

## Artigo

## Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão

Guarieiro, L. L. N.;\* Vasconcellos, P. C.; Solci, M. C.

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (5), 434-445. Data de publicação na Web: 16 de novembro de 2011

<http://www.uff.br/rvq>

### Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review

**Abstract:** Studies have been performed worldwide, which aim both the development of more accurate analytical methodologies and to identify the emission sources of pollutants. Some tests and measurements are done to characterize and control emissions in large cities, tunnels, bus stations and laboratories. The present work discuss about some tests and measurements of vehicle emissions, a subject of the INCT of Energy & Environment's researches.

**Keywords:** vehicular emissions; air pollution; biodiesel; alternative fuels; biomass fuels.

### Resumo

Estudos que visem o desenvolvimento de metodologias analíticas mais precisas e que identifiquem as fontes emissoras de poluentes, visando sua redução, vêm sendo realizados em todo o mundo. Alguns testes e medições são feitos para caracterizar e controlar as emissões nas grandes cidades, dentro de túneis, estações de ônibus e em laboratórios. Neste trabalho é discutido de forma objetiva alguns testes e medições das emissões veiculares, um dos temas das pesquisas que estão sendo realizadas no âmbito do INCT de Energia e Ambiente.

**Palavras-chave:** emissões veiculares; poluição do ar; biodiesel; combustíveis alternativos; combustíveis de biomassa.



\* SENAI CIMATEC - Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia. 41650-010, Salvador-BA, Brasil. INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290, Salvador-BA, Brasil.

✉ [lilianguarieiro@gmail.com](mailto:lilianguarieiro@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20110047](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110047)

## Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão

Lilian L. N. Guarieiro,<sup>a,b,\*</sup> Pérola C. Vasconcellos,<sup>b,c</sup> Maria Cristina Solci<sup>b,d</sup>

<sup>a</sup>SENAI CIMATEC - Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia, 41650-010, Salvador-BA, Brasil

<sup>b</sup> INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290, Salvador-BA, Brasil.

<sup>c</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 05508-000, São Paulo-SP, Brasil

<sup>d</sup>Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, 86051-990, Londrina-PR, Brasil.

\*[lilianguarieiro@gmail.com](mailto:lilianguarieiro@gmail.com)

*Recebido em 15 de agosto de 2011. Aceito para publicação em 4 de outubro de 2011*

1. Introdução
2. Emissões veiculares
3. Avaliação de poluentes veiculares em túneis e estações de ônibus
4. Testes de emissões veiculares utilizando dinamômetros
5. Conclusão

### 1. Introdução

---

Em áreas urbanas, grandes quantidades de compostos químicos são emitidas para a atmosfera pelas indústrias, veículos e decorrentes de outras atividades humanas.

Perto de 3000 diferentes compostos provenientes da ação humana já foram identificados na atmosfera, sendo a maior parte deles orgânicos. Essa mistura complexa de poluentes causa preocupação devido ao impacto que pode causar à saúde e ao ambiente. Dessa forma, a determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por questões de ordem prática, limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis para determiná-los. De uma forma geral, a escolha recai sempre sobre um grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar<sup>1</sup>, que são regulamentados e de uso universal: dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e óxidos de nitrogênio

(NO<sub>x</sub>). A razão dessa escolha está relacionada à frequência de ocorrência e aos efeitos adversos sobre o ambiente. Assim, os efeitos da poluição do ar podem ser caracterizados pela alteração de condições consideradas normais e pela potencialização de problemas já existentes, que podem se manifestar na saúde, no bem estar da população, na vegetação, na fauna, e sobre os materiais. Contudo, a atenção das autoridades e dos pesquisadores não deve se voltar apenas aos padrões de qualidade do ar, porque existem compostos que apesar de não serem regulamentados merecem atenção devido aos danos que causam ao ambiente e, principalmente, à saúde. Por isso, muita atenção tem sido dada às emissões veiculares de compostos orgânicos voláteis (COV) e ao material particulado. Em áreas urbanas, os COV emitidos pelos veículos são importantes porque muitos deles são altamente reativos e interferem na química da atmosfera. Por outro lado, o estudo das partículas também é de interesse, pois elas exercem um papel relevante para a vida e envolvem vários domínios do conhecimento.<sup>2</sup>

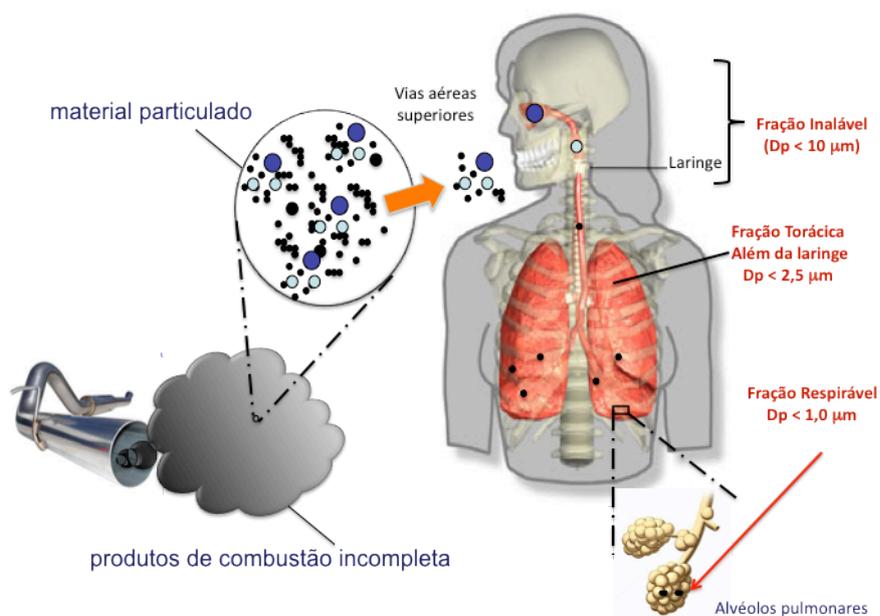
As partículas:

- agem como núcleo de condensação de nuvens, podendo modificar o clima em escala local e global, bem como afetar a visibilidade atmosférica;
- podem absorver ou espalhar a radiação solar, com efeitos potencialmente significativos para o aquecimento global;
- representam superfícies ativas sobre as quais ocorrem reações químicas e fotoquímicas atmosféricas;
- em suspensão na atmosfera, têm influência sobre a saúde humana, através de mecanismos diretos ou indiretos de atuação. Apesar dos inúmeros estudos epidemiológicos, existem ainda dificuldades na identificação da origem das partículas;
- são transportadoras de substâncias poluentes para ecossistemas terrestres e aquáticos, assim como realizam o transporte desses materiais a longas distâncias, tendo um papel importante no balanço geoquímico, na disseminação da poluição e na deposição efetiva de partículas sobre o solo e a água.

