EDSON ELPIDIO NETO

Caracterização preliminar das emissões de aldeídos e ácidos carboxílicos em veículos do ciclo Otto e do ciclo Diesel com uso de combustíveis fósseis e renováveis

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de mestre em engenharia mecânica.

Área de concentração: Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

V.1

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

E48c Elpidio Neto, Edson
 Caracterização preliminar das emissões de aldeídos e
 ácidos carboxílicos em veículos do ciclo Otto e do ciclo
 Diesel com uso de combustíveis fósseis e renováveis /
 Edson Elpidio Neto ; orientador Josmar Davilson Pagliuso.
 -- São Carlos, 2009.

 Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e
Fluidos) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2009.

 1. Ácidos carboxílicos. 2. Aldeídos. 3. Emissão
veicular. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Lincenciado **EDSON ELPIDIO NETO**

Dissertação defendida e julgada em 01/07/2009 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Drª. **PAULA CRISTINA GARCIA MANOEL CRNKOVIC**
(Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES/Pós-doutoranda)

Aprovado

Dr. **RUI DE ABRANTES**
(Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental/CETESB)

Aprovado

Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica

Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Eric, com amor e dedicação, por me proporcionar momentos de extrema felicidade sem a necessidade de fazer esforço algum.

À minha família, que se fizeram presentes em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais.

“... Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser
uma pessoa de sucesso...”

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Josmar pelo apoio, orientação e idealização deste projeto;

À Dra Silvia R. Souza pela cooperação e conselhos;

A toda a equipe do setor de ecologia do Instituto de Botânica (Ibt) pela ajuda na análise dos ácidos carboxílicos;

A todos os pesquisadores que fizeram parte deste projeto;

Ao Dr. Rui de Abrantes e Dra. Paula Manoel Crnkovic, por aceitarem fazer parte da banca examinadora, e pelas relevantes alterações sugeridas;

A toda equipe do laboratório de veículos da CETESB, Adilson Ferreira da Silva, Dalma Pomes, Eloy Mathias, Rui de Abrantes, Sidney Jorge, e Vanderlei Rodrigues Ferreira pelo apoio e pela cooperação na execução dos ensaios;

Ao Vanderlei Borsari pela compreensão, tolerância, cooperação e amizade;

Ao Antonio Carlos, Edegar Hirai, Deuzuita, Miriam Pasiani, pela companhia nas aulas e na realização dos ensaios;

A todas as pessoas que direta ou indiretamente fizeram parte deste projeto;

A Deus, pela saúde e pela oportunidade de conhecer pessoas que acrescentaram muito em minha vida.

RESUMO

O crescimento excessivo da frota veicular mundial tem feito com que milhares de toneladas de poluentes sejam lançadas na atmosfera diariamente em todo o globo, no Brasil a frota de veículos atingiu aproximadamente 54 milhões de unidades, e tem aumentado significativamente em vários estados, segundo o DETRAN (Departamento Estadual de Transito de São Paulo) o estado conta hoje com aproximadamente 19,5 milhões de veículos, 6,5 milhões só na capital, onde são emplacados aproximadamente mil veículo por dia, este crescimento tem causado episódios críticos de poluição do ar nos centros urbanos. Dentre os poluentes lançados na atmosfera de origem veicular, encontram-se os aldeídos e os ácidos carboxílicos, (objetos de estudo deste trabalho), essas substâncias são de suma importância para saúde humana, e participam nas reações fotoquímicas de formação de ozônio na baixa troposfera. Desde a implantação do PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores) em 1988, medidas como a redução dos limites de emissão, novas tecnologias na fabricação de veículos automotores, redução da porcentagem de enxofre no diesel, combustíveis renováveis, entre outras, e programas como a Inspeção veicular na cidade de São Paulo criada a partir de 2009, tem sido tomadas visando à constante melhoria na qualidade do ar. Dentre os combustíveis renováveis atualmente utilizados, o biodiesