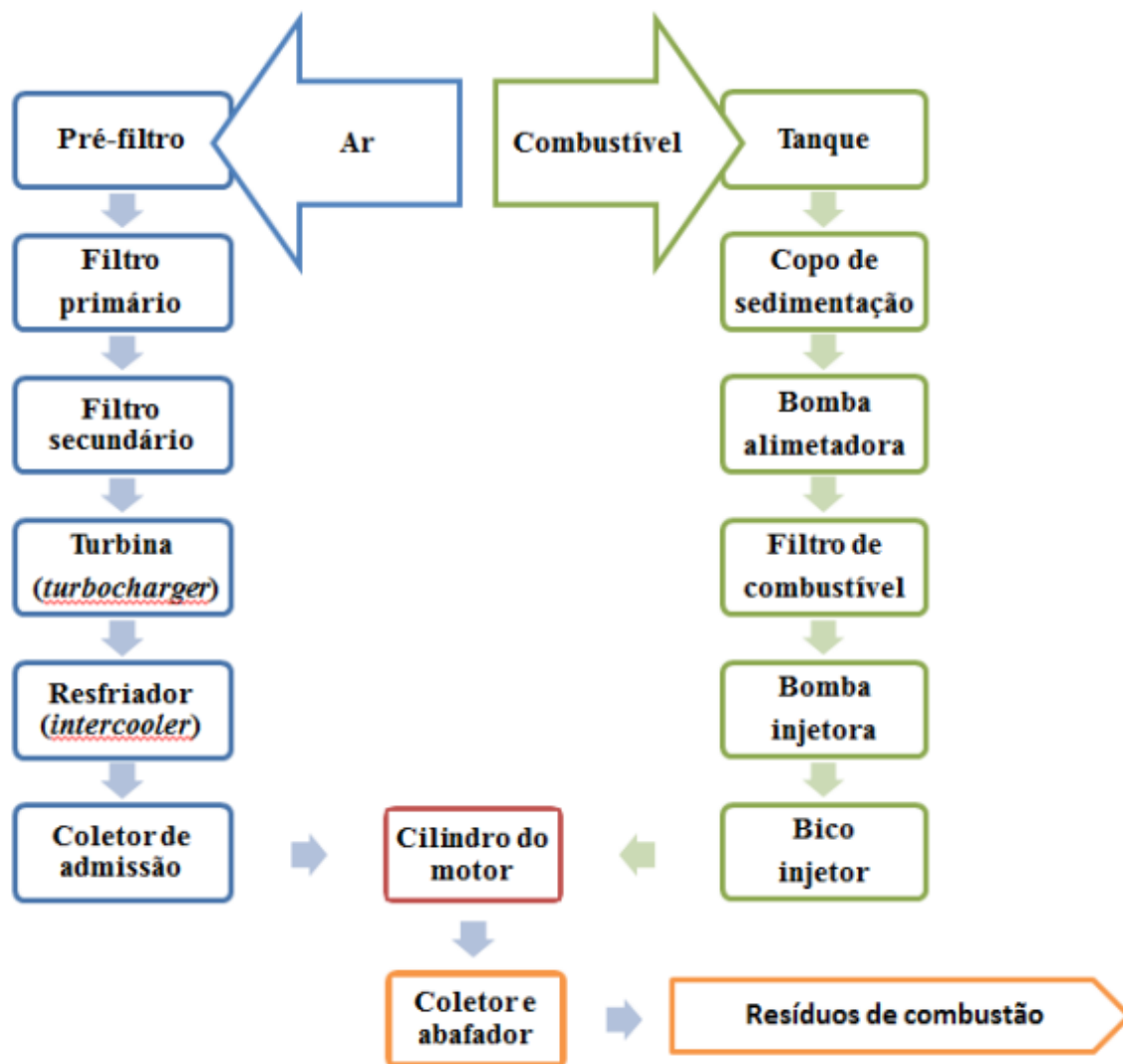


Figura 3 – Sistema de alimentação de um motor diesel turbinado com intercooler.

Fonte: VARELLA & SANTOS, 2010 (modificado)

A alimentação de ar é composta pelo turbocompressor (*turbocharger*), que tem como principal objetivo aumentar a pressão do ar no coletor de admissão, e consequentemente aumentar a sua densidade. Como resultado, é

possível a injeção de uma maior quantidade de combustível, permitindo que o motor trabalhe mais a cada ciclo, dando a ele mais potência (aumento em torno de 35%). Como esse processo de compressão pode elevar a temperatura do ar, ele é capaz também, como consequência, de alterar sua densidade, que ao invés de aumentar, como o desejado, diminui. Visto isso, o *intercooler* é o sistema responsável pelo resfriamento do ar em motores sobrealimentados, buscando o aumento de sua densidade e permitindo assim a eficiência do turbo (VARELLA & SANTOS, 2010).

Em relação a alimentação de combustível no motor Diesel, os equipamentos de destaque são os bicos injetores e a bomba injetora, que são responsáveis pela dosagem e pulverização do combustível de acordo com as necessidades do motor.

O motor pode ainda possuir a tecnologia "*Common Rail*", onde a produção de pressão e injeção no sistema de injeção do combustível são desacopladas. A pressão de injeção é produzida independentemente da rotação do motor ou do volume de injeção, sendo armazenada no "*Rail*" (acumulador de combustível de alta pressão) pronta para injeção. O melhor momento para injeção e a quantidade exata de combustível injetado são calculados eletronicamente, e são lidos com o auxílio de sensores instalados no motor, os quais regulam esses parâmetros, buscando obter a maior pressão possível. Deste modo, pode-se aumentar a economia e reduzir a emissão de alguns poluentes produzidos por esses motores (MAHLE, 2016).

2.3.5 Emissões de um motor Diesel

Quanto ao rendimento e a emissão de poluentes de um motor Diesel, destaca-se duas propriedades que influenciam esses aspectos, o número de cetano e teor de enxofre (BRASIL, 2017e). O biodiesel misturado ao diesel, dependendo do seu percentual na mistura, também afeta as concentrações dos poluentes emitidos, de modo a diminuir as emissões de material particulado, hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e aumentar a geração de óxidos de nitrogênio. Isso porque, o biodiesel possui um maior número de

cetano, viscosidade e ponto de fulgor, menor temperatura de combustão e diferente quantidade de oxigênio (USEPA, 2002).

O número de cetano mede a qualidade da queima do combustível, que afeta o desempenho do motor. Isso ocorre, pois, o número de cetano está relacionado com o atraso da ignição – tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão – do motor, de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição, e conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo correto (BRASIL, 2017e).

O número de cetano é uma propriedade adimensional podendo variar entre 0 e 100. Segundo a Resolução ANP nº 50 de 2013, o valor do número de cetano mínimo é de 42 para o diesel S500 e 48 para o diesel S10 (OBERT, 1971).

A geração de poluentes e a qualidade do funcionamento dos motores, estão ligadas, também, à quantidade de enxofre no diesel. A redução deste composto pode ser obtida por um processo chamado de hidrotratamento (HDT), que têm como finalidade melhorar as propriedades do diesel através de um processo de refino com hidrogênio, estabilizando o óleo diesel e eliminando além do enxofre, outros compostos indesejáveis, como o nitrogênio, oxigênio, compostos aromáticos, halogênios e metais (SILVA, 1995; PETROBRAS, 2010).

Os ciclos de testes de emissões em motores são essenciais para o monitoramento de poluentes e homologação de motores no Brasil. Os testes são constituídos por uma sequência de variação de velocidade e condições de carga no motor, executadas através de um dinamômetro, sendo divididos em estacionários e transiente (MAJEWSKI; KHAIR, 2006). Esses testes podem ser realizados apenas com o motor ou com o veículo, dependendo do tipo de bancada de ensaios que o laboratório possui. Comumente os ensaios de emissões são realizados em uma bancada de motores. Segundo a Resolução CONAMA nº 315, de 29 de outubro de 2002 (ANP, 2006), define-se os ciclos como:

Ciclo E.L.R. – Ciclo Europeu de Resposta em Carga – ciclo de ensaio que consiste numa sequência de quatro patamares a rotações constantes e

cargas crescentes de dez a cem por cento, para determinação da opacidade da emissão de escapamento;

Ciclo E.S.C – Ciclo Europeu em Regime Constante – consiste de um ciclo de ensaio com 13 modos de operação em regime constante ou estacionário, com a sequência definidas por diferentes condições de carga, velocidade do motor e operado durante o tempo previsto para cada modo de operação. As emissões são medidas para cada uma das condições, sendo o resultado final a média ponderada de todos os modos do teste, expressos em g/kWh.

Ciclo E.T.C. – Ciclo Europeu em Regime Transiente – ciclo de ensaio que consiste de 1800 modos transientes, a cada segundo, simulando condições reais de uso (BRASIL, 2002). O ciclo transiente ETC, além das informações de ciclos estacionários, possibilita simular diferentes padrões de condução, tais como o urbano, rural e rodoviário.

2.3.6 Sistemas de pós-tratamento

Para atender os padrões estabelecidos na fase P7 do PROCONVE, foi necessário, entre outras coisas, a inserção de novas tecnologias aos motores Diesel, as quais possibilitaram a diminuição dos poluentes lançados pelo escapamento dos veículos à atmosfera. Visto isso, introduziram-se sistemas de pós tratamento nos motores, capazes de tratar e converter, os gases provenientes da combustão de diesel, em gases menos danosos ao meio ambiente e à saúde humana (CNT, 2012).

Uma das alternativas desenvolvidas consiste na recirculação do gás de escapamento, chamada de EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), associado ao filtro DPF (*Diesel Particulate Filter* ou filtro de partículas). Os sistemas de EGR reduzem a formação de NOx (entre 25% e 40%) por meio da reintrodução dos gases da exaustão na admissão do motor, reduzindo a temperatura da combustão. Por outro lado, fazem com que os índices de MP se elevem acima

do tolerado. Para reduzir o MP, os gases de escape passam pelo DPF e são então filtrados antes de serem lançados à atmosfera. A Figura 4, ilustra o sistema EGR associado ao filtro DPF (CNT, 2012; ANFAVEA, 2012).

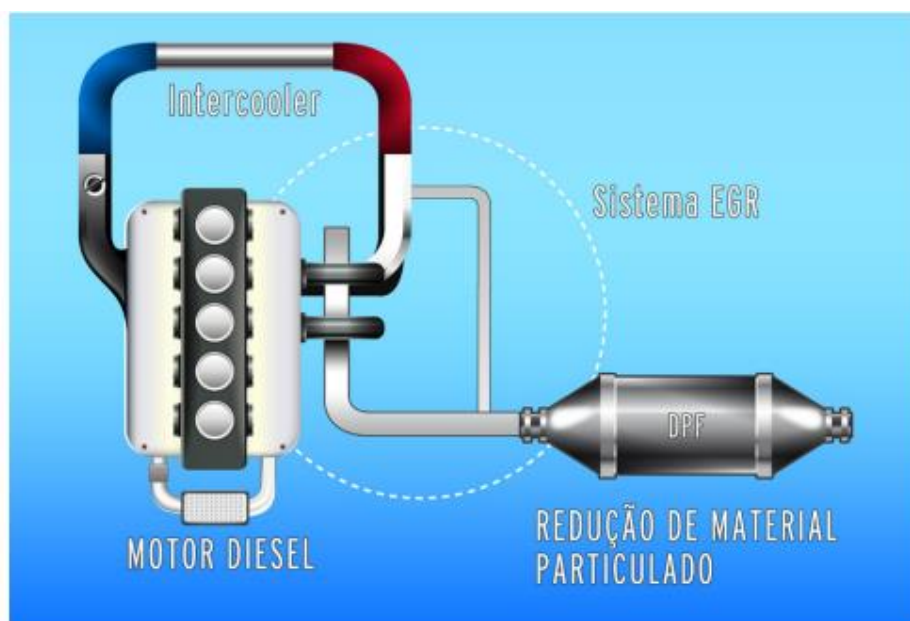


Figura 4 – Motor Diesel com sistema EGR e DPF.

Fonte: CNT, 2012.

A outra alternativa, a qual é predominante nos motores da fase P7, principalmente para veículos rodoviários pesados, é o sistema chamado SCR (*Selective Catalytic Reduction* ou catalisador de redução seletiva) associado ao uso de ureia. O sistema SCR equipa motores que, em sua estratégia de injeção, priorizam a redução do MP nos gases produzidos na combustão, acarretando no aumento nos teores de NO_x da emissão. Para solucionar esse problema, os gases passam pelo SCR, capaz de fazer o tratamento específico e reduzir o NO_x , antes de serem lançados na atmosfera. Para isso, SCR necessita usar um insumo à base de ureia que passou a ser utilizado pelo setor automotivo como reagente: o ARLA-32 (Agente Redutor Líquido Automotivo), que é pulverizado no gás de escapamento (CNT, 2012). O processo realizado pelo SCR associado à ureia, está ilustrado na Figura 5.

Tadano *et al.*, (2014), testaram a eficiência do sistema SCR em um motor Diesel de quatro cilindros, operando a diesel e uma mistura de 20% de biodiesel. Os autores concluíram que as concentrações emitidas de NO_x e NO

foram de 68% a 93% mais baixas em todas as experiências quando usado o SCR, em relação a ausência de pós-tratamento dos gases de escape. Além disso, todos os combustíveis testados aumentaram as emissões de NH_3 e N_2O devido ao uso de SCR (TADANO *et al.*, 2014).

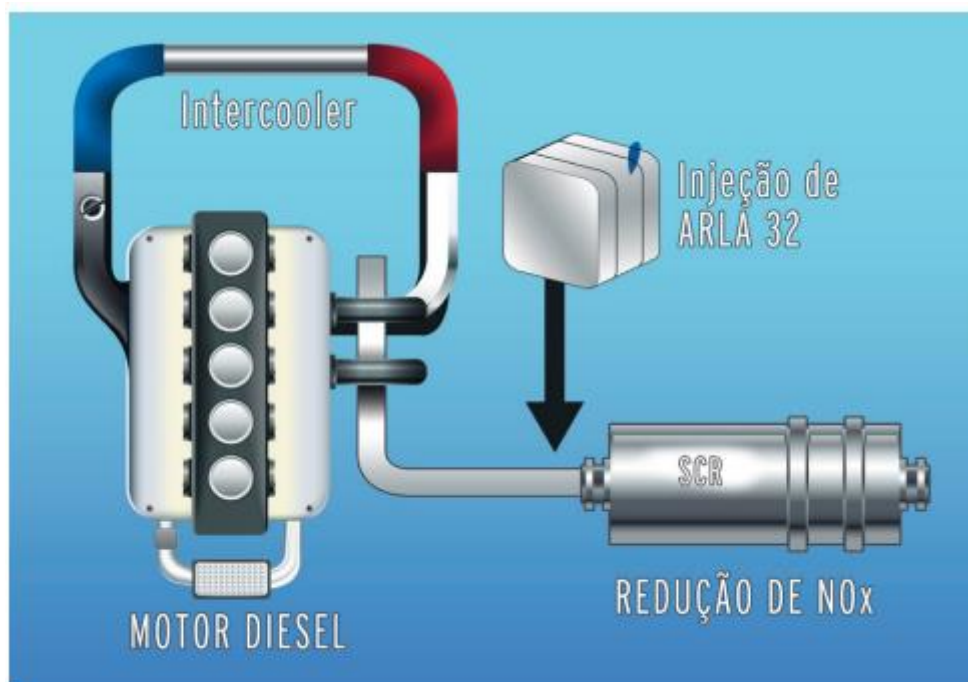


Figura 5 – Motor Diesel com sistema SCR e Arla32.