Em ambientes urbanos, a exaustão dos carros a diesel é uma importante fonte de partículas de diferentes magnitudes de tamanho (classificados como grossas, finas e ultrafinas). No caso específico das partículas grossas, elas podem ser provenientes do desgaste mecânico e dos processos de ressuspensão do solo. O material particulado emitido pelos veículos contém uma variedade de espécies

orgânicas e inorgânicas. Dentre as fontes destas espécies pode-se destacar a queima incompleta de combustível e a queima de óleo lubrificante. Em geral, a queima de diesel pode emitir partículas com conteúdo composto de material parcialmente queimado, matéria orgânica do combustível e do óleo lubrificante, carbono elementar, sulfatos, mercaptanas, óxidos metálicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA, nitro-HPA), compostos reduzidos de enxofre, entre outros componentes.<sup>3</sup>

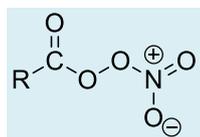
Dependendo do seu tamanho, as partículas podem se instalar em diferentes regiões do sistema respiratório (Figura 1). As partículas inaláveis grossas (fração inalável) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio ( $d_p$ ) entre 2,5 e 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$  e  $\text{MP}_{10}$ ) e as partículas finas ou respiráveis (fração torácica) são as inferiores a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ). Estudos epidemiológicos associaram a exposição às partículas à incidência de mortes prematuras, asma crônica e aumento de internações hospitalares de crianças e pessoas idosas. Em áreas urbanas, veículos a diesel são importantes fontes de emissão de partículas ultrafinas e finas que pertencem à fração respirável. As partículas ultrafinas e as nanopartículas (diâmetro aerodinâmico  $< 0,01 \mu\text{m}$ ) encontram-se na faixa de partículas finas, onde estão envolvidos diversos processos na sua formação e crescimento, como: vapores, condensação de partículas primárias, coagulação, agregados de partículas, conversão química de gases, gases voláteis, nucleação homogênea, crescimento de núcleos de condensação, e gotículas.



**Figura 1.** Representação das áreas de depósito do material particulado proveniente de processos de combustão incompleta

## 2. Emissões veiculares

Os principais poluentes lançados na atmosfera pelos veículos são provenientes do processo de combustão incompleta, quando o combustível injetado no cilindro não encontra a quantidade necessária de ar para sua queima. Estes poluentes são chamados de primários, ou seja, são emitidos diretamente pelo escapamento automotivo, como os óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e enxofre ( $\text{SO}_x$ ), alcoóis, aldeídos, hidrocarbonetos (HC), ácidos orgânicos e material particulado. Os poluentes primários podem interagir entre si ou sofrer fotólise e formar os poluentes chamados secundários, como ozônio, nitratos de peroxiacetila (PAN, Figura 2), entre outros. Estes últimos podem ser tão nocivos ao meio ambiente quanto os primários.



**Figura 2.** Estrutura química de nitratos de peroxiacetila

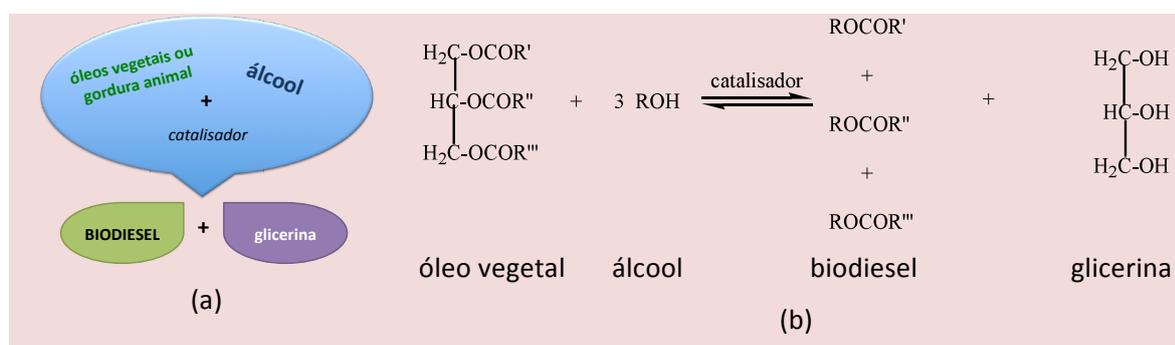
Em termos de emissões atmosféricas, os veículos são responsáveis por 10% das emissões globais de  $\text{CO}_2$ . Os Estados Unidos são responsáveis por 45% deste total e, desde 1970 eles diminuíram em 60% as emissões dos poluentes regulamentados, devido à obrigatoriedade do uso de catalisadores nos sistemas de descargas dos veículos. No entanto, no mesmo intervalo de tempo as emissões de  $\text{CO}_2$  pelos automóveis aumentaram em 70%.<sup>4</sup>

Dentre os possíveis poluentes emitidos na queima de combustíveis veiculares pode-se destacar o chumbo. A utilização do chumbo como aditivo da

gasolina foi banida em muitos países devido a sua toxicidade, mas alguns países substituíram o chumbo da gasolina por compostos aromáticos ou alquilados ramificados, que também podem causar problemas, especialmente quando emitidos por veículos com sistemas de exaustão sem catalisadores.<sup>5</sup> Como resultado da eliminação do chumbo da gasolina, em muitos países (incluindo o Brasil em 1985) na década de 1980, houve diminuição nas quantidades de chumbo na troposfera.<sup>6</sup> O chumbo pode afetar a saúde humana de diversas formas, como, por exemplo, alterar o nível de algumas enzimas, acarretar problemas renais, ser carcinogênico, entre outros.