Fonte: CNT, 2012.

O ARLA 32, como é denominado no Brasil (sendo que nos EUA é conhecido como DEF - *Diesel Exhaust Fluid*, e na Europa como *AdBlue*), é uma solução aquosa inodora, incolor, não inflamável e não tóxica, de ureia, capaz de transformar os NO_x em nitrogênio (N_2) e vapor de água (H_2O) por meio de redução química. Os requisitos de qualidade do ARLA 32 são definidos pela norma NBR ISO 22241-1 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) (ANFAVEA,2012).

Para ambos os sistemas apresentados, é extremamente aconselhável o uso de diesel com baixo teor de enxofre, para evitar o aumento das emissões, entupimento do catalisador e filtro, formação de depósitos, carbonização do motor, aumento do consumo de combustível, redução da vida útil do veículo, entre outros problemas (ANFAVEA,2012).

3. METODOLOGIA

Os testes de emissões em bancada de motores foram realizados no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) dos Institutos Lactec. O motor utilizado obedece às especificações de emissão da normativa PROCONVE P7/EURO V e possui a tecnologia de pós-tratamento SCR. Durante os testes, o motor operado em Ciclo de Regime Transiente, foi abastecido com diferentes proporções de diesel S10 e biodiesel de soja. Os dados das emissões foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e tratados com testes estatísticos. A seguir estão descritos, com mais detalhes, os equipamentos e as etapas que constituem o método experimental.

3.1 ENSAIOS DE EMISSÃO

3.1.1. Motor

O motor utilizado para a realização dos ensaios foi instalado em um banco de provas (bancada Horiba 7500) com sistema de automação AVL *Puma open*, no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) do Instituto Lactec. O equipamento é da marca *Cummins* e atende as especificações EuroV, equivalente às da fase P7 do PROCONVE, que exige o sistema de pós-tratamento SCR, cuja função principal é a redução das emissões de NO_x.

O modelo usado possui potência de 330 cv e 1450 Nm de torque a 1300 rpm. Ele é utilizado em caminhões de grande porte, e é equipado com sistema de injeção "*Common Rail*" e freio motor "*power brake*". Junto com o motor, foi instalado ainda, o sistema de pós-tratamento SCR, o qual possui um injetor de ARLA 32 e o catalisador.

3.1.2 Dinamômetro

O motor foi acoplado a um dinamômetro, que é um equipamento capaz de simular condições reais de operação, controlado de maneira computadorizada.

O dinamômetro possui um medidor de rotação e uma célula de carga, a qual aplica carga no eixo do motor por meio de corrente elétrica. As simulações são realizadas a partir de um conjunto de condições, determinadas pelo seu operador. Essas condições podem ser a variação do torque ou de rotação, que são mantidas por intervalos de tempo pré-determinados e que possibilitam as medições de desempenho do motor.

O equipamento usado é da marca *Schenck* com capacidade de 440 kW de potência, operando com o Ciclo Transiente Europeu (ETC).

3.1.3 Ciclo Transiente Europeu (ETC)

A amostragem ocorreu referenciada na metodologia do Ciclo Transiente Europeu (ETC) para motores Diesel, prevista na Diretiva 1999/96/EC do Parlamento Europeu e na sua correspondente no Brasil - ABNT NBR 15634. Neste tipo de ensaio o motor é testado acoplado a um dinamômetro ao longo de uma sequência de modos.

Um ciclo de ensaios ETC consiste de 1800 segundos, dividido em três etapas de 600 segundos, onde cada segundo representa um modo com uma condição pré-definida, de velocidade e de torque, que deve ser desempenhada pelo motor. Permitindo assim, o monitoramento da concentração dos poluentes emitidos em cada estágio de operação que simulam o veículo funcionando no meio urbano, rural e em estradas. Em cada modo, também são mensurados o fluxo de exaustão e a potência, que são posteriormente utilizados como parâmetros para calcular o trabalho realizado pelo motor durante o ciclo.

3.1.4 Combustíveis

Para a realização dos ensaios foram utilizados como combustível o diesel S10 (B0, com teor de enxofre máximo de 10 ppm), biodiesel de soja de origem brasileira (B100) e o diesel B8 (8% de biodiesel no diesel), comercializado atualmente no Brasil. Desta maneira, o biodiesel puro foi misturado ao diesel com 8% de biodiesel (B8) para gerar os demais combustíveis usados, com proporções de 15% (B15), 50% (B50) e 75% (B75) de biodiesel.

Essa mistura foi feita pelo laboratório responsável pelo ensaio (LACTEC). Além disso, antes do experimento, foram realizados testes para verificar se as propriedades físico-químicas dos combustíveis os quais serviram como base para as misturas (B8 e B100) além do B0, estavam dentro das recomendações. Desta maneira, manteve-se os mesmos combustíveis (mesmo lote) durante todo o experimento.

As misturas utilizadas nos ensaios foram previamente caracterizadas e descritas pelas especificações americanas (ASTM's) e brasileiras (NBR's), a fim de determinar parâmetros de qualidade. As análises dos combustíveis foram realizadas pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), localizado na Universidade Federal do Paraná. Para isso, as amostras foram coletadas direto do tanque de mistura, em garrafas de vidro âmbar, identificadas, protegidas da luz e refrigeradas à temperatura de 4°C até o momento da análise.

Antes de cada ensaio na bancada, o motor funcionou por 20 minutos com o combustível do teste para que fossem descartadas possíveis interferências do combustível anterior.

3.1.5. Validação dos Ensaios

Os ensaios realizados no dinamômetro de motores seguiram as normativas da ABNT NBR 15634 e da Diretiva 1999/96/EC do Parlamento Europeu. O motor foi instalado, e o SCR calibrado com apoio da equipe

técnica do seu fabricante, além disso, os equipamentos de monitoramento do motor e o dinamômetro também foram calibrados.

Para a validação do ensaio, seguindo essas normativas, foram monitorados vários parâmetros, como a temperatura do ar de admissão do motor e do combustível, lubrificantes, sistema de diluição, parâmetros do ciclo ETC (velocidade, carga, tempo), potência, entre outros. Quando reprovado, o ensaio era descartado. Cumprindo a norma ainda, para cada condição de amostragem foram realizados, no mínimo, três ensaios para que a apresentação dos resultados pudesse ser validada.

3.1.6 Analisador FTIR

Espectroscopia consiste numa técnica de levantamento de dados físico-químicos através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra.

Esse método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais dependem dos níveis de energia da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos, entre outros fatores. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção, balanço e rotação (COLTHUP, 1990)

Para que ocorra a vibração da ligação química da molécula e esta apareça no espectro IV diante da sua exposição à radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolo (consequência da diferença de eletronegatividade da molécula). Isso ocorre se a molécula receber radiação eletromagnética contendo a mesma energia de sua vibração, deste modo ele é capaz de absorver a luz (OLIVEIRA, 2011)

A espectroscopia no infravermelho (radiação com comprimentos de onda de 0,78 a 100 μ m) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (OLIVEIRA, 2011)

O equipamento FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier), analisa então, quão bem uma amostra sólida, líquida ou gasosa absorve luz em cada comprimento de onda no espectro infravermelho. Em vez de se coletar os dados variando-se o comprimento de onda da radiação infravermelha, a radiação IV, contendo todos os comprimentos de onda da faixa usada, é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma (dados brutos). Para converter os dados brutos no espectro real é usada uma transformada de Fourier no sinal. (COLTHUP, 1990)

A vantagem dos espectrômetros FTIR é que estes são mais baratos do que os convencionais, uma vez que é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador (dispositivo óptico que transmite uma faixa estreita de comprimentos de ondas de luz por vez usado em outros espectrômetros, como o dispersivo). Além disso, o FTIR coleta simultaneamente dados de alta resolução em uma ampla faixa espectral, enquanto o espectrômetro dispersivo mede a intensidade em uma faixa estreita de comprimentos de onda por vez. Devido à isso, os espectrômetros de infravermelho mais modernos são os FTIRs (CONSTANTINO, 2006).

O equipamento é formado de três componentes básicos: a fonte de radiação no infravermelho; um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel; e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr. Uma representação simplificada do seu funcionamento está apresentada na Figura 6.

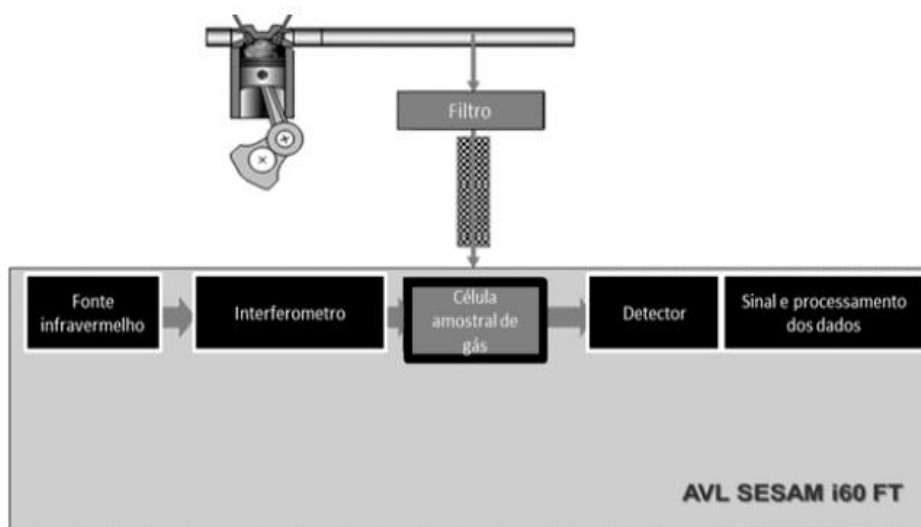


Figura 6 – Funcionamento FTIR.

Fonte: AVL (fabricante).

Assim, um feixe de radiação infravermelha proveniente da fonte é incidido no interferômetro de Michelson e ao passar pelo divisor de feixes, uma parte do feixe vai para o espelho fixo e a outra para o espelho móvel, o qual é movido por um motor. Após reflexão, os dois feixes se encontram e dependendo da posição do espelho móvel sofrem interferências construtivas ou destrutivas, pois após terem percorrido distâncias diferentes gera-se uma mudança de fase entre eles. Novamente, metade dessa energia segue para o compartimento onde encontra-se a amostra e após a interação com ela, segue para um detector fotossensível que capta o sinal luminoso que sobrou após a absorção feita pelas moléculas da amostra. A diferença no caminho percorrido pelos dois feixes é chamada de atraso e o gráfico da intensidade da radiação que chega ao detector em função do atraso é chamado de interferograma, o qual, devido às interferências sofridas, tem forma cossenoidal. A Transformada de Fourier converte a intensidade em função do atraso para uma função das frequências de radiação, sendo do tipo intensidade de absorção em função do número de onda (relacionado à energia vibracional da molécula) (CONSTANTINO, 2006).

Deste modo, o FTIR oferece análises quantitativas e qualitativas tanto para compostos orgânicos, quanto inorgânicos, desde componentes

convencionais do GEE (gases do efeito estufa), hidrocarbonetos e gases específicos emitidos pelo sistema SCR.

Para o monitoramento das concentrações de gases nas emissões, utilizou-se um analisador de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) multicomponentes que mede diversos compostos gasosos em sincronia de tempo, cujo modelo foi o AVL SESAM i60 FT. E os compostos detectados pelo FTIR estão apresentados na Tabela 4, juntamente com a precisão do equipamento e seus limites de detecção.

Tabela 4 - Poluentes analisados pelo FTIR, precisão e limites de detecção do equipamento.

Poluente	Precisão (g/kWh)	Limite de detecção (g/kWh)
NMHC	0,100	53,2
NO _x	0,030	112,8
SO ₂	0,040	15,72
CO ₂	2,200	2159,3
CO	0,007	687,306
HCD	0,100	53,2
NO	0,020	73,63
NO ₂	0,010	11,3
N ₂ O	0,010	10,8
NH ₃	0,002	4,179
C ₂ H ₄	0,020	6,88
C ₃ H ₆	0,100	10,3
C ₄ H ₆	0,070	13,26
C ₂ H ₂	0,020	6,38
C ₂ H ₆	0,007	7,37
AHC	0,010	5,32
CH ₄	0,002	3,938
C ₃ H ₈	0,010	10,81
HCHO	0,007	7,363
COS	0,007	1,474

Poluente	Precisão (g/kWh)	Limite de detecção (g/kWh)
NC8	0,010	28,01

Fonte: AVL- Fabricante (modificado)

3.1.7 Procedimento

O experimento foi realizado em bancada, mostrada na Figura 7, com o motor sob as condições de pressão (~1013hPa) e temperatura (20°C, temperatura média da cidade de São Paulo) constantes. Nesta configuração, variou-se o combustível nas proporções B0, B8, B15, B50, B75, B100.

Para cada situação descrita foram realizados, no mínimo, testes em triplicata, buscando maior representatividade dos resultados.

O objetivo principal desta etapa foi analisar a influência da variação de combustível sobre as emissões de gases poluentes, uma vez que a qualidade do ar emitido é consequência das características do combustível usado, além dos parâmetros do motor e da eficiência do seu sistema de turbo-*intercooler*.

Após a obtenção dos dados brutos, para cada configuração de combustível, foi necessário tratá-los de forma estatística para investigar as tendências nas emissões de poluentes. Além disso, para facilitar a comparações com concentrações estabelecidas pela legislação, converteu-se as unidades dos dados fornecidos pelo equipamento FTIR, que inicialmente era ppm, para mg/KWh, usando parâmetros do motor.



Figura 7 – Bancada utilizada para os testes. Fonte: LACTEC.