Atualmente, no Brasil adiciona-se de 18 a 25% de álcool anidro à gasolina, mas 10% já seriam suficientes para compensar a retirada do chumbo da gasolina. Porém, existem evidências de que o uso de combustíveis alternativos como o etanol, aumenta os níveis de acetaldeído na atmosfera.<sup>7</sup>

No que diz respeito aos veículos do ciclo diesel, muitos estudos empregam óleos vegetais como alternativa para o óleo diesel. A alta viscosidade e massa molecular dos óleos e gorduras geram problemas devido à baixa volatilidade e atomização do combustível, tornando a combustão incompleta e formando depósitos no motor. Uma alternativa à alta viscosidade destes óleos é a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, mistura conhecida como biodiesel. Dessa forma, o biodiesel pode contribuir para a redução da emissão de muitas espécies poluentes para a atmosfera. Em geral, o biodiesel é produzido através da reação de transesterificação, em que óleos vegetais e gorduras animais reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido ou básico, formando biodiesel e glicerina (Figura 3).



**Figura 3.** (a) Esquema da reação de produção de biodiesel e; (b) Equação geral de uma reação de transesterificação

Desde 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel.<sup>8</sup> Atualmente, este percentual é de 5%, mas o governo brasileiro planeja aumentar o percentual da mistura nos próximos anos. A utilização de biodiesel adicionado ao diesel pode ser considerada uma estratégia econômica (redução da importação de diesel), social (fixação do homem no campo) e principalmente ambiental (redução da emissão de alguns poluentes). Contudo, em termos de desempenho, alguns estudos evidenciam uma perda de rendimento do motor. Neste caso, estudos sobre a otimização das câmaras de combustão e seu efeito na queima de um novo combustível são de grande importância. Assim, para melhorar as características de desempenho do motor, a relação ar/combustível no processo de combustão pode ser explorada para uso eficiente do oxigênio. Uma vantagem da otimização desta relação é a redução da emissão de CO.<sup>9</sup> O CO é um gás tóxico porque se liga rapidamente à hemoglobina do sangue formando um composto estável, a carbóxi-hemoglobina, que impede a hemoglobina de se ligar ao oxigênio e transportá-lo até aos pulmões. A emissão deste poluente pode ser reduzida com o uso de catalisadores nos sistemas de descargas dos automóveis.

Os veículos a diesel podem emitir centenas de espécies para a atmosfera, sendo o NO<sub>x</sub> um dos compostos emitidos em maiores concentrações. Estudos em túneis mostram que os motores a diesel produzem cinco vezes mais NO<sub>x</sub> que os veículos a gasolina e que os caminhões são responsáveis pela maior parte da emissão de material particulado.<sup>5</sup>

A grande quantidade de material carbonáceo produzido pelos motores do ciclo diesel está diretamente relacionada ao modo pelo qual o combustível é injetado na câmara de combustão e queimado. Este é injetado no ciclo de compressão mais tarde do que nos motores a gasolina e entram em ignição espontaneamente sob pressão e altas temperaturas. Com isso o ar e o combustível não se misturam totalmente antes da ignição. Por outro lado, a quantidade de compostos químicos presentes no material particulado emitido depende de parâmetros operacionais tais como a velocidade, a carga, tipo e idade do motor, bem como da composição do combustível, temperatura ambiente e umidade relativa.<sup>10</sup> Dentre os compostos emitidos na queima do diesel, destacam-se os compostos carbonilados de baixa massa molecular tais como formaldeído, acetaldeído e acetona que perfazem a maior fração dos compostos orgânicos emitidos.

Os poluentes regulados emitidos pelos veículos do ciclo diesel que utilizam biodiesel são bem

documentados, mas as emissões de compostos não regulados como os compostos carbonilados e os HPA ainda estão sendo extensivamente estudados. Dentre os compostos carbonilados emitidos, acetaldeído, formaldeído e acroleína são compostos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Pode-se destacar também o importante papel que os compostos carbonilados exercem na química da troposfera, pois eles são precursores de radicais livres (HO<sub>x</sub>), ozônio e PAN.<sup>11</sup>

Comparando as emissões de motores de ciclo diesel utilizando diesel e biodiesel, em geral, o uso do biodiesel emite menos CO (60%) que o óleo diesel, mais NO<sub>x</sub> (80%) e aumenta o potencial de formação de ozônio. Além disso, alguns estudos concluem que emissões de benzeno e aldeídos também são maiores quando se utiliza biodiesel.<sup>12,13</sup> Todavia, as emissões de aldeídos e HPA, e de outros poluentes não regulamentados precisam ser mais investigadas para se poder avaliar melhor os impactos do uso de combustíveis alternativos.

O uso do álcool como combustível, mais especificamente o etanol, tem sido largamente empregado no Brasil. O etanol e suas misturas com gasolina são alternativas ambientalmente e socialmente interessantes. No Brasil, o etanol combustível é derivado da cana de açúcar e é usado puro ou na mistura com gasolina chamada gasool (18-25% de etanol + 75-82% de gasolina). Quanto às emissões, o etanol produz em geral, menos poluentes do que a gasolina e o diesel. O álcool apresenta uma tolerância à combustão com excesso de ar, o que possibilita uma queima mais completa com menor emissão de CO e de material particulado. Por outro lado, há o aumento na emissão de aldeídos.<sup>14</sup> Sob certas condições (partida fria), os alcoóis são oxidados a aldeídos, principalmente o formaldeído (no caso do metanol) e acetaldeído (no caso do etanol).