3.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.2.1 ANOVA

Em estudos experimentais é comum obter um vasto volume de dados amostrais, e interpretá-los é um desafio. Diante disso, ferramentas estatísticas auxiliam na compreensão e análises dos dados encontrados, além da identificação de situações problemáticas, previsão de eventos extremos, busca por padrões de comportamentos, entre outras coisas, de maneira a facilitar as tomadas de decisões em diversos ramos de pesquisa (MORETTIN, 2010).

Durante a fase de tratamento de dados amostrais, há uma tendência natural de sintetizar as informações buscando compreender basicamente a média e o desvio padrão das amostras. Porém, quando os valores das médias obtidas são muito próximos, é difícil distinguir se existe de fato diferença ou se a aparente distinção entre eles é apenas consequência de fatores amostrais (MORETTIN, 2010).

Desse modo, a estatística descritiva possibilita ao investigador identificar se há igualdade entre as médias dos grupos usando, por exemplo, medidas de dispersão. O método comumente utilizado é a Análise de Variância (ANOVA) (MONTGOMERY, 2013).

A ANOVA é um teste de hipótese que utiliza a variância das amostras para determinar se as médias são diferentes. Existem muitas variações da ANOVA devido aos diferentes tipos de experimentos que podem ser realizados a partir desse método. Neste estudo considerou-se apenas a ANOVA com um fator, ou uma classificação (FONSECA *et al.*, 1976).

Com o objetivo de saber se as médias de duas ou mais populações são iguais, examinam-se duas hipóteses opostas sobre uma população: a hipótese nula e a hipótese alternativa. São elas:

- H_0 (hipótese nula): a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa;
- H_1 (hipótese alternativa): a diferença entre as médias é estatisticamente significativa (MARQUES, 1997).

A ANOVA utiliza a distribuição denominada “F” (tabelada), que pode ser obtida após a adoção do nível de confiança desejado, sendo o valor encontrado denominado F crítico, o qual será comparado com o F calculado para a análise das hipóteses (FONSECA, 1976).

O F calculado é a função das variâncias amostrais, obtido pela divisão da variância entre as amostras analisadas sobre a variância dentro de cada amostra. Se o F calculado for maior que o F crítico ($F_{calc} > F_{crít}$), a hipótese H_0 é rejeitada, isto é, existe pelo menos uma média diferente das demais. Caso contrário, ($F_{crít} > F_{calc}$), a hipótese H_0 é aceita, e conclui-se que, para o nível de significância escolhido, não há diferença significativa entre as médias (FONSECA, 1976).

Outra possibilidade é analisar as hipóteses com base na probabilidade de significância, chamada “p-valor”, que representa a probabilidade de ser obtido um F crítico maior ou igual ao valor do F calculado. Se o p-valor for menor que o nível de significância desejado ($p\text{-valor} < \alpha$, sendo α a significância escolhida, geralmente de 0,05 [5%]), então pode-se rejeitar a hipótese nula, H_0 , e afirmar que existe pelo menos uma diferença significativa entre os grupos (CHISTIMANN, 1985).

Nesta pesquisa, o objetivo do uso da ANOVA foi de investigar a existência de diferença significativa entre as médias de emissões de poluentes, dada a variação de combustível. A quantidade de amostras validadas para cada combustível foi variada, sendo que para B0, B75 e B100, 3 amostras foram válidas, enquanto que para o B8, B15 e B50, foram 5.

Cada poluente foi analisado separadamente, isso após suas emissões médias serem calculadas e organizadas, para cada amostra válida, sob cada condição de amostragem (uso do B0, B15, B50, B75 E B100). Aplicou-se então a ANOVA, com o auxílio computacional do software *Microsoft Office Excel*. Primeiramente, empregou-se o método comparando as médias com o uso de todos os combustíveis, isto porque, aqueles que não apresentassem, pela ANOVA, médias estatisticamente diferentes, não precisavam ser testados par a par de combustíveis. Aqueles poluentes, para os quais o resultado da ANOVA apontava a existência de ao menos uma média diferente das demais, necessitaram de uma nova análise. Em seguida, realizou-se novamente a análise para cada composto, porém, desta vez, comparando pares de combustíveis, assim, todos os combustíveis foram relacionados uns com os outros.

O parâmetro observado para a rejeição da hipótese nula, e consequentemente, a conclusão sobre a igualdade das médias de emissões, foi a relação do p-valor com o nível de significância adotado, que neste caso foi de 0,05. Deste modo, os resultados obtidos neste estudo apresentam um nível de confiança de 95%.

4. RESULTADOS

4.1 COMBUSTÍVEIS

O diesel B8 e os combustíveis utilizados para as misturas - diesel padrão B0 e o biodiesel B100 - tiveram suas propriedades físico-químicas analisadas e o resultado está apresentado na 5.

Essa análise de dados foi necessária uma vez que as propriedades dos combustíveis influenciam diretamente nas características e nas concentrações das emissões de poluentes. As propriedades mais relevantes neste aspecto são o teor de enxofre, número de cetano, poder calorífico, viscosidade e massa específica.

Teoricamente, o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre outros combustíveis, como: ausência de enxofre e de compostos aromáticos, número de cetano elevado, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor e caráter não tóxico e biodegradável, por ser proveniente de fontes renováveis. Essas características levariam então a uma menor emissão de partículas, HC, CO e CO₂, entre outros compostos.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos combustíveis: biodiesel, diesel B8 e diesel padrão B0.

Propriedades	B0	B8	B100
Enxofre (mg/kg)	1,5	3,4	5,6
Número de cetano derivado	48	46	
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	2,5	2,7	4,2
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	830	840	882

Fonte: LACAUT.

Porém, pela Tabela 5, observa-se que o combustível com o maior teor de enxofre usado neste estudo foi o biodiesel (B100), seguido do B8 e, por último, o diesel B0. Esse fato pode influenciar nas emissões de poluentes sulfurados, como os óxidos de enxofre. Além disso, a elevada quantidade de enxofre no combustível pode prejudicar a parte metálica do motor e ocasionar o seu desgaste (PETROBRAS, 2013). A desvantagem do diesel com baixo teor de enxofre é que no processo de dessulfurização, o combustível acaba perdendo a sua capacidade de lubrificação devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio, enquanto o biodiesel, mesmo quando possui quantidades baixas de enxofre, é um bom lubrificante, atuando, portanto, positivamente nas misturas de biodiesel e diesel para correção da lubricidade.

Quanto ao número de cetano, o combustível que apresentou o maior teor foi o B0, comparado ao B8. Porém, para o biodiesel não houve a determinação dessa característica. O número de cetano é uma propriedade adimensional que atribui qualidade de combustão ao combustível, podendo estar entre 0 e 100. Essa característica influencia no desempenho térmico do motor e, conseqüentemente, no consumo de combustível. Sendo que, quanto maior for o número de cetano de um combustível, maior a temperatura na câmara de combustão, o que resulta em uma combustão mais completa, reduzindo as emissões de alguns poluentes, como os hidrocarbonetos, além da redução do barulho do motor e do consumo de combustível (PETROBRAS, 2013). Segundo BUENO (2006), as equações para predizer o número de cetano não são aplicáveis para éster etílicos, e como alternativa adota-se para o biodiesel um parâmetro denominado índice de cetano. Ainda neste experimento, o autor obteve que o índice de cetano do biodiesel possuía um maior valor do que o índice para o óleo diesel. Porém, pela falta deste dado, não se pôde concluir que o biodiesel, utilizado como combustível neste experimento, obedece a essa relação.

O teor de enxofre e o número de cetano podem ser relacionados, de forma que, durante o processo de dessulfurização do combustível, acontecem alterações nas ligações químicas das suas moléculas, que tornam os hidrocarbonetos do combustível mais parafínicos. Esta mudança na estrutura do combustível aumenta sua capacidade de combustão, melhorando assim o número de cetano. Deste modo, o combustível com maior teor de enxofre

deveria apresentar um menor número de cetano, o que de fato pode ser observado com o B0 e o B8 na Tabela 5.

O poder calorífico representa a quantidade de energia do combustível por unidade de massa. Combustíveis compostos por ésteres de ácido graxo, por conterem maior quantidade de oxigênio, possuem poder calorífico menor do que os encontrados em hidrocarbonetos puros (BOSCH, 2005). Monyem e Van Gespen (2001), observaram que a performance e eficiência térmica do motor com o uso de biodiesel puro e suas misturas foi semelhante à observada com a utilização do diesel. Porém, devido, possivelmente, ao poder calorífico do biocombustível ser menor, nessa configuração necessitou-se de uma maior injeção de combustível para a combustão, fato que gerou um maior consumo de combustível e, presumivelmente, levou a maiores emissões de poluentes com o uso do biodiesel.

Embora o poder calorífico seja uma característica importante para a análise do combustível, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a ANP, através da resolução 7/200, estabelece as principais propriedades do biodiesel comercializados no Brasil, e não especifica nenhum valor mínimo ou máximo para este parâmetro (ANP, 2008).

Em relação ao funcionamento do motor Diesel, as propriedades dinâmicas mais importantes do combustível são a viscosidade e a massa específica. Isso porque esses parâmetros exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. A maior viscosidade, segundo os resultados laboratoriais apresentados na Tabela 5, foi obtida pelo biodiesel, e a menor pelo B0. A massa específica apresentou o mesmo padrão: maior para o B100 e menor para o B0.

A viscosidade é definida fisicamente como o tempo necessário para uma quantidade de fluido escoar através de um orifício sob a ação da força da gravidade, enquanto a massa específica refere-se à divisão da massa do fluido pelo volume que ele ocupa. Segundo BOSCH (2005), combustíveis com elevadas densidades podem provocar aumento da emissão de material particulado, e densidades menores podem acarretar em perdas no desempenho do motor.

O biodiesel pode apresentar viscosidade aproximadamente 76% maior que o diesel (BUENO, 2006), neste caso, a bomba não consegue trabalhar em

seu regime correto, e fica impossibilitada de injetar a quantidade adequada de combustível para a combustão, podendo ocasionar falhas no motor, comprometendo sua durabilidade, gerar combustão incompleta do combustível, aumentando a emissão de poluentes indesejáveis, além de outros prejuízos.

Portanto, o uso direto de óleos vegetais, como combustíveis para motores, pode ser problemático devido à sua alta viscosidade e maior densidade. Assim, a alternativa mais comum para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais é a transesterificação com etanol ou metanol - processo químico que tem como produto a formação de um novo éster e álcool - fazendo com que as propriedades do biodiesel se assemelhem às do óleo diesel. Importante salientar que a presença de impurezas ou substâncias adulterantes no álcool também poderão influenciar nas propriedades do biodiesel.

4.2 EMISSÃO

Para facilitar a apresentação e compreensão dos resultados, os compostos estudados foram agrupados de acordo com sua composição, como segue: Hidrocarbonetos (HC), Compostos Nitrogenados, subdivididos em Óxidos de Nitrogênio (NO_x , NO, NO_2) e; Amônia (NH_3) e Óxido Nitroso (N_2O), Óxidos de Carbono (CO, CO_2) e Óxidos de Enxofre (SO_2 e COS).

Diante da proximidade das médias obtidas, aplicou-se o teste de Análise de Variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95%, comparando as médias de cada poluente para cada mistura usada como combustível. Por questão de ordem, os resultados da ANOVA serão apresentadas como apêndices, sendo que os compostos foram separados também de acordo com a classificações acima – hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, amônia com óxido nitroso e óxidos de carbono juntamente com compostos sulfurados. Nos Apêndices (1, 2, 3 e 4), o “X” mostra quais as comparações em que, com 95% de confiança (e 5% de significância), não se pode afirmar a existência de diferença significativa entre as médias de emissões, e o “—” representa os valores que estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento. Já para os resultados que apresentaram diferença significativa de concentração emitida, foi indicado qual o combustível testado que apresentou a maior emissão média.

4.2.1 Hidrocarbonetos

Tanto o metano(CH_4) quanto os hidrocarbonetos não-metano (NMHC): hidrocarbonetos aromáticos (AHC), etileno (C_2H_4), propeno(C_3H_6), 1,3-butadieno (C_4H_6), acetileno (C_2H_2), etano (C_2H_6), hidrocarbonetos aromáticos (AHC), propano (C_3H_8), n-octano (C_8H_{18}), sendo todos esses constituintes dos hidrocarbonetos do Diesel (HC_D), além do formaldeído (HCHO) foram detectados pelo FTIR e foram objetos deste estudo.

Os dados fornecidos pelo equipamento foram apresentados em ppm. Após a conversão, cujo cálculo depende de parâmetros do motor, foram obtidas as médias de emissões de cada hidrocarboneto em mg (KWh)^{-1} para cada combustível testado (B0, B8, B15, B50, B75 e B100). Além disso, a quantidade de amostras (N) validadas para cada condição de amostragem e o desvio padrão também estão indicados nas tabelas que apresentam as emissões.

Na Tabela 6, estão apresentadas as concentrações de hidrocarbonetos emitidas pelo motor com as combinações de combustíveis citados.

Tabela 6 - Emissões médias (mg/KWh) para hidrocarbonetos.

	B0 (N=3)	B8 (N=5)	B15 (N=5)	B50 (N=5)	B75 (N=3)	B100 (N=3)
AHC	0,08 $\pm$ 0,09	18,17 $\pm$ 15,12	LD	LD	LD	LD
C₂H₂	11,64 $\pm$ 0,83	11,64 $\pm$ 2,39	8,35 $\pm$ 2,87	7,8 $\pm$ 1,76	5,92 $\pm$ 1,34	10,9 $\pm$ 2,05
C₂H₄	1,06 $\pm$ 0,04	1,39 $\pm$ 0,2	1,16 $\pm$ 0,05	1,35 $\pm$ 0,16	2,03 $\pm$ 0,09	1,39 $\pm$ 0,05
C₂H₆	43,56 $\pm$ 1,56	42,5 $\pm$ 4,58	48,57 $\pm$ 3,41	46,68 $\pm$ 2,59	44,55 $\pm$ 0,88	59,1 $\pm$ 5,14
C₃H₆	14,43 $\pm$ 1,11	12,94 $\pm$ 1,13	17,32 $\pm$ 1,16	17,49 $\pm$ 2,69	14,46 $\pm$ 0,39	16,15 $\pm$ 0,61
C₃H₈	26,01 $\pm$ 3,26	32,46 $\pm$ 6,55	17,64 $\pm$ 4,85	20,33 $\pm$ 3,28	12,73 $\pm$ 5,6	14,46 $\pm$ 1,46
C₄H₆	0,84 $\pm$ 0,06	0,95 $\pm$ 0,18	0,79 $\pm$ 0,48	0,83 $\pm$ 0,24	0,51 $\pm$ 0,04	0,37 $\pm$ 0,11

CH₄	6,37 ± 0,39	5,84 ± 0,67	5,76 ± 0,4	5,64 ± 0,33	5,74 ± 0,22	5,3 ± 0,48
HCHO	4,22 ± 0,21	5,45 ± 1,31	4,01 ± 0,25	5,14 ± 0,53	5,83 ± 0,35	6,8 ± 0,07
NC₈	15,92 ± 3,07	11,64 ± 4,91	19,23 ± 3,13	20,94 ± 3,57	25,15 ± 4,89	29,46 ± 1,82
NMHC	43,39 ± 5,78	37,43 ± 5,64	42,72 ± 1,92	44,92 ± 5,53	49,74 ± 8,6	63,3 ± 6,1
HC_D	55,05 ± 5,87	47,3 ± 6,88	54,15 ± 1,7	56,52 ± 6,45	62,28 ± 9,36	76,06 ± 5,81

LD: abaixo do limite de detecção

Os hidrocarbonetos (HC) provenientes de emissões veiculares também são conhecidos como a parcela do combustível que não é queimada ou, ainda, a fração do combustível que sofreu apenas oxidação parcial. A formação dos HC pode ser dada de duas maneiras: pela evaporação do combustível, devido à sua volatilidade (propriedade que depende, entre outros fatores, das condições ambientais as quais esse combustível está sujeito (EPA,1994)), ou pela combustão incompleta do combustível. Esta última, ocorre, pois, a queima de combustíveis nos veículos dificilmente ocorre em proporções ideais de combustível-ar, cujo resultado seria H₂O e CO₂ somente. Assim, a combustão sob falta de oxigênio acarreta na queima parcial do combustível, configuração capaz de gerar produtos indesejáveis e emissão de hidrocarbonetos (BRANCO, MURGEL, 1988).

Além disso, as emissões de hidrocarbonetos são geralmente proporcionais ao consumo de combustível, e longos eventos de desaceleração acarretam em níveis elevados desse tipo de emissão (AHN, 1998).

Com o objetivo de analisar a tendência da curva de emissão sob o impacto dos diferentes combustíveis, foram criados gráficos que relacionam as emissões e os combustíveis testados, apresentados na Figura 8. A importância dessa avaliação se dá diante da meia-vida longa de alguns desses compostos nos diversos compartimentos ambientais, como no ar, água, solo e nos sedimentos, além da toxicidade e consequente risco à saúde humana que algumas dessas substâncias são capazes de proporcionar.

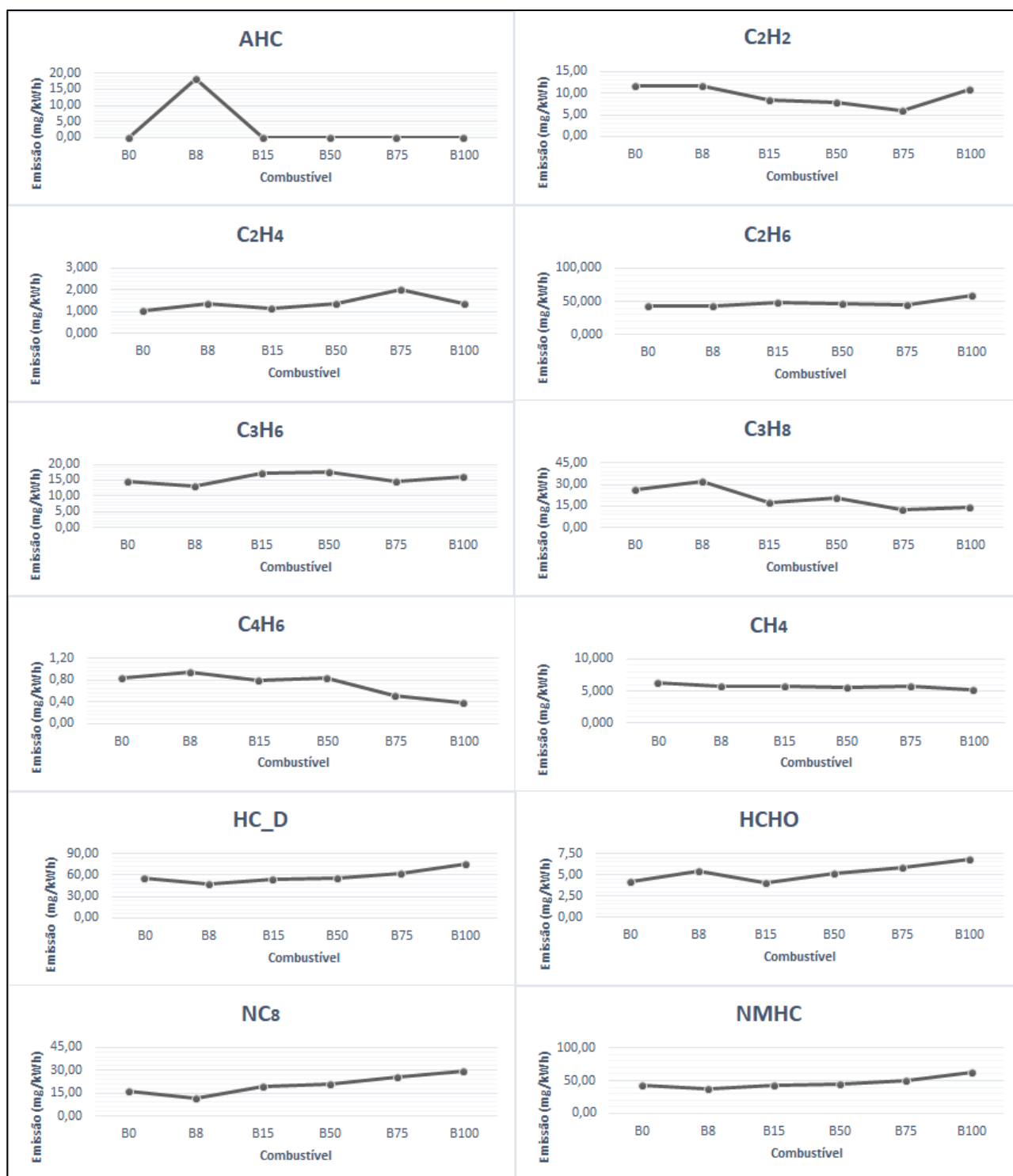


Figura 8 – Emissões médias de hidrocarbonetos com o uso dos diferentes combustíveis.

Devido à paridade dos resultados em relação à emissão média de cada composto para cada combustível, foi necessário avaliar se as diferenças entre as emissões eram estatisticamente significantes. Deste modo, utilizou-se

o teste de Análise de Variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95%, comparando as médias de cada poluente para cada mistura usada como combustível. O resultado está apresentado no Apêndice 1.

Levando-se em consideração as emissões médias de hidrocarbonetos apresentadas na Tabela 6, as espécies mais abundantes em termos de concentração para os combustíveis testados foram: o etano (C_2H_6), o propano (C_3H_8) e o n-octano (NC_8). Esses três compostos são integrantes da classe dos alcanos, e de uma maneira geral não são considerados de relevante toxicidade. Embora esses compostos sejam os principais constituintes do petróleo, tanto o etano quanto o n-octano apresentaram uma maior emissão, segundo a ANOVA (com $p < 0,05$), com o uso do B100 em relação a todos os outros combustíveis testados, e uma menor emissão para o uso do Diesel Padrão (B0) e o B8. O n-octano exibiu ainda, um crescimento quantitativo na emissão, conforme a adição do biocombustível no diesel a partir do B8 até o B75, este último semelhante estatisticamente ao B100. Já o propano apresentou as maiores emissões para B0 e B8, e concentrações menores para maiores quantidades de biodiesel B75 e B100. Vale observar que os três compostos não apresentaram diferença significativa de emissão quanto ao Diesel Padrão e o B8.

A emissão de hidrocarbonetos aromáticos (AHC) apresentou maior valor para o B8, sendo esse valor igual a $18,172 \text{ mg(KWh)}^{-1}$, e ficou abaixo do limite de detecção (apresentado na Tabela 4) do FTIR para os combustíveis B15, B50, B75 e B100. Deste modo, o valor alto da emissão dado o uso do B8 em relação aos demais combustíveis, pode representar um erro na leitura do equipamento. Caso contrário, a baixa emissão deste composto, conforme foi realizada a adição do biodiesel, pode representar uma perspectiva positiva para o uso de biocombustível, uma vez que dentro desta categoria encontram-se os compostos denominados BTEX (grupo de compostos formados pelos seguintes HC: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), substâncias voláteis e solúveis, sendo o benzeno considerado cancerígeno. Porém, deve-se observar que, mesmo diante da exposição a baixas concentrações desse poluente, até mesmo quantidades não detectadas pelo equipamento (abaixo do limite de detecção), podem representar risco à saúde humana, não havendo uma concentração ambiente totalmente segura. Segundo um estudo feito por

Harrison (1998), numa população de um milhão de pessoas, seis delas podem desenvolver leucemia quando expostas a uma concentração do benzeno de 0,31 ppb durante sua vida.

As emissões veiculares tóxicas de hidrocarbonetos como o benzeno, o 1,3 butadieno, os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e aldeídos, são devidas à alta reatividade desses compostos, entre outros fatores (ONURSAL *et al*, 1997).

Os aldeídos (RCHO) e o 1,3-butadieno, assim como outros hidrocarbonetos, têm efeitos adversos à saúde humana e estão relacionados à doenças respiratórias (como a asma), e também à maior incidência de câncer e doenças cardiovasculares (CURTIS *et. Al*, 2006). Segundo a *International Agency for Research on Cancer – IARC* (1998), o formaldeído é um composto classificado como classe 2A, isto é, esse poluente é provavelmente carcinogênico (CETESB, 2010).

Neste estudo, o 1,3-butadieno (C₄H₆) apresentou as menores concentrações em relação aos outros compostos, como mostrado no Apêndice 1 e a análise estatística aplicada ($p < 0,05$) apontou que não houve diferença significativa de emissão, devido à alteração de combustível. Porém, na pesquisa de Di *et al.* (2009), foi observado que a utilização do biodiesel reduziu as emissões de 1-3 butadieno, fato que o autor atribuiu à maior quantidade de oxigênio no biodiesel, que acarreta em uma combustão mais completa.

Os aldeídos não são compostos constituintes do diesel, eles são gerados durante a combustão incompleta. Nas emissões veiculares, podem ser encontrados o formaldeído, que é o aldeído mais simples, e o acetaldeído (ONURSAL, 1997). De acordo com Turns (1996), a formação do HCHO pode ocorrer a partir da oxidação do metano ou do propano (obtidos pelo craqueamento do combustível) que, com a presença de ar e exposição à altas temperaturas, formam os radicais O, H e OH, os quais reagem com o metano e o propano e geram esse composto. Neste estudo, observou-se, pela ANOVA, com um nível de confiança de 95% que, para emissão de formaldeído (HCHO), não houve diferença significativa entre as médias do B8 e B100, assim como do B8 e B75. Além disso, foi observado que as médias para a emissão do B100 foi estatisticamente maior do que as médias dos demais combustíveis B0, B15, B50 e B75.

A emissão mais significativa de etileno(C_2H_4) foi quando se utilizou o combustível B75, e a menor com o uso do diesel padrão B0, sendo que as médias de emissão para B8 e B100 não apresentaram diferença significativa ($p<0,05$). Já o acetileno(C_2H_2) apresentou uma tendência de decréscimo na concentração emitida conforme a adição do biodiesel, voltando a aumentar para o B100, sendo que o biodiesel foi o combustível responsável por desencadear a maior emissão desse poluente. Esses dois hidrocarbonetos, (C_2H_4) e (C_2H_2), embora apresentem baixa toxicidade para humanos, são compostos orgânicos voláteis, e precursores do ozônio troposférico, que é apontado como um dos agravantes do efeito estufa e responsável por danos à saúde humana e as plantas (LEE *et al*, 2002).

De um modo geral, os hidrocarbonetos não metano (NMHC) apresentaram diferença de emissões significativas ($p<0,05$) apenas quanto à comparação do biodiesel B100 e aos combustíveis B0, B8, B15 e B50, sendo o B100 o mais emissor em termos de hidrocarbonetos, exceto o metano. As emissões de NMHC para todos os combustíveis testados mantiveram-se abaixo do limite estabelecido pela Resolução 403/2008, apresentado na Tabela 3, no valor de 0,55 g/kWh.

Já quanto ao metano (CH_4), segundo Onursal *et al.* (1997), esse poluente constitui cerca de 40% das emissões de HC dos veículos equipados com conversores catalíticos, sendo que os catalisadores são menos efetivos na oxidação do metano do que os outros HC. O metano é considerado também um gás participante do efeito estufa, que altera a temperatura e o clima do planeta, colaborando assim com o aquecimento global. Neste estudo, não se pode afirmar que as emissões para o composto apresentou médias estatisticamente diferentes (conforme ANOVA com $p<0,05$) para todos os combustíveis testados.

A emissão média de metano, nesse estudo, foi aproximadamente 1,56 ppm. Essa emissão é menor que a concentração presente na atmosfera, segundo o IPCC (2007), que é de 1,7 ppm, mais do que o dobro do valor no período pré-industrial (0,8 ppm). Esse fato pode ser explicado, uma vez que 70% da emissão de CH_4 é decorrente de atividades antropogênicas (MOSIER *et al.*, 1998). A importância de controlar a emissão desse composto é que, embora possua concentração atmosférica muito menor que o CO_2 , a sua

capacidade de absorção de radiação é vinte e cinco vezes maior que a do dióxido de carbono (IPCC, 2007), sendo o metano responsável por 15% do efeito estufa (JAIN *et al.*, 2004).

Muñoz *et al.* (2004) utilizou misturas de biodiesel de girassol e diesel (B25, B50, B75 e B100) em motor diesel automotivo, a fim de analisar as emissões de poluentes. Ele então concluiu que, para as misturas de biodiesel, a emissão de hidrocarbonetos foi menor em relação ao diesel somente em algumas condições de operação, especialmente quando o motor estava submetido a cargas mais baixas e com velocidade baixa.

Já, Maziero *et al.* (2006) que também comparou o uso do óleo diesel metropolitano e do éster etílico de óleo de girassol como combustível, em um teste de emissões realizado em bancada dinamométrica, obteve como resultado que, a utilização de biodiesel reduziu significativamente os níveis de emissão de hidrocarbonetos em cerca de 31%. Porém, nessa configuração houve perda significativa do desempenho mecânico do motor, com redução da potência em torno de 10% e aumento do consumo de combustível de aproximadamente 22%.

Dados os resultados para os hidrocarbonetos, observa-se que ao comparar apenas as emissões médias dos combustíveis B0 e B100, para os doze compostos apresentados na Tabela 4, somente seis HC apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) de concentração emitida entre o uso do biodiesel e do diesel. São esses, etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), n-octano (NC_8), formaldeído (HCHO) e os hidrocarbonetos não metano (NMHC).