Um estudo feito por pesquisadores brasileiros comparando as emissões de carros a gasool e a etanol investigou as emissões de HPA. Assim, pôde ser observado que o etanol emite menos HPA (92%) do que o gasool. Isto se deve à alta concentração de compostos aromáticos presentes no gasool.<sup>15</sup>

Apesar de sua alta toxicidade, o metanol também é um combustível alternativo. Em um estudo comparativo do uso de M85 (85% de metanol e 15% de gasolina) e o M0 (gasolina, sem adição de metanol) foi observado que a combustão de M85 produziu menores concentrações de compostos orgânicos (37%) e de CO (31%). Por outro lado, verificou-se o aumento nas emissões de NO<sub>x</sub> (23%) e formaldeído (cinco vezes mais altas). As emissões de outros

compostos tóxicos como o benzeno, o 1,3-butadieno e o acetaldeído também foram mais baixas com o uso de M85.<sup>5</sup>

O gás natural (metano), propano e butano, também é bastante investigado e empregado como combustível veicular em muitos países. Devido a sua baixa reatividade atmosférica, o metano tem um baixo potencial de formação de ozônio. Contudo, o gás liquefeito de petróleo (GLP - um dos sub-produtos do petróleo que se liquefaz apenas quando é armazenado em bilhas/botijões ou tanques de aço em pressões de 6 a 8 atmosferas) fornece 8% mais energia do que o petróleo, tornando-o mais eficiente em termos de consumo de combustível. A vantagem do uso de GLP é a taxa de octanagem (taxa de resistência à detonação de combustíveis usados em motores no ciclo Otto), menor emissão de compostos tóxicos e gases de efeito estufa, menor emissão de material particulado e NO<sub>x</sub>, em comparação com os outros combustíveis derivados do petróleo.<sup>16,17</sup>

Em um centro de pesquisas no Rio de Janeiro, no período de 1998-2002 foram coletados dados sobre formaldeído e acetaldeído. Para este período estudado, os níveis médios de formaldeído aumentaram de 20 ppb (em 1998) para 80 ppb (em 2002), mas as concentrações de acetaldeído permaneceram praticamente inalteradas. Pesquisadores sugeriram que este fato pode ser explicado pelo aumento do uso de gás natural comprimido pela frota veicular, em substituição do etanol e gasool. Assim, concluiu-se que os altos níveis de formaldeído podem ser atribuídos à combustão incompleta do metano (80-90% do gás natural) que é convertido cataliticamente em formaldeído.<sup>18</sup>

### 3. Avaliação de poluentes veiculares em túneis e estações de ônibus

Existem diferentes modos de avaliar as emissões dos veículos. As amostras das emissões podem ser coletadas diretamente dos motores, em estradas e vias de rodagem, ou em túneis. Os testes com motores são úteis para caracterizar as emissões de um veículo sob condições controladas e para avaliar a eficiência de motores e dos combustíveis utilizados. Contudo, estes testes não são representativos das condições reais. Assim, os estudos feitos em túneis podem fornecer informações reais das emissões veiculares. Outra vantagem de se fazer medidas em túneis é que a mistura de gases e partículas podem ser consideradas de origem primária não sofrendo alterações significativas com a meteorologia e, conseqüentemente, não sofrendo reações fotoquímicas que ocorrem ao ar livre.

Entre os poluentes mais estudados em túneis estão os HPA. O interesse em estudá-los é porque alguns compostos apresentam atividade mutagênica e carcinogênica. Os HPA são compostos semivoláteis que são encontrados tanto na fase gasosa como na forma particulada. Os mais danosos à saúde são encontrados na forma particulada. Vários HPA tem sido estudados pela Agência Internacional para a Pesquisa do Câncer. Os compostos benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno e dibenzo[a,h]antraceno (Figura 4) foram classificados como possíveis compostos carcinogênicos para seres humanos.

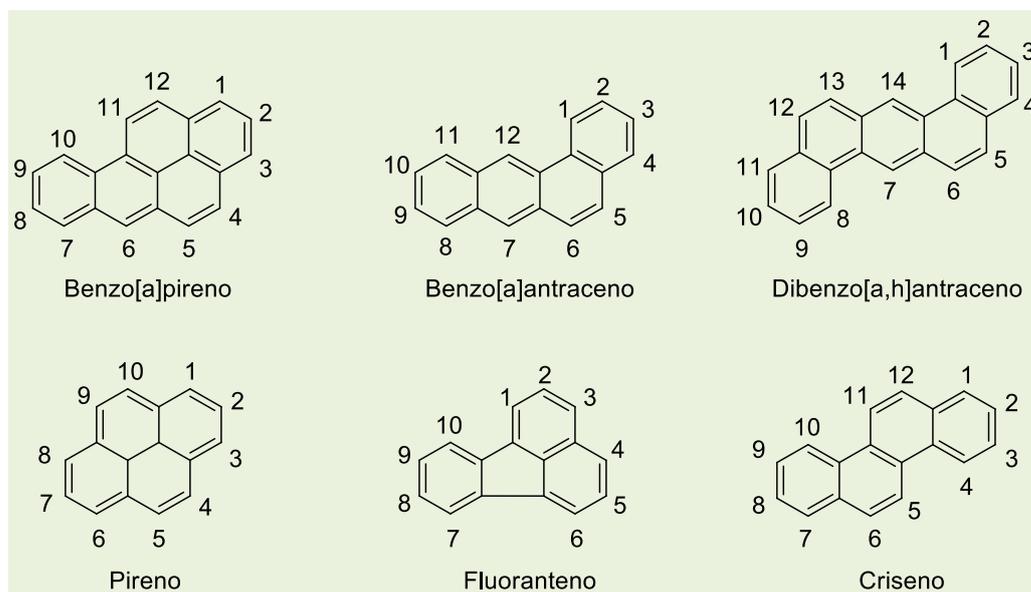
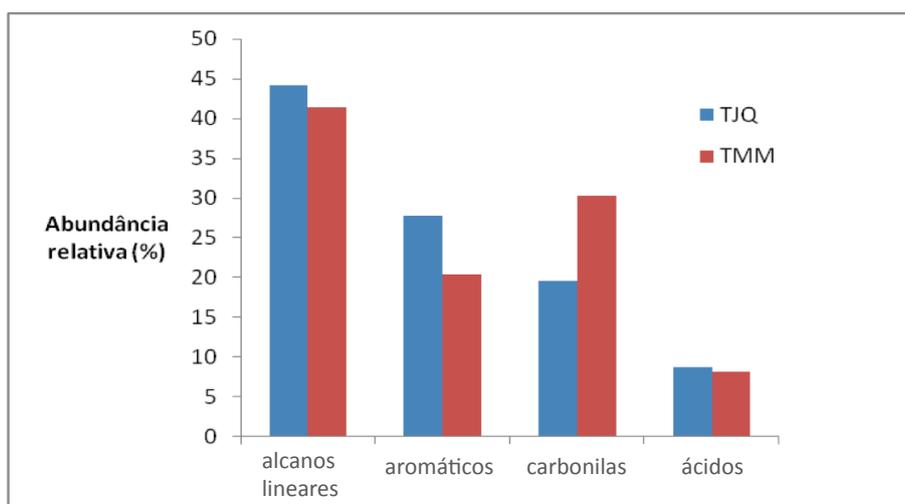