O fato mais surpreendente em relação à estes resultados é que todos estes poluentes, exceto o propano(C_3H_8), apresentaram uma maior emissão quando utilizado o biodiesel, como a toxicidade e a relevância desses compostos no meio ambiente é variada, suas elevadas emissões com o uso do B100 são preocupantes.

4.2.2 Compostos Nitrogenados

4.2.2.1 Óxidos de Nitrogênio (NO, NO₂, NO_x)

Os óxidos de nitrogênio, NO_x, são um grupo que embora formado por sete compostos, apenas três são de interesse no caso de emissões veiculares: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido nitroso (N₂O). Essas substâncias são detectadas pelo FTIR, assim como a soma delas, NO_x, porém o óxido nitroso será tratado na seção 4.3.2.

No processo de combustão, o NO é emitido em maior quantidade comparado com o NO₂ e o N₂O, porém, na atmosfera esse gás é rapidamente convertido em NO₂, que é irritante às vias respiratórias (LOPES *et al.*, 2014).

Os NO_x também são problemáticos no meio ambiente, uma vez que ao serem transportados pelo ar, reagem com a água e formam ácido nítrico, contribuindo de forma significativa para a chuva ácida. Além disso, os NO_x são capazes de reagir com compostos orgânicos voláteis (COV) e na presença de luz solar produzem ozônio troposférico, um poderoso poluente que causa efeitos adversos à saúde humana (BOWMAN, 1992).

Sua formação pode ser dada por diversos mecanismos, em que os mais importantes são o mecanismo térmico, cujo processo envolve a oxidação do N₂ sob altas temperaturas e o mecanismo imediato, em que a reação é iniciada com o ataque de radicais hidrocarbonetos em N₂, formando espécies de cianetos, principalmente HCN, as quais potencializam a formação de NO_x. Portanto, esses mecanismos são dependentes da temperatura de combustão e da quantidade de oxigênio disponível no processo (MILLER e BOWMAN, 1989).

Visto que a concentração de HC decresce em condições de excesso de ar, a formação do NO imediato é mais significativa sob condições ricas em combustível e sob condições de temperatura mais baixa e tempo de residência curto (RAINE *et al.*, 1995).

Dados os processos que formam estes compostos, as concentrações emitidas para o NO, NO₂ e NO_x sob a variação de combustíveis estudados, estão apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 7 - Emissões médias (mg/KWh) para os óxidos de nitrogênio.

	B0 (N=3)	B8 (N=5)	B15 (N=5)	B50 (N=5)	B75 (N=3)	B100 (N=3)
NO	627,6 ± 7,6	574,3 ± 82,8	559,7 ± 9,7	569,0 ± 21,2	625,9 ± 5,2	568,4 ± 11,1
NO₂	114,5 ± 3,7	71,3 ± 3,4	108,9 ± 5,4	87,1 ± 4,6	74,3 ± 1,6	82,9 ± 11,2
NO_x	1054,3 ± 14,4	943,8 ± 126,0	955,9 ± 23,9	963,7 ± 33,9	1015,4 ± 4,1	1025,9 ± 74,5

O composto mais abundante em termos de emissão, entre o NO e NO₂, foi como esperado, o NO, observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Porém para avaliar o efeito da mudança do combustível na emissão, foi necessária a ferramenta estatística ANOVA, cujo resultado está apresentado no Apêndice 2.

A curva da tendência de emissão pode ser observada nos gráficos da Figura 9, que relacionam as emissões em mg/kWh e os combustíveis testados.



Figura 9 – Emissões médias dos óxidos de nitrogênio com o uso dos diferentes combustíveis.

De acordo com a análise de variância realizada ($p > 0,05$), o NO, assim como os NO_x de uma maneira geral, NO_x, não apresentou mudança de emissão dada a variação do combustível, para nenhuma configuração. Isto indica que, tanto com uso do diesel B0, quanto o biodiesel B100 a emissão de

NO, e NO_x se manteve constante do ponto de vista estatístico, com confiança de 95%, embora na Figura 9 indiquem oscilações para estes compostos.

Já o dióxido de nitrogênio apresentou maiores emissões para o uso do diesel padrão e para a mistura com 15% de biodiesel do que os demais combustíveis. As menores emissões foram detectadas com o uso do biodiesel (B100), B8, B50 e B75, pois a comparação entre esses quatro combustíveis apontou que não houve diferença significativa (segundo ANOVA $p < 0,05$) de emissão de NO₂ entre eles, como pode ser observado também na Figura 9.

Restringindo a análise para o uso do B0 e do B100, observa-se que o único composto que apresentou diferença significativa de emissão entre esses combustíveis foi o NO₂. Para esse parâmetro, o uso do diesel mostrou-se mais prejudicial do que o biodiesel por emitir uma quantidade maior desse poluente.

Porém, a emissão de NO_x se mostra muito sensível a diversos critérios, como modo de operação (regime de rotação e carga) e características físicas do motor, as quais podem alterar a temperatura de combustão, assim como a relação ar-combustível que afeta a quantidade de oxigênio presente no processo (MILLER e BOWMAN, 1989).

Outro fator que influencia a emissão dos óxidos de nitrogênio é a composição do combustível. Deste modo, a tecnologia da combustão e sistemas pós tratamento tem um papel importante na quantidade de NO_x emitido (MARTINS, 1998).

Em estudo feito por Schumacher *et al.* (2001), que tinha como objetivo pesquisar a emissão de poluentes em teste dinamométrico com motor de ignição por compressão, utilizando diesel, biodiesel e misturas nas proporções de B20, B35, B65 e B100, os autores observaram que a emissão de NO_x aumentou conforme o aumento da concentração de biodiesel, fato que os autores atribuem à oxigenação e ao elevado número de cetano do biodiesel que facilitam a liberação de calor, aumentando a temperatura da câmara de combustão e potencializando a formação de óxidos de nitrogênio.

Este fato também foi observado por Muñoz *et al.* (2004), que utilizou misturas de biodiesel de girassol e diesel, nas proporções de B25, B50, B75 e B100, em motor Diesel automotivo, onde a concentração de NO_x com o uso biodiesel puro foi maior do que com o diesel.

Já um estudo feito com a frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, que variou o combustível entre biodiesel e diesel S10, constatou que as emissões de NO para veículos com o mesmo tempo de uso (0 a 3 anos) que utilizaram B100 foram, em média, 1,4 vezes maiores do que os veículos que utilizaram B0. Já as emissões de NO₂ medidas por veículos que utilizaram B100 apresentaram valores de 7,8 ppm, em média, contra 32,8 ppm com o uso do B0, ou seja, neste caso assim como no presente estudo, para o NO₂ o combustível mais poluente foi o diesel S10 (RIBAS *et al*, 2016).

Segundo Fernando *et al.* (2006), os parâmetros do combustível que mais afetam a emissão de NO_x são: o número de cetano e a volatilidade. Isto porque, o número de cetano está associado com a qualidade de ignição. E, como já visto, quanto maior o número de cetano de um combustível, maior a temperatura na câmara de combustão. Sabido que a formação de NO_x pode ser dada conforme o aumento de temperatura na combustão e observando a Tabela 5 que contém as propriedades dos combustíveis usados neste estudo, constatamos que de fato o número de cetano do B0 é maior que o do B8, o que explicaria o aumento de emissão de NO₂ nessa configuração.

Para os óxidos de nitrogênio, a resolução CONAMA n° 403/2008 do PROCONVE-P7 estabelece, para o ciclo ETC, um limite de emissão de 2,0 g/kWh. Deste modo, as concentrações emitidas de NO_x, independente do combustível testado, encontram-se dentro do limite estabelecido pela resolução.

4.2.2.2 Amônia (NH₃) e Óxido Nitroso (N₂O)

A emissão de amônia (NH₃) para os combustíveis testados estão apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, juntamente com a concentração do óxido nitroso (N₂O).

Tabela 8 - Emissões médias (mg/KWh) para a amônia e óxido nitroso.

	B0 (N=3)	B8 (N=5)	B15 (N=5)	B50 (N=5)	B75 (N=3)	B100 (N=3)
NH₃	3,9 ± 0,4	3,8 ± 1,4	1,8 ± 0,6	5,7 ± 2,1	3,3 ± 0,7	10,1 ± 1,9
N₂O	90,3 ± 6,3	64,0 ± 27,3	74,2 ± 2,4	75,9 ± 1,8	73,5 ± 2,6	102,8 ± 16,0

Esses resultados foram submetidos também a análise estatística ANOVA, a fim de determinar quais combustíveis emitem maiores concentrações destes poluentes. O resultado está apresentado no Apêndice 3.

Em termos de concentração, a amônia (NH₃) é considerada o terceiro gás nitrogenado mais abundante na atmosfera, e é um dos principais colaboradores para os processos de acidificação e eutrofização de lagos, isto porque é altamente solúvel em água. Por este motivo também, esse composto acaba se infiltrando facilmente no solo e na vegetação, aumentando seu poder de impactar o meio ambiente. Além disso, esse composto é classificado como poluente tóxico, oferecendo efeitos adversos à saúde humana mesmo em baixas concentrações (KEAN *et al*, 2009).

A emissão proveniente de fontes móveis é apontada como a principal fonte de amônia nos centros urbanos. Na atmosfera, a amônia pode reagir com ácido sulfúrico e/ou nítrico, contribuindo com a formação de partículas secundárias (PM_{2,5}) na forma de nitrato de amônia (NH₄NO₃) ou sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄), responsáveis por alterações no meio ambiente como a diminuição da visibilidade nas cidades (PHAN *et al*, 2013).

Segundo PERRINO *et al*. (2001), houve um aumento da emissão de NH₃ devido à introdução de veículos equipados com conversores catalíticos. Isto porque, sistemas como o SCR, em motores Euro V, operam utilizando a injeção de uma solução de água com ureia no escapamento, de forma constante e não regulada (para os motores com especificação Euro VI, esta injeção já é controlada de acordo com a relação torque/potência), que, ao reagir com os gases de escape em temperaturas superiores a 200°C, transforma-se em amônia, cuja função, ao passar por um catalisador, é reagir com o NO_x convertendo-o em nitrogênio e água. Porém, dependendo da

quantidade de ureia injetada e da sua eficiência nessa conversão, poderá haver emissão de amônia para a atmosfera.

Diante do resultado da ANOVA, observou-se que o uso do biodiesel desencadeou a maior emissão de amônia, sendo significativamente maior ($p < 0,05$) que as emissões médias para os demais combustíveis, o que pode ser observado também no gráfico, na Figura 10, que relaciona as emissões desse poluente com os combustíveis utilizados. Este fato pode representar um excesso de amônia na etapa de catálise, uma vez que o sistema SCR, diante do funcionamento do motor em regime transiente, caracterizado por rápidas mudanças nas cargas e nas temperaturas de exaustão, pode apresentar dificuldades de operação (FENG; LU, 2015). Uma hipótese complementar é que, dada a função da amônia no processo de catalisar o NO_x e a injeção constante de ureia, observa-se que o combustível que emitiu menos NO_2 , no caso o biodiesel, foi o agente que apresentou a maior emissão de NH_3 , o inverso ocorreu com o uso do diesel, o qual desencadeou a maior emissão de NO_2 e menor para NH_3 . Este fato, sugere que as moléculas de NH_3 , com o uso do biodiesel, tiveram menor possibilidade de reação com os NO_x , sendo eliminadas do processo, sem interagir.

Isso indica que os motores novos, os quais contêm o sistema SCR, precisam passar por algum ajuste, a fim de evitar a emissão de amônia quando usarem biodiesel.

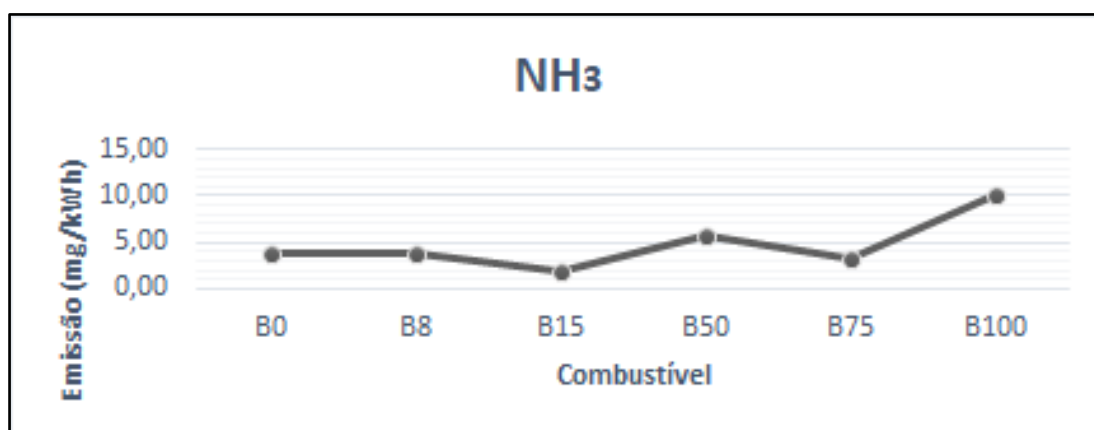


Figura 10 – Emissões médias de amônia com o uso dos diferentes combustíveis.

Quanto ao óxido nitroso (N_2O), o qual apresentou emissões maiores que NH_3 em uma ordem de grandeza, os combustíveis que apresentaram maiores emissões foram o diesel e o biodiesel padrão em relação aos demais, sendo que entre esses dois não houve diferença na emissão média (com significância de 5%). As demais misturas mantiveram a emissão média constante de acordo também com a ANOVA ($p < 0,05$). O gráfico da Figura 11 retrata essa tendência.

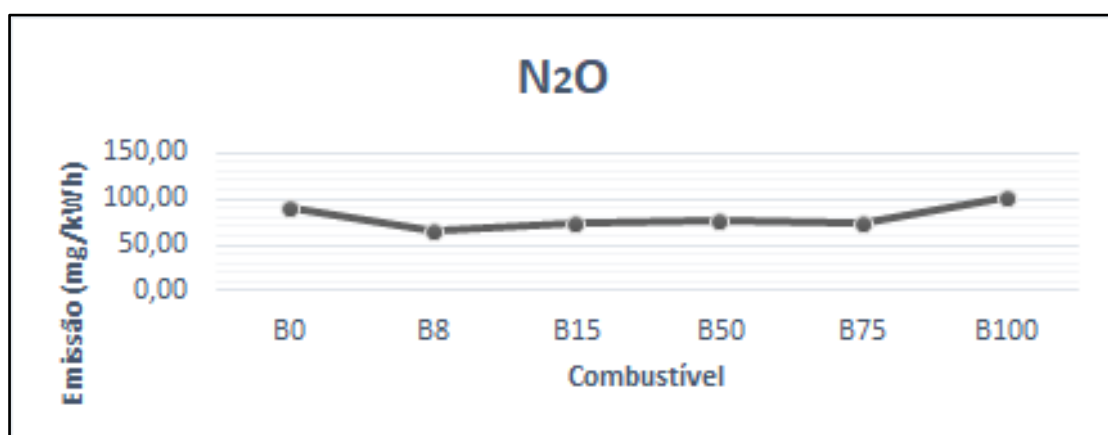


Figura 11 – Emissões médias de óxido nitroso com o uso dos diferentes combustíveis.

O óxido nitroso é um gás incolor com um cheiro doce que não é regulamentado pelas legislações de emissões no Brasil, pois este composto, em termos de legislação, não entra nos limites estabelecidos para o NO_x , apesar deste, assim como o monóxido de nitrogênio e o dióxido de nitrogênio, ser quimicamente um óxido de nitrogênio (CAPANA, 2008). Um dos maiores problemas da emissão do N_2O é esse gás contribui significativamente para o efeito estufa, tendo potencial de aquecimento global 310 vezes superior ao CO_2 (IPCC, 1997).

Segundo Capana (2008), as emissões de N_2O em motores Diesel são geralmente bem menores que em motores do ciclo Otto abastecidos com gasolina e equipados com catalisadores de 3 vias. E de acordo com a CETESB, 2012 as emissões totais de N_2O no Estado de São Paulo aumentaram em 6% de 2009 a 2012 para os veículos do ciclo Diesel.

Esse gás, assim como a amônia, pode ser emitido devido à problemas no funcionamento do sistema de pós-tratamento de gases de escape - SCR (WANG *et al.*, 2013). Visto que, processos indesejáveis podem ocorrer neste sistema, de modo a criar reações competitivas com oxigênio, que podem produzir emissões secundárias, reduzindo a capacidade de neutralização das emissões de óxido nitroso (MAJEWSKI, 2005).

4.2.3 Óxidos de Carbono e Compostos Sulfurados

Os resultados discutidos nesta seção dizem respeito às emissões dos compostos: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e sulfeto de carbonila (COS).

A emissão quantitativa desses compostos em mg/kWh conforme o combustível usado no teste da bancada está expressa na Tabela 9.

Tabela 9 - Emissões médias (mg/KWh) para os óxidos de carbono e compostos de enxofre.

	B0 (N=3)	B8 (N=5)	B15 (N=5)	B50 (N=5)	B75 (N=3)	B100 (N=3)
CO₂	501000 ±1344	513000 ± 6322	500000 ±6001	507000 ± 6755	509000 ± 2440	527000 ± 4776
CO	118,0 ± 14,8	169,2 ±148,8	69,8 ± 4,0	66,6 ± 5,5	56,5 ± 2,0	49,2 ± 1,8
COS	2,5 ± 0,7	4,9 ± 1,2	1,3 ± 0,5	1,4 ± 0,2	2,6 ± 0,6	2,0 ± 0,6
SO₂	58,4 ± 12,2	74,1 ± 9,2	48,7 ± 6,7	52,8 ± 11,5	50,9 ± 7,1	57,8 ± 5,1

No Apêndice 4 podem ser observadas as comparações que foram consideradas neste estudo, juntamente com o resultado da ANOVA, onde o X indica que não houve uma diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias e para os resultados que apresentaram diferenças significativas foram indicados os tratamentos dominantes.

O teste ANOVA, mostrou que a variação do combustível usado nos testes não alterou significativamente ($p < 0,05$) a emissão média de monóxido de carbono (CO). A concentração emitida ficou abaixo dos limites estabelecidos pelo PROCONVE (Tabela 3) que é de 4 g/kWh.

O CO é um gás asfixiante e subproduto resultante da combustão incompleta de combustíveis. Sua formação ocorre quando a relação ar/combustível é rica e há falta de oxigênio, isto ocorre durante a partida dos veículos, e em regiões de altas altitudes onde o ar é mais rarefeito, por exemplo (MANAHAN, 2001).

A combustão pode ser descrita como uma conversão do combustível em hidrocarbonetos menores, seguida de oxidação para formar aldeídos e cetonas, que por sua vez são transformados em CO, que, após sua oxidação, geram CO₂. Isso ocorre desta forma quando a combustão tem as condições necessárias para ocorrer de forma completa, caso contrário, os resultados da queima do combustível são compostos intermediários do processo, como o CO (YARED, 2014).

Nos Estados Unidos, segundo o relatório da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 1993), as fontes móveis são responsáveis por mais de 90% da emissão de CO no país. Um cenário semelhante ocorre no Brasil, sendo que na cidade de São Paulo mais de 90% das emissões de CO é proveniente da frota de veículos automotores (ÁLVARES JUNIOR *et al.*, 2002).

Para o dióxido de carbono (CO₂), observou-se (Apêndice 4) que a maior emissão ocorreu com o uso do biodiesel, sendo significativamente maior ($p < 0,05$) que a emissão para todas as outras misturas utilizadas como combustível, inclusive o diesel padrão. Pode-se ainda observar que o B8 e o B75 também apresentaram emissão significativamente maiores do que as emissões com o uso do diesel S10.

Muitas vezes as emissões de CO₂ são menosprezadas, uma vez que esse composto não é tóxico aos seres humanos em baixas concentrações. Entretanto, a inalação do gás carbônico em excesso pode levar a pessoa exposta rapidamente à sintomas como sudorese e dores de cabeça, que podem, dependendo da concentração, ser seguidos de perda de consciência e em casos extremos de morte, uma vez que esse gás pode causar asfixia e falta de O₂ no sangue (DOCKERY; POPE, 1994). O CO₂ é considerado um

importante gás que causa o efeito estufa e está associado à mudança climática global. Este fato é agravado, uma vez que seu teor na atmosfera pode ser duplicado a cada século (REAY *et al.*, 2007).

A formação deste poluente se dá pois durante o processo de combustão, o oxigênio e o carbono combinam-se gerando o CO₂, quando a combustão se dá na forma completa.

Os resultados encontrados neste estudo não são triviais, considerando estudos anteriores, os quais, na maioria, encontraram um decréscimo de emissão de CO₂ conforme a adição do biocombustível nos testes. Vale salientar que, como a qualidade da combustão depende da composição do combustível utilizado, entre outros fatores, é possível que a composição do biodiesel usado neste estudo tenha possibilitado a alta emissão desse composto.

No trabalho de Armas *et al.* (2002) foi relatado que, o biodiesel resultou em menores emissões de CO₂ do que o diesel, o que o autor atribuiu ao menor teor de hidrogênio e carbono do biocombustível.

Além disso, Armas *et al.* (2004) indicam que o uso do biodiesel pode provocar uma redução de 50 a 80% nas emissões globais de CO₂ em relação ao diesel fóssil.

Dorado *et al.* (2003) realizaram teste com biodiesel metílico de óleo de oliva e diesel puro em um motor operando em estado estacionário. Para este estudo, também verificou-se a redução, de aproximadamente 9%, na emissão de CO₂ com o uso do biodiesel.

As emissões dos óxidos de carbono estão expostas nos gráficos da Figura 12.

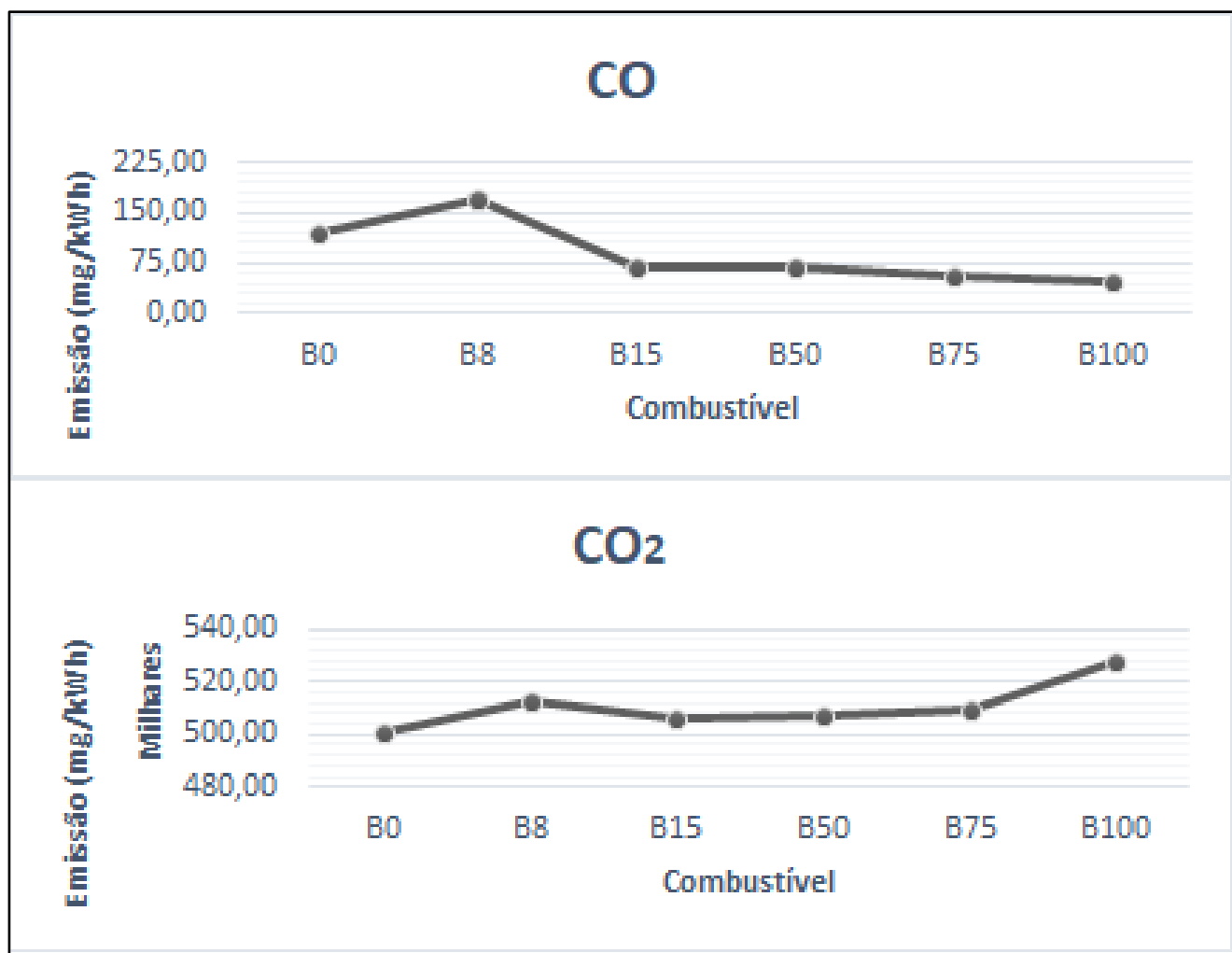


Figura 12 – Emissões médias de óxidos de carbono com o uso dos diferentes combustíveis.

Quanto aos compostos que contém enxofre, os gases detectados pelo FTIR foram o dióxido de enxofre (SO₂) e o sulfeto de carbonila (COS), onde a emissão de ambos relacionado com o combustível usado está representada na Figura 13.

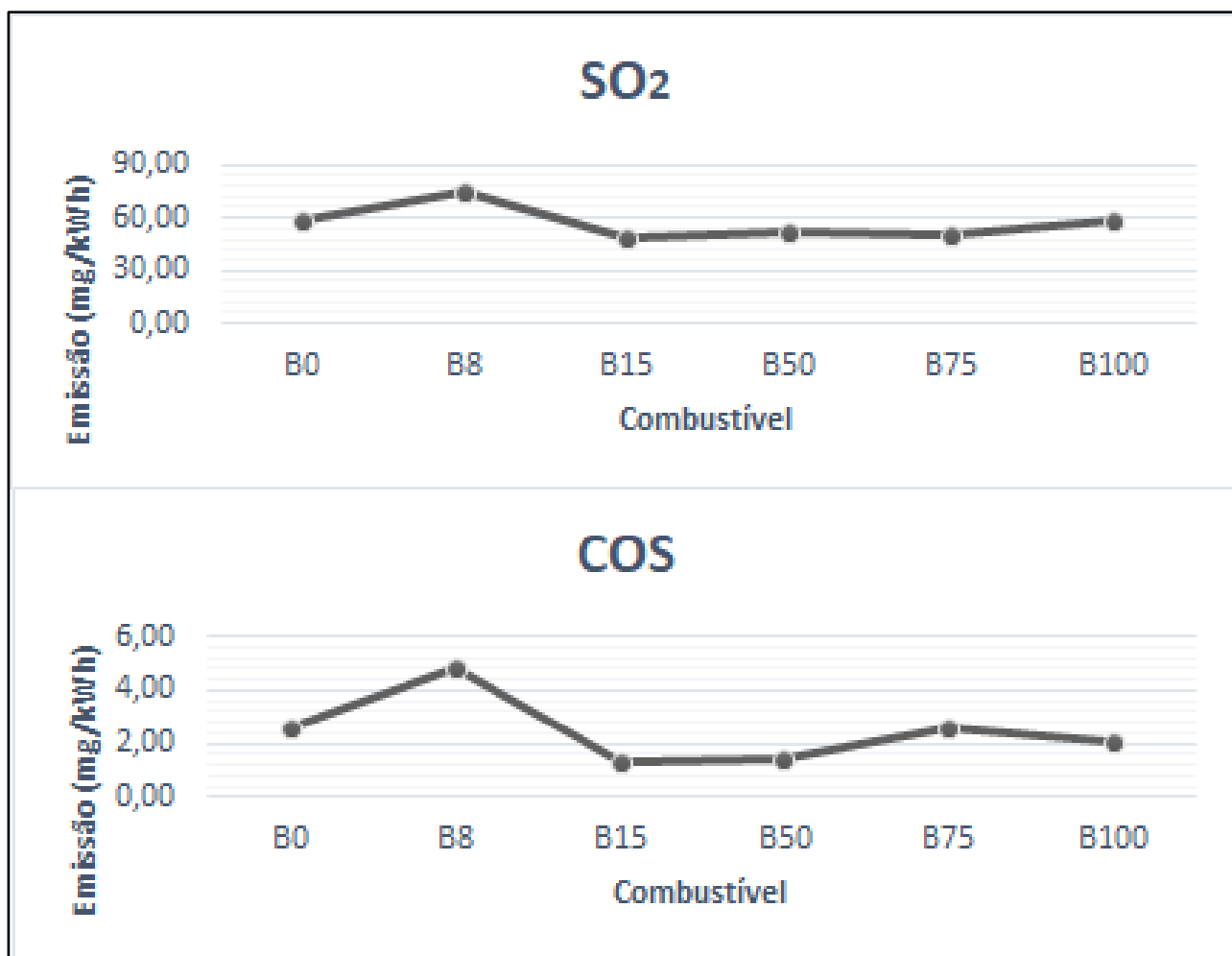


Figura 13 – Emissões médias de compostos contendo enxofre com o uso dos diferentes combustíveis.