Figura 4. Estrutura e numeração dos anéis de alguns HPA

No Brasil alguns estudos foram realizados em túneis com o objetivo de inventariar estas emissões, bem como conhecer a composição das emissões veiculares. Assim, em um estudo realizado em São Paulo, os COV foram medidos em dois túneis.<sup>19</sup> No primeiro túnel (Túnel Jânio Quadros, TJQ) circulavam apenas veículos leves movidos principalmente a gasool, e no segundo túnel (Túnel Maria Maluf, TMM) circulavam veículos leves, principalmente movidos a gasool e veículos pesados movidos a diesel. A Figura 5 apresenta a abundância relativa dos compostos encontrados em ambos os túneis. O túnel onde

circulavam apenas veículos leves (TJQ) apresentou comparativamente maior abundância de alcanos lineares e compostos aromáticos. Os ácidos acético e fórmico (respectivamente chamados de ácidos C2 e C1) apresentaram porcentagens comparáveis e os compostos carbonílicos estiveram, em maior abundância no túnel onde circulavam veículos pesados (TMM). O benzaldeído, considerado neste estudo como um composto da classe dos aldeídos, foi sugerido como sendo um possível traçador da emissão de veículos leves movidos a gasool.



**Figura 5.** Abundância relativa dos compostos encontrados no Túnel Jânio Quadros (TJQ) e Túnel Maria Maluf (TMM) da cidade de São Paulo, Brasil

Não somente os túneis, mas também as estações de ônibus são ambientes favoráveis para amostragens de contaminantes atmosféricos, pois permitem a obtenção do perfil das emissões primárias decorrentes da frota veicular em circulação. Como resultado pode-se obter as concentrações de poluentes de uma fonte única e em ambiente semiconfinado. As emissões obtidas de medidas realizadas em estações de ônibus representam as emissões totais de um determinado número de veículos em condições reais de operação.

Em outro estudo realizado em Salvador, Bahia, os HPA foram medidos em um túnel (Túnel Américo Simas) e em uma estação de ônibus (Estação da Lapa).<sup>20</sup> Este estudo deixou claro que os motores veiculares são fontes significantes de HPA para a atmosfera. Na estação de ônibus o composto criseno foi o mais abundante e no túnel foi o pireno, seguido pelo fluoranteno e pelo criseno (Figura 4).

Em Londrina, foram realizados estudos em um terminal de ônibus urbano com pouca ventilação e luz

artificial, onde os veículos param e circulam em baixa velocidade (Figura 6). Em 2002, 2004 e 2008 foram realizadas campanhas de amostragem com coletas diárias incluindo finais de semana e feriados (onde há redução do número de veículos em circulação). Em 2002 e 2004 os ônibus eram movidos a diesel, enquanto que em 2008 já circulavam com a mistura diesel/biodiesel (B3). Dispositivos revestidos com adsorventes ( $C_{18}$ -2,4-DNPH; XAD-4) foram utilizados para a coleta da fase gasosa de HPA e aldeídos. Equipamentos específicos, como amostradores de baixo e grande volume ( $PM_{10}$ ), foram empregados para a coleta do material particulado menor que 10  $\mu m$  e impactadores foram utilizados para o fracionamento do material particulado obtendo-se a sua distribuição de partículas por intervalos de tamanho (0,01 a 18,0  $\mu m$ ). Os HPA, aldeídos e íons orgânicos e inorgânicos foram determinados utilizando métodos cromatográficos para sua quantificação.<sup>21,22</sup>



**Figura 6.** Foto do terminal de ônibus de Londrina

No caso das medidas no terminal de ônibus de Londrina, as razões ácido acético/ácido fórmico foram de 0,16 (2002) e de 1,95 (2008), mostrando que a adição do biodiesel ao diesel aumentou a emissão do acetaldeído em relação ao formaldeído. No entanto, as medidas de HPA no material particulado mostraram que houve uma diminuição significativa destes compostos quando há a adição do biodiesel ao diesel. Por outro lado, quanto ao tamanho das partículas, observou-se que as partículas finas e ultrafinas são dominantes durante as emissões da mistura B3 em comparação com o diesel puro.<sup>21,22</sup>

#### **4. Testes de emissões veiculares utilizando dinamômetros**

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com intuito de avaliar: propostas e inserção de novos combustíveis na matriz energética, novos projetos mecânicos dos motores veiculares e tecnologias para melhoramento do processo de combustão. Dentre as pesquisas para estabelecer o perfil das emissões veiculares, destacam-se as que utilizam dinamômetros, para avaliar condições pré-determinadas de testes, utilizando veículos ou simplesmente os motores em si.

Os ensaios que utilizam dinamômetros visam se aproximar o máximo possível das condições reais de um veículo em movimento. Os bancos de testes podem proporcionar condições não só para a avaliação do perfil de emissão de poluentes oriundos

da combustão incompleta, como também a medição do desempenho de motores (torque, potência e consumo) e o desgaste de seus componentes para testes de durabilidade e desenvolvimento de novas tecnologias.