Entre os óxidos de enxofre emitidos na atmosfera, o SO₂ representa cerca de 95% da quantidade total emitida, sendo um poluente com periculosidade para os animais e vegetais (MING-HO, 2005).

O SO₂ é um gás altamente irritante, e solúvel em água, sendo facilmente absorvido pelas vias aéreas superiores. Além disso, segundo Dockery e Pope (1994), a exposição intensa pode levar a edema pulmonar, e essa reação pode causar morte.

Sua formação ocorre, pois, combustíveis como o diesel, apresentam enxofre em sua composição. Assim, no processo de combustão, boa parte do enxofre sofre oxidação formando SO₂, que pode reagir com H₂O e formar ácidos, como o ácido sulfúrico que traz efeitos à saúde humana, assim como

danos à equipamentos. Deste modo o teor de enxofre presente no combustível é diretamente proporcional a concentração do gás SO_2 emitido pelo escape (CAPANA,2008).

Porém, analisando as emissões de SO_2 na Figura 13, assim como o resultado da análise estatística aplicada (Apêndice 4), observa-se que a mistura que mais gerou o SO_2 foi o B8, sendo que essa concentração foi significativamente maior ($p < 0,05$) que o B15, B50, B75 e o B100, e não apresentou diferença de emissão média quando comparado com o B0. Entre os combustíveis puros, diesel e biodiesel, não houve diferença de emissão para o dióxido de enxofre.

Esse resultado foi inesperado diante da composição dos combustíveis utilizados, uma vez que o combustível que continha a maior concentração de enxofre era o biodiesel (Tabela 5).

No processo de combustão, todo o enxofre contido no óleo diesel é oxidado, sendo a maioria emitido na forma de SO_2 . Porém, uma pequena fração de cerca de 3% é convertida em trióxido de enxofre (SO_3) no escapamento, que reage facilmente com a água formando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e material particulado (SQUAIELLA, 2010). Deste modo, uma hipótese para a emissão relativamente baixa de SO_2 com o uso do biocombustível, é que nessa configuração, dada a quantidade de oxigênio disponível na mistura, o SO_2 esteja sendo oxidado e emitido na forma de SO_3 ou H_2SO_4 .

Não há limites de emissões para os compostos contendo enxofre na Resolução nº 403 do CONAMA de 2008 que regulamenta a fase P7, devido as baixas concentrações encontradas nos fluxos de escape desses compostos, sendo assim considerados de baixo risco ao meio ambiente. Porém o teor de enxofre é controlado nos combustíveis, sendo um parâmetro regulamentado pela Resolução Nº 45 de 25 de agosto de 2014 da ANP que também estabelece em qual setor - rodoviário, agrícola, industrial, etc - cada combustível deve ser utilizado de acordo com a concentração de enxofre que possui.

Outro composto contendo enxofre que foi detectado pelo FTIR foi o sulfeto de carbonila (COS), que apresenta baixa reatividade e é um dos mais abundantes gases que contém enxofre na atmosfera. Esse composto tem significativas fontes naturais, como árvores e outras espécies de plantas, e as

fontes antrópicas incluem a queima de biomassa e emissões veiculares (BRAGA,2005).

Assim como o SO₂, o sulfeto de carbonila apresentou maior emissão para o B8, seguido do B75, com concentrações significativamente ($p < 0,05$) mais elevadas que para todos os demais combustíveis. De modo que a utilização do biodiesel e do diesel (B100 e B0) não apresentou diferença significativa em termos de emissão de COS.

5. CONCLUSÃO

Através das análises realizadas neste estudo, revelou-se a influência da variação de combustível, assim como das suas propriedades físico-químicas, na emissão de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, compostos sulfurados e óxidos de carbono.

Comparando apenas os combustíveis: diesel padrão e o biodiesel (B100), observou-se que, de maneira significativa, o biodiesel se mostrou mais poluente que o diesel para os compostos: dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), formaldeído (HCHO) e n-octano (NC_8), enquanto que o uso do diesel emitiu maiores concentrações de poluentes apenas para o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o propano (C_3H_8).

Vale ressaltar que apenas os hidrocarbonetos aromáticos (AHC) apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento.

Para os poluentes legislados, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio ($\text{NO}+\text{NO}_2$) e hidrocarbonetos não metano, as emissões encontradas ficaram abaixo do limite estabelecido pela Resolução nº 403 do CONAMA de 2008, conforme a fase P7 do PROCONVE. Este fato indica a eficiência dos sistemas de pós-tratamento dos gases de escape (SCR) e reforça a importância do uso de diesel com teor reduzido de enxofre para o controle das emissões de poluentes.

Esses resultados apontam divergências em relação a outros estudos encontrados na literatura, bem como o recorrente incentivo, de um modo geral, à utilização do biodiesel no Brasil, já que cada vez mais este é considerado uma fonte de energia segura quanto às emissões de poluentes. Entretanto, preocupações e críticas ainda são levantadas em relação ao seu uso, principalmente por questões associadas a aspectos sociais e econômicos ligados à produção dos combustíveis alternativos.

É importante observar que é, de fato, necessário buscar diminuir a dependência do uso de combustíveis fósseis, visto a elevada emissão de poluentes relacionada à utilização do diesel, e a relação entre a qualidade do ar e a saúde das pessoas. Para isso, deve-se procurar alternativas viáveis para o transporte de cargas no Brasil, o qual movimenta os diversos setores

econômicos no país, além de melhorias no transporte coletivo nas grandes cidades, investimento e incentivo a transportes alternativos e a realização de mais estudos acerca de combustíveis alternativos e seus impactos.

De maneira geral, este estudo tem potencial para auxiliar a compreensão dos efeitos sobre as emissões diante da variação dos combustíveis, além de contribuir na discussão sobre a inserção de biocombustíveis nos motores, e sobre a necessidade de melhorias e adaptações nas tecnologias dos sistemas veiculares frente ao uso de novos combustíveis.

Visto isso, os resultados discutidos nesta pesquisa devem ser complementados por estudos adicionais que relacionem, por exemplo, os parâmetros do motor às emissões de poluentes, dado a variação do combustível. Assim, pode-se investigar quais as condições em que o motor é submetido, que desencadeiam as emissões mais significativas e, deste modo, buscar alternativas para controlá-las.

REFERÊNCIAS

ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO J. V.; HIRAI, E. Y. **Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel**. Rev. Saúde Pública vol.39 no.3 São Paulo, 2005.

AHN, K. **Microscopic fuel consumption and emission modeling**. (Master of Science in Civil and Environmental Engineering). Virginia, 1998

ÁLVARES JUNIOR, O.M.; Lacava, C.I.V.; Fernandes, P.S. **Emissões Atmosféricas**. Brasília, SENA/DN, 373 p. 2002.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 15** de 17 de julho de 2006.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 65** de 09 de dezembro de 2011.

ARMAS, O.; LAPUERTA, M.; BALLESTEROS, R. **Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils**. 2002.

BEHAR, Maxim. **Motores diesel**. São Paulo: Hemus, 1978.

BENEVIDES, Pedro. **Manual do motor diesel: teoria, operação, manutenção**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará. Imprensa Universitária, 1971.

BOWMAN, C.T. **Control of combustion-generated nitrogen oxide emission: technology driven by regulation**. Australia, 1972.

BRAGA, A.; BÖHM, M. B.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. **Poluição atmosférica e saúde humana** - REVISTA USP, São Paulo, n.51, p. 58-71, setembro/novembro 2001- São Paulo, 2001

BRAGA, B. *et al.* **Introdução à engenharia ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRANCO, S.M.; MURGEL, E. **Poluição do ar**. São Paulo: Editora Moderna, 1995.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em <
<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel> >. Acesso em: 27 de nov 2017d.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Óleo Diesel**. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155combustiveis/1857-oleo-diesel> >. Acesso em 03 de dez 2017e.

BRASIL. Associação Nacional de Veículos Automotores. **Diesel e Emissões: A Nova Legislação 2012**. 1 ed. São Paulo, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 403**, publicada em 12 de novembro de 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 3**, de 28 de junho de 1990.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 315**, de 29 de outubro de 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 8**, de 31 de agosto de 1993.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/perguntasfrequentes?catid=10>>. Acesso em: 10 out. 2017a.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>>. Acesso em: 13 out. 2017b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Revisão da Resolução CONAMA nº 03/90**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.002704/2010-22>> Acesso em: 03 jul. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Poluentes Atmosféricos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos>> Acesso em: 26 out. 2017c.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. Brasília, D.F., 2011.

BRASIL. **Resumo PROCONVE** – Atualizado em 11/2013. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidadedo-ar/controle-de-emissoes-veiculares> >. Acesso em: 01 dez 2017a.

BRICKUS, L. S. R.; NETO, F. R. A. **A qualidade do ar de interiores e a química**. Rio de Janeiro, 1998.

CAPANA, G.H. **Estudo do impacto do enxofre presente no diesel na emissão de poluentes e em tecnologia de pós tratamento de gases de escape**. São Paulo, 2008.

CARMO, A. T.; PRADO, R. T. A. **Qualidade do ar interno**. Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, TT/PCC/23 - São Paulo, 1999.

CHAKRADEO, P. P. *et al.* **Effect of benzo(a)pireno and methyl(acetoxymethyl)nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture**. Cellular Biology International, Amsterdam, 1993.

CHISTIMANN, R.U. **Estatística Aplicada**. 2d. E.Blucher. São Paulo, 1985.

CNT - Confederação Nacional dos Transportes. **A fase P7 do proconve e o impacto no setor de transporte**. 2ed. Brasília, 2012.

COLTHUP, N.B.; DALLY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**, 3rd, 1990.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) - **A evolução das emissões veiculares no estado de São Paulo: uma nova abordagem no período de 2009 a 2012**. São Paulo, 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) **Padrões de qualidade do ar**. Disponível em: < <http://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/> >. Acesso em: 04 jul. 2018.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) **Qualidade do ar**. Disponível em: < <http://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/> >. Acesso em: 25 out. 2017.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2009**, São Paulo, 2010.

COSTA, M. F. B.; COSTA, M. A. F. **Exposição ocupacional a compostos orgânicos voláteis na indústria naval**. Fundação Oswaldo Cruz, Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana / Escola Nacional Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2002.

CURTIS, L.; Rea, W.; Smith-Willis, P.; Fenyves, E.; Pan, Y.; **Environ. Int.** 2006.

D'AGOSTO, M. A; JACQUES, L. C. A; OLIVEIRA; C. M. **Transportes em perspectiva: uma contribuição dos pesquisadores brasileiros para o futuro dos transportes**. 1 ed. Rio de Janeiro, 2014.

DAPPER, S; *et al.* **Poluição do ar como fator de risco para a saúde**: uma revisão sistemática no estado de São Paulo, São Paulo, 2016.

DI-Y; CHEUNG, C. S.; HUANG, Z. **Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel from waste cooking oil**. Science of the Total Environment, 407, 835–46, 2009.

DOCKERY, D. W.; POPE, C. A. **Acute respiratory effects of particulate air pollution**. Boston, 1994.

DORADO, MP.; Ballesteros, E.; Arnal, JM.; Gomez, J.; López, F.. **Exhaust emissions form a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil**. 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Automobiles and Carbon Monoxide**. Fact Sheet OMS – 3. 1993.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Automobile emissions**: an overview. EPA, 1994. Disponível em <<http://www.epa.gov/otaq/consumer/05-autos.pdf>>. Acesso em: mai. 2018.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Clean Air Act**. Disponível em < <http://www.epa.gov/air/caa/> > Acesso em : 20 nov. 2017a.

EPA -United States Environmental Protection Agency. **Volatile Organic Compounds Emissions**. Disponível em < <https://cfpub.epa.gov/roe/> > Acesso em: 22 nov. 2017b.

ERWENT, R. G. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**, Environmental Science & Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, Vol. 4, 1995.

FAIZ, A.; WEAVER, C. S.; WALSH, M. P. **Air pollution from motor vehicles**. The Wolrd Bank, Washington, D.C., 1996.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. **Amônia (NH₃) Atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise**. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo, 2003.

FENG, T & LÜ, L. **The characteristics of ammonia storage and the development of model-based control for diesel engine urea-SCR system**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 28, p. 97-109, 2015.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. **NO_x reduction from biodiesel fuels**. Energy & Fuels, v.20, p.376-382, 2006.

FILHO, J. B. G. **Poluição do Ar**. Aspectos técnicos e econômicos do meio ambiente. Disponível em: <

<http://www.luzimarteixeira.com.br/wpcontent/uploads/2011/03/poluicao-do-ar-aspectos-tec-e-meio-ambiente.pdf>> Acesso em: 25 out. 2017.

FONSECA, J.S.; MARTINS G.A.; TOLEDO, G.L. **Estatística Aplicada**. Atlas, São Paulo, 1976.

FORNARO, A. **Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil?** Disponível em: < Acesso em: 28 out. 2017.

GOMES, S.; DOMICIANO, S. M. **O impacto dos aerossóis na temperatura** - VII Semana de Engenharia Ambiental - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Paraná, 2009.

GONÇALVES, C. M. S. **Estudos de biodegradação de COV's e aplicação na torre biológica de pratos**. Departamento de Eng. Biológica, Universidade do Minho, Portugal, 2004.

GRABOSKI, M.S.; MCCORMICK, R.L. **Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998.

GUIMARÃES, C. S. **Controle e monitoramento de poluentes atmosféricos**. 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

HARRISON, R.M. **In Air Pollution and Health**, Issues in Environmental Science and Technology. The Royal Society of Chemistry, p. 57-73, 1998.

HAYHURST, A.N.; VINE, I.M. **Nitric oxide formation from N₂ in flames: the importance of prompt NO**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores — Proconvel/ Promot/Ibama**, 3ed. — Brasília: Ibama/Diqua, 2011. 584 p. 2017

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Diretrizes do IPCC para os inventários nacionais de gases de efeito estufa**. Reino Unido, 1997.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of working group I to the Fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on climate change**. Cambridge and New York, 2007.

JAIN, N.; Pathak, H.; Mitra, S.; Bhatia, A,. Emission of methane from rice fields – A review. *Journal of Scientific & Industrial Research* 63, 101-115. 2004.