Atualmente, para comercialização de veículos novos as normas brasileiras estabelecem condições específicas de análise e determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel (ABNT NBR 14489:2000)<sup>23</sup> e a metodologia para determinação de hidrocarbonetos, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e material particulado no gás de escapamento de veículos automotores leves (ABNT NBR 6601:2005).<sup>24</sup> Nestes casos específicos, os ensaios de emissões veiculares em dinamômetro de chassi são destinados exclusivamente aos veículos leves e, nos ensaios para veículos pesados o motor é desacoplado do veículo e montado sob um dinamômetro de bancada. Assim, no Brasil, os limites máximos de emissão para veículos automotores são estabelecidos pela resolução do CONAMA 415/09, a qual foi editada em 2009 para que a partir de janeiro de 2013 a emissão de aldeídos totais seja medida também em motores do ciclo diesel conforme procedimento a ser definido até 31 de dezembro de 2011.<sup>25</sup>

Em estudos científicos sobre o tema “emissões veiculares” podem ser utilizados dinamômetros de chassi ou dinamômetros de bancada para simular as condições reais de operação do motor. A escolha do equipamento adequado vai depender do que se pretende avaliar e da sua disponibilidade. Basicamente, os testes em dinamômetros de bancada são realizados em regime estacionário, com o motor

fora do veículo, e a variação do regime de trabalho é feita mediante a definição de pontos de baixa, média e alta solicitação do motor. Testes que utilizem este tipo de dinamômetro possuem a vantagem de obter um bom controle das variáveis e, conseqüentemente, uma boa repetibilidade dos testes.<sup>26</sup> No entanto, eles não refletem o comportamento real do motor em uma situação normal de operação.

Os testes que utilizam dinamômetros de bancada necessitam de um planejamento com diferentes regimes de trabalho, variando-se a rotação e a potência, os quais são definidos de acordo com as características do motor.

Os testes em dinamômetros de chassi são realizados em regime transiente, com o motor no veículo, e a variação do regime de trabalho é definida de acordo com as condições de operação em que o motor e o veículo são submetidos cotidianamente. Testes que utilizem este tipo de dinamômetro tem como vantagem a aquisição de resultados condizentes com o comportamento real do motor, já que os testes são realizados em condições próximas às normais de operação. Assim, grande parte dos estudos realizados em dinamômetros de chassi tem como foco os testes de emissões. Este tipo de teste é influenciado pelo regime de condução do operador que pode variar consideravelmente, diminuindo as chances de um controle mais preciso das variáveis e, conseqüentemente, da repetibilidade dos testes.

Em termos de emissões veiculares, muitos poluentes vêm sendo pesquisados utilizando dinamômetros para avaliação do perfil de emissão. Um estudo bastante abrangente foi realizado recentemente no Japão, o qual avaliou a reatividade do radical hidroxila (OH) com o gás de escape de veículos que utilizam gasolina. Para tanto, foram avaliados os compostos: CH<sub>4</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, e 56 tipos de COV, incluindo dois aldeídos. Este estudo foi realizado em nove diferentes condições de condução com um dinamômetro de chassis. Embora em uma pequena amostra, foi observado que a composição química do gás de escape e a contribuição da reatividade do radical OH para as espécies obtidas são fortemente dependentes da temperatura do motor ou dos catalisadores. As taxas de COV no gás de exaustão se mostraram dependentes das condições do veículo, temperatura e potência do veículo. A reatividade total do radical OH para os COV foi comparada com o potencial de formação de ozônio (PFO) e se apresentou com uma boa correlação.<sup>27</sup>

Alguns estudos apontam para o fato que os veículos leves que não possuem um sistema catalítico adequado tendem a emitir quantidades significativas

de COV para a atmosfera. Muitos destes compostos emitidos são considerados carcinogênicos e mutagênicos como é o caso dos HPA, benzeno, tolueno, dentre outros. Na Tailândia foi realizado um estudo em 12 carros (de ano, modelo e fabricante diferentes) utilizando um dinamômetro de chassi. Observou-se que existe um aumento significativo da concentração e da taxa de emissão de benzeno e tolueno com o aumento da quilometragem e o modelo do veículo,<sup>28</sup> caracterizando que o aumento destes poluentes pode estar associado à vida útil dos catalisadores.

No caso específico dos HPA e de outros compostos encontrados na forma particulada é necessário que o sistema de coleta de amostra possua um túnel de diluição. Uma das funções deste diluidor é prevenir a condensação da água no sistema de coleta. No Brasil, de acordo com a norma NBR 6601, o túnel de diluição deve trabalhar em regime de diluição total com fluxo turbulento para promover a mistura eficiente do ar de diluição/gás de exaustão. Porém, quando o foco da pesquisa é direcionado ao estudo das partículas (processo de formação, número e distribuição de tamanho) deve-se promover uma diluição em fluxo laminar para que ocorra o processo de condensação e aglutinação do material particulado. Tanto na diluição com fluxo turbulento como na diluição com fluxo laminar os gases de exaustão são coletados utilizando um sistema de amostragem a volume constante (CVS, do inglês *constant volume sampling*). Em 2004, foi realizado um estudo no Brasil com o foco nas emissões de HPA (oriundos de veículos de ciclo diesel leves sem o uso de sistema catalítico). Este estudo foi desenvolvido utilizando dinamômetro de chassi acoplado a um CVS, para simular condições urbanas de teste. Foram observadas as emissões de naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno e criseno na fase gasosa e particulada. Nestas avaliações também foi observada que a maneira pela qual o veículo é conduzido pode afetar a emissão dos HPA e as taxas de emissão entre alguns HPA.<sup>29</sup>

Todavia, alguns estudos de emissões veiculares vêm sendo realizados sem que seja necessária a diluição dos gases de exaustão.<sup>30,31</sup> Para tanto, somente compostos presentes na fase gás podem ser avaliados, uma vez que o material particulado precisa ser tratado antes da amostragem. Em um estudo realizado para avaliar se a metodologia para coleta de aldeídos totais (NBR 12026) pode ser adequada para estudos em motores do ciclo diesel, pesquisadores compararam as amostragens utilizando CVS com a amostragem sem a diluição dos gases de exaustão. Para coleta sem diluição dos gases foi utilizado um espectrofotômetro de Infravermelho que permitiu a

análise da amostra em todas as frequências do infravermelho, simultaneamente. Os resultados obtidos concluíram que apesar da diferença existente entre as técnicas de medição para os aldeídos, cromatografia (norma NBR 12026) e FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier), as concentrações de aldeídos obtidas em ambas as técnicas apresentaram a mesma tendência. Contudo, é necessária a otimização da técnica FTIR para que esta seja utilizada na quantificação dos aldeídos totais. A vantagem do FTIR em relação a técnica de cromatografia líquida é a redução da utilização de reagentes químicos tanto na coleta da amostra (em solução de 2,4-dinitrofenil-hidrazina em impingers – para a técnica de cromatografia) como em sua análise (fase móvel da cromatografia líquida).<sup>32</sup>

Em testes que utilizam dinamômetros, podem-se destacar também as pesquisas de avaliação do perfil de emissão com o foco no combustível utilizado. Recentemente, foi realizada uma especificação de hidrocarbonetos não metânicos (HCNM) e avaliação do fator de emissão de HCNM em carros particulares (que utilizam gasolina) e carros destinados a serviços de táxis (que utilizam GPL). Os testes foram feitos utilizando um dinamômetro de chassi em diferentes velocidades de rotação. Puderam ser observados elevados fatores de emissão para o etano, *n*-butano, *i/n*-pentanos, metilpentanos, trimetilpentanos, eteno, propeno, *i*-buteno, benzeno, tolueno e xilenos para os carros particulares, enquanto que os táxis apresentaram os maiores fatores para propano e *i/n*-butanos. Através do PFO pôde-se observar para os carros particulares que as contribuições dos hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos foram superiores em relação aos hidrocarbonetos parafínicos, e que as contribuições de propano e *i/n*-butanos foram mais altas para os táxis. O valor total do PFO foi maior em velocidades mais baixas (50 km h<sup>-1</sup>) para carros particulares, enquanto foi observado um valor mínimo para a condução em velocidade de 100 km h<sup>-1</sup> para os táxis. Nas velocidades de condução constante, a contribuição total de HCNM emitidos nos táxis foi muito menor do que para os carros particulares. Em marcha lenta, a contribuição de HCNM para PFO em veículos alimentados com GPL foi comparável aos de veículos que utilizam gasolina.<sup>30</sup>

Pode-se destacar também os estudos realizados para avaliar as emissões provenientes do uso de etanol puro ou misturado tanto a gasolina como ao óleo diesel. Em geral, o uso de etanol puro ou sua mistura na gasolina reflete na redução da emissão de CO, MP, HC, compostos aromáticos e HPA; e no aumento da emissão de acetaldeído, formaldeído, aldeídos totais, HCNM, 1,3-butadieno, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>

quando comparado com o uso da gasolina,<sup>33-39</sup> embora alguns autores observem resultados opostos.<sup>40</sup> Por outro lado, a adição de etanol ao óleo diesel acarreta um aumento da emissão de acetaldeído, formaldeído, acetona, crotonaldeído, HC e HPA; e redução da emissão de acroleína e CO, quando comparado com o uso do óleo diesel.<sup>41-43</sup>

Os dinamômetros de bancada também podem possibilitar a comparação entre as emissões de diferentes combustíveis fixando ou alterando alguns parâmetros de teste (rotação e potência). Assim, foram realizados estudos para avaliar o perfil de emissão, na fase gasosa, de compostos carbonilados (CC), NO<sub>x</sub>, CO, e CO<sub>2</sub> utilizando misturas combustíveis binárias (diesel/biodiesel) e ternárias (diesel/etanol/biodiesel ou óleo vegetal). A coleta das amostras foi realizada sem a utilização de um sistema CVS. Dentre os CC estudados, formaldeído e acetaldeído foram emitidos em maiores concentrações. Com exceção da acroleína, todos os CC apresentaram uma tendência de redução de sua emissão à medida que se adiciona maiores concentrações de biodiesel e etanol ao diesel. Quando a mistura combustível continha óleo vegetal, existiu uma forte tendência para aumentar a emissão dos CC de maior massa molecular e reduzir a emissão dos CC de menor massa. Os poluentes NO<sub>x</sub>, CO, e CO<sub>2</sub> foram avaliados quando a mistura combustível continha etanol e o combustível diesel/etanol (90/10%) apresentou maior redução na emissão de NO<sub>x</sub> utilizando menores potências. Os demais combustíveis apresentaram reduções de NO<sub>x</sub> na faixa de, respectivamente, 6,9-75% e 4-85% para as rotações de 1800 e 2000 rpm. No caso das emissões de CO<sub>2</sub> as reduções das emissões foram na faixa de, respectivamente, 5-24% e 4-6% para as rotações de 1800 e 2000 rpm, enquanto que nenhuma diferença significativa foi observada para emissão de CO.<sup>31,44</sup>

Em testes padronizados com quatro veículos leves do ciclo diesel, nos quais foi utilizado um dinamômetro de chassi, foi caracterizada as emissões de HPA em ambas as fases (particulada e gasosa) utilizando a técnica de cromatografia líquida. As concentrações de HPA obtidas variaram de 1,133-5,801 mg km<sup>-1</sup>. Naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno e criseno foram detectados em todos os testes. Além disso, pôde ser observado que as emissões de HPA foram inversamente relacionadas com as emissões de CO<sub>2</sub>.<sup>29</sup>

Os resultados de emissões de gases e partículas obtidos através de testes em motores veiculares simulando ciclos de condução em dinamômetro são de grande relevância, principalmente quando há necessidade de inventários de emissões. Todavia, o

número de pesquisas que se utilizam de tais testes é relativamente pequeno quando comparado com as pesquisas realizadas em localidades impactadas pela emissão veicular. Possivelmente este fato deve ocorrer por causa do elevado custo das estruturas que compõem um laboratório com bancos dinâmométricos. Assim, são limitadas as informações sobre os produtos provenientes da combustão incompleta em veículos ou motores que utilizam testes com dinamômetros.

## 5. Conclusões

O desenvolvimento econômico de um país associado ao aumento da urbanização aumenta o transporte de pessoas e bens nas áreas urbanas. Em termos gerais, pode-se afirmar que nos grandes centros populacionais do país, os veículos automotores, fonte bastante significativa de emissão de contaminantes do ar, contribuem, às vezes, com níveis próximos de 100% dos poluentes emitidos para a atmosfera. É evidente que esse fato afeta a qualidade de vida da população com o agravamento da qualidade do ar e conseqüentemente causando prejuízos à saúde ao ambiente, e ao bem estar da população.