JUNIOR, J. de S. P. **Legislação brasileira sobre poluição do ar**. Disponível em: < <http://bd.camara.gov.br/bd/> > Brasília, 2007. Acesso em: 15 nov. 2017.

KAWANO, M. **Padrões da qualidade do ar no Brasil**. Disponível em: < http://www.prppg.ufpr.br/site/sba-maui/wp-content/uploads/sites/53/2018/04/14-00-mauricy_kawano_sbmaui_padroes_qualidade_ar.pdf> Acesso em: 03 jul. 2018.

KEAN, A. J.; LITTLEJOHN, D.; BAN-WEISS, G. A.; HARLEY, R. A.; *et al.* **Trends in on-road vehicle emissions of ammonia. Atmospheric Environment.**, 2009.

KOLESNIKOVAS, C.; OLIVEIRA, E.; DUARTE, U. **Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada à gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial**. São Paulo, 2017.

LACERDA, A.; LEROUX, T.; MORATA, T. **Efeitos ototóxicos da exposição ao monóxido de carbono: uma revisão**. Pró-Fono Revista de Atualização Científica, Barueri, v. 17, n. 3, p. 403-412, set.- dez. 2005.

LEE, S.C; CHIU, M.Y; HO, K.F, ZOU, S.C; WANG, X. **Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong**. Waltham: c 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502000401>> Acesso em: mai. 2018

LOPES, M.; SERRANO, L.; RIBEIRO, I.; *et al.* **Emissions characterization form EURO 5 diesel/biodiesel passenger car operating under the New European Driving Cycle**. Atmospheric Environment. 2014.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, vol. 70, 1999.

MAHLE. **Manual Técnico - Motores de Combustão Interna**. 1 ed. 2016. Disponível em: < <http://www.mahle-aftermarket.com/media/local-media-latin-america/downloadcenter/technical-materials/2016-04-19-manual-curso-de-motores-2016-2.pdf> > Acesso em: out. 2017.

MAJESWKI, W. A.; KHAIR, M. K. **Diesel emissions and their control**. Warrendale. SAE Publications, 2006.

MAJEWSKI, W. A. **SCR Systems for Mobile Engines**. 2005.

MANAHAN, S. **Química ambiental**. 9ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

MANAHAN, S.E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

MARTINS, C. A. **Emissões de nox em combustor pulsante do tudo de Rjke operando com combustível gasoso**. São José dos Campos: INPE, 1998.

MARTINS, D. J. M. **Biodiesel, a alternativa energética brasileira para o setor de transportes público e de cargas**, COPPE/UFRJ, 2006, Disponível em: < <http://www.compostagem.com.br/textos/Biodiesel-Deraldo.pdf>> Acesso em: 17 nov. 2017.

MAZIERO J.V.A.G. *et al.* **Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol combustível**. Engenharia na Agricultura, Viçosa, 2006

MILLER, J.; BOWMAN, C. **Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion**. Energy Combustion Science, 1989.

MING-HO, Y. **Environmental Toxicology: biological and health effects of pollutants**. 2d ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **PROCONVE: Programa de controle de poluição do ar por veículos automotores**. Disponível em < <http://www.mme.gov.br>> Acesso em: 02 de nov. de 2017a.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Resolução do CONAMA 5, de 15 de junho de 1989**. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res89/res0589.html> > Acesso em: 21 nov 2017b.

MME - Ministério de Minas e Energia. Programas. **Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel**. Disponível em: < http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf > Acesso em: 01 dez. 2017.

MORETTIN, P.A. **Estatística Básica**. Saraiva, 6ed.rev.atual. São Paulo, 2010.

MOSIER, A. R.; DUXBURY, J. M.; FRENEY, J. R.; HEINEMEYER, O.; MINAMI, K. **Assessing and mitigating N₂O emissions from agricultural soils**. Climatic Change, v. 40, p. 7-38, 1998.

MUÑOZ, M. MORENO, F. & MOREA, J. **Emissions of an automobile diesel engine fueled with sunflower methyl ester**. v.47, n.1, p. 5-11, 2004.

MWM INTERNATIONAL. Manual de treinamento motor Diesel. 2013.

MWM INTERNATIONAL. **MaxxForce H**. Disponível em: < <http://www.navinternational.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Produto/Arquivo/242.pdf>> Acesso em: nov 2017.

NETTO, A. D. P. *et al.* Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and their nitrated derivatives (NHPAS): a review of methodology. **Química Nova**, São Paulo, 2000.

OBERT, E. F. **Motores de combustão interna**. Editora Globo, Porto Alegre: tradução Fernando Luiz Carraro, 1971.

OLIVEIRA, M.C.P.P. **Espectrometria no Infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared):** validação da análise do teor de uréia e de outros parâmetros do leite. Belo Horizonte, 2011.

OMS - Organização mundial da saúde. **Air Quality Guidelines.** Global update, 2005.

ONU – Organização das Nações Unidas. **Biofuel production Technologies:** status, prospects and implications for trade and development. Nova Iorque, 2008.

ONURSAL, B., GAUTAM. S.P., **Vehicular Air Pollution: Experiences from Seven Latin American.** World Bank Technical Paper, no.373, 1997

OSHA - Occupational Safety and Health Administration. **Occupational Chemical Database.** - EUA. Disponível em: <<https://www.osha.gov/chemicaldata/>> Acesso em: jun. 2018

PARANÁ, Instituto Ambiental do Paraná (IAP). **Fontes de Poluição Atmosférica.** Disponível em:<<http://www.iap.pr.gov.br/pagina-1415.html>>. Acesso em: 13 out 2017.

PARANÁ. Aimara Tavares Puglielli. Instituto Ambiental do Paraná (IAP). **Relatório da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Curitiba.** Curitiba, 2009.

PARREIRA, F. V.; CARDEAL, Z. L. **Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida.** Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G., 2005.

PEIXOTO, R. A. **Difusão do Uso de Fluidos Alternativos em Sistemas de Refrigeração e Ar Condicionado: Fluidos Refrigerantes Alternativos aos HCFCs.** Instituto Mauá de Tecnologia – IMT. Disponível em: <http://www.protocolodemontreal.org.br/site/images/publicacoes/programa_brasileiro_eliminacao_hcfc/Uso_de_Fluidos_Alternativos_em_Sistemas_de_Refrigerao_e_Ar_Condicionado_-_Artigos_Tcnicos.pdf> Acesso em: 30 out. 2017.

PERRINO, C.; CATAMBRONE, M.; BUCCHIANICO, A. D. M. D.; ALLEGRI, I. **Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions.** Atmospheric Environment, 2001.

PETROBRAS - **Óleo diesel.** Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/oleo-diesel/>> Acesso em: 03 nov 2017.

PETROBRAS. **Processos especiais: Hidrorrefino** – tratamento de nafta de coque, nafta craqueada e instáveis para a produção de diesel/ Unidade de

geração de hidrogênio – UGH e PSA. Universidade Petrobras – Escola técnica, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

PHAN, N. T.; KIMA, K. H.; SHON, Z. H.; JEON, E. C.; *et al.* **Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. Atmospheric Environment.** No. 65, p. 177-185, 2013

POTIN, O. *et al.* Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)contaminated soil by filamentous fungi isolated from the soil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Oxford, 2004

RAINE, R. *et al.* **Modeling of nitric oxide formation in spark ignition engine with a multizone burned gas.** Combustion and Flame, 1995.

REAY, D.S.; Grace, J. **Carbon Dioxide: Importance, Sources and Sinks.** In: REAY, D. S.; HEWITT, C.N.; SMITH, K. A.; GRACE, J. Greenhouse Gas Sinks. CAB International, 2007.

RIBAS, W.F.; BILOTTA, P.; JANISSEK, P.R CARVALHO FILHO, M.A.S. *et al.* **Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NOx.** Curitiba, 2016.

RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO, J. V. **Efeitos das queimadas na saúde humana.** Estud. av. vol.16 no.44, São Paulo, Jan./Apr. 2002.

SANT'ANNA, Anselmo Laurini. **Proconve P7: Teremos resultados positivos ao meio ambiente?** In: Simpósio Internacional de Ciências Integradas da UNAERP Campus Guarujá, VII, 2011, São Paulo.

SANTANA, Eduardo; *et. al.* **Padrões de qualidade do ar:** Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia. São Paulo, 2012

SANTANA, S.S.M. **Emissões gasosas de combustão diesel e de biodiesel utilizando motor Euro V e sistemas de pós-tratamento SCR em dinamômetro de bancada** - Curitiba, 2015.

SCHUMACHER, L.G., MARSHALL, W. KRAHL, J. WETHEREL, W.B. & GRABOWSKI, M.S. **Biodiesel emissions data from series 60 DDC Engines.** Transaction of the ASAE. v. 44, n.6, p.1465-1468, 2001.

SIGNOR, D.; PISSIONI, L. L. M.; CERRI, C. E. P. **Emissões de gases de efeito estufa pela deposição de palha de cana-de-açúcar sobre o solo.** Bragantia vol.73 no.2 Campinas abr./jun. 2014, Epub 10-Jun-2014, São Paulo, 2014.

SILVA, L. T.; MENDES, J. F. G. **Determinação do índice de qualidade do ar numa cidade de média dimensão** - 2º Congresso Luso-Brasileiro para o Planeamento Urbano, Regional, Integrado e Sustentável - Universidade do

Minho, em Braga, Portugal, 2006. Traffic emissions. **Atmospheric Environment**, 2001.

SILVA, R. M. C. F. **Cinética e modelagem do reator HDT**. 316 p., Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1995.

SQUAIELLA, L. L. F. **Efeitos do sistema de recirculação dos gases de escape no controle de emissões de NOx em motores a diesel**. Campinas, 2010.

TADANO, Y. S.; GODOI, R.H.M; BORILLO, G. C.; GODOI, A. F. L.; *et al.* **Gaseous emissions from a heavy-duty engine equipped with SCR aftertreatment system and fuelled with diesel and biodiesel: Assessment of pollutant dispersion and health risk**. Science of the Total Environment. 2014.

TURNER, R. S. **An introduction to combustion: concepts and applications**. New York: McGraw-Hill; 1996.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**. Air and Radiation, 2002.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Particulate Matter | Air & Radiation**. Disponível em: < www.epa.gov/oar/particlepollution/ > Acesso em: 30 nov. de 2017.

VARELLA, C. A. A.; SANTOS, G. S. **Noções básicas de motores diesel**. 1 ed. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

WANG, Z.; ZHENG, H.; LUO, Y.; DENG, X.; HERBERT, S.; XING, B. **Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil**. Environmental Pollution, 174, 289-296, 2013.

YARED, C.A. **Levantamento do estado da arte da emissão de poluentes atmosféricos em motores à ignição por centelha**. Curitiba, 2014.

APÊNDICE 1 – ANOVA PARA OS HIDROCARBONETOS

	CH4	NMHC	C2H2	C2H4	C2H6	C3H6	C3H8	C4H6	AHC	HCHO	NC8
B0 - B8	X	X	X	B8	X	X	X	X	X	X	X
B0 - B15	X	X	X	B15	X	B15	B0	X	X	X	X
B0 - B50	X	X	B0	B50	X	X	X	X	-	B50	X
B0-B75	X	X	B0	B75	X	X	B0	X	-	B75	X
B0-B100	X	B100	X	B100	B100	X	B0	X	-	B100	B100
B8-B15	X	X	X	B8	B15	B15	B8	X	-	B8	B15
B8-B50	X	X	B8	X	X	B50	B8	X	-	B8	B50
B8-B75	X	B75	B8	B75	X	X	B8	X	-	X	B75
B8-B100	X	B100	X	X	B100	B100	B8	X	-	X	B100
B15-B50	X	X	X	B50	X	X	X	X	-	B50	X
B15-B75	X	X	X	B75	X	B15	X	X	-	B75	X
B15-B100	X	B100	X	B100	B100	X	X	X	-	B100	B100
B50-B75	X	X	X	B75	X	X	B50	X	-	X	X
B50-B100	X	B100	X	X	B100	X	B50	X	-	B100	B100
B75-B100	X	X	B100	B75	B100	B100	X	X	-	B100	X

NOTA: X: não se pode afirmar a existência de diferença significativa entre as médias de emissões; – valores abaixo do limite de detecção do equipamento; para a comparação que apresentou diferença significativa de concentração emitida, foi indicado o combustível que apresentou a maior emissão média.

APÊNDICE 2 – ANOVA PARA OS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

	NO	NO₂	NO_x
B0 - B8	X	B0	X
B0 - B15	X	X	X
B0 - B50	X	B0	X
B0-B75	X	B0	X
B0-B100	X	B0	X
B8-B15	X	B15	X
B8-B50	X	B50	X
B8-B75	X	X	X
B8-B100	X	X	X
B15-B50	X	B15	X
B15-B75	X	B15	X
B15-B100	X	B15	X
B50-B75	X	B50	X
B50-B100	X	X	X
B75-B100	X	X	X

NOTA: X: não se pode afirmar a existência de diferença significativa entre as médias de emissões; para a comparação que apresentou diferença significativa de concentração emitida, foi indicado o combustível que apresentou a maior emissão média.

APÊNDICE 3 – ANOVA PARA AMÔNIA E ÓXIDO NITROSO

	N₂O	NH₃
B0 - B8	X	X
B0 - B15	B0	B0
B0 - B50	B0	X
B0-B75	B0	X
B0-B100	X	B100
B8-B15	X	B8
B8-B50	X	X
B8-B75	X	X
B8-B100	X	B100
B15-B50	X	B50
B15-B75	X	B75
B15-B100	B100	B100
B50-B75	X	X
B50-B100	B100	B100
B75-B100	B100	B100

NOTA: X: não se pode afirmar a existência de diferença significativa entre as médias de emissões; para a comparação que apresentou diferença significativa de concentração emitida, foi indicado o combustível que apresentou a maior emissão média.

**APÊNDICE 4 – ANOVA PARA OS ÓXIDOS DE CARBONO E
COMPOSTOS SULFURADOS**

	CO	CO₂	SO₂	COS
B0 - B8	X	B8	X	B8
B0 - B15	X	X	X	B0
B0 - B50	X	X	X	B0
B0-B75	X	B75	X	X
B0-B100	X	B100	X	X
B8-B15	X	X	B8	B8
B8-B50	X	X	B8	B8
B8-B75	X	X	B8	B8
B8-B100	X	B100	B8	B8
B15-B50	X	X	X	X
B15-B75	X	X	X	B75
B15-B100	X	B100	X	X
B50-B75	X	X	X	B75
B50-B100	X	B100	X	X
B75-B100	X	B100	X	X

NOTA: X: não se pode afirmar a existência de diferença significativa entre as médias de emissões; para a comparação que apresentou diferença significativa de concentração emitida, foi indicado o combustível que apresentou a maior emissão média.