Estudos futuros são necessários para aprimorar as medidas para redução da poluição atmosférica de origem veicular. Podem-se citar os testes de emissão de amostras da frota nacional, testes estes realizados em bancadas, em túneis e em estações de ônibus. No caso da queima de combustíveis, é importante ainda o conhecimento da contribuição dos veículos, na medida em que os mesmos operam com gasolina/álcool e diesel. A determinação dessa contribuição requer o prévio estabelecimento de traçadores que possam ser empregados como quantificadores de cada tipo de combustível. Estudos que visem o aprimoramento dos sistemas catalíticos são também bastante significativos, uma vez que buscam a redução das emissões de poluentes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Fenger, J. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4877. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Bizjak, M.; Grgic, J.; Hidank, V. *Chemosphere* **1999**, *38*, 1233. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Corrêa, S. M.; Arbillá, G. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 6721. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Federal Highway Administration - FHWA, 2006. Highway statistics 2004. Department of transportation, Federal Highway Administration, Washington, DC.
- <sup>5</sup> Gaffney, J. S.; Marley, N. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 23. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Nriagu, J. O. *Sci. Total Environ.* **1990**, *92*, 13. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Sítio da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural, Derivados e Biocombustíveis). Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 19 outubro 2011. [Link]
- <sup>9</sup> Park, S. W.; Reitz, R. D. *Fuel* **2009**, *843*. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Lloyd, A. C.; Cackette, T. A. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2001**, *51*, 809. [PubMed]
- <sup>11</sup> Karavalakis, G.; Boutsika, V.; Stournas, S.; Bakeas, E. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 738. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>12</sup> Krahl, J.; Scroder, O.; Munack, A.; Knothe, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 717. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gomez, J.; Lopez, F. J. *Fuel* **2003**, *82*, 1311. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Teixeira, E. C., Feltes, S., Santana, E. R. R. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 244. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Abrantes, R.; Assunção, J. V.; Pesquero, C. R.; Nóbrega, R. P. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 648. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Lim, M. C. H.; Ayoko, G. A.; Morawska, L.; Ristovski, Z. D.; Jaraytane, E. R. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 150. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Kalam, M. A.; Masjuki, H. H. *Energy* **2011**, *36*, 3563. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Corrêa, S. M.; Arbillá, G. *Atmos. Environ.* **2005**, *9*, 4513. [CrossRef]

- <sup>19</sup> Vasconcellos, P. C.; Carvalho, L. R. F.; Pool, C. S. J. *Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1210. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Pereira, P. A. P.; De Andrade, J. B.; Miguel, A. H. J. *Environ. Monit.* **2002**, *4*, 558. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>21</sup> Pinto, J. P.; Solci, M. C. J. *Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 928. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Martins, L. D.; Silva Júnior, C. R.; Solci, M. C.; Pinto, J. P.; Souza, D. Z.; Vasconcellos, P. C.; Guarieiro, A. L. N.; Guarieiro, L. L. N.; Sousa, E. T.; Andrade, J. B. *Environ. Monit. Assess.* **2011**, *No prelo*. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Associação Brasileira de normas técnicas – ABNT. NBR 14489, **2000**, 41p.
- <sup>24</sup> Associação Brasileira de normas técnicas - ABNT. NBR 6601, **2005**, 44p.
- <sup>25</sup> CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 415, de setembro de **2009**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 25 set. 2009. [[Link](#)]
- <sup>26</sup> Puhan, S.; Vedaramana, N.; Ram, B. V. B.; Sankarnarayanan, G.; Jeychandran, K. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *28*, 87. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Nakashima, Y.; Kamei, N.; Kobayashi, S.; Kajii, Y. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 468. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Muttamara, S.; Leong, S. T.; Lertvisansak, I. *Environ. Res. Section* **1999**, *81*, 23. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>29</sup> de Abrantes, R.; De Assunção, J. V.; Pesquero, C. R. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1631. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Guo, H.; Zou, S. C.; Tsai, W. Y.; Chan, L. Y.; Blake, D. R. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 2711. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Guarieiro, L. L. N.; De Souza, A. F.; Torres, E. A.; De Andrade, J. B. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 2754. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Daemme, L. C.; Neto, R. P.; Pereira, F.; Ferreira R. S.; *XIX Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva*, São Paulo, Brasil, 2011.
- <sup>33</sup> Costa, R. C.; Sodré, J. R. *Fuel* **2010**, *89*, 287. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Pouloupoulos, S. G.; Samaras, D. P.; Philip, C. J. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4399. [[CrossRef](#)]
- <sup>35</sup> Graham, L. A.; Belisle, S. L.; Baas, C. -L. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 4498. [[CrossRef](#)]
- <sup>36</sup> Pang, X.; Mu, Y.; Yuan, J.; He, H. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 1349. [[CrossRef](#)]
- <sup>37</sup> Karavalakis, G.; Durbin, T. D.; Shrivastava, M.; Zheng, Z.; Villela, M.; Jung, H. *Fuel* **2011**, *No Prelo*. [[CrossRef](#)]
- <sup>38</sup> Wu, C.; Chen, R.; Pu, J. Lin, T. *Atmos. Environ.* **2004**, *40*, 7093. [[CrossRef](#)]
- <sup>39</sup> De Abrantes, R.; De Assunção, J. V.; Pesquero, C. R.; Bruns, R. E.; Nóbrega, R. P. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 648. [[CrossRef](#)]
- <sup>40</sup> Park, S. H.; Youn, I. M.; Lee, C. S. *Fuel* **2011**, *90*, 748. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup> Huang, J.; Wang, Y.; Li, S.; Roskilly, A. P.; Yu, H.; Li, H. *Appl. Therm. Eng.* **2009**, *29*, 2484. [[CrossRef](#)]
- <sup>42</sup> Song, C.; Zhou, Y.; Huang, R.; Wang, Y.; Huang, Q.; Lu, G.; Liu, K. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 355. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>43</sup> Song, C.; Zhau, Z.; Lu, G.; Song, J.; Liu, L.; Zhau, R. *Chemosphere* **2010**, *79*, 1033. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>44</sup> Guarieiro, L. L. N.; Pereira, P. A. P.; Torres, E. A.; Da Rocha, G. O.; de Andrade, J. B. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 8211. [[CrossRef](#)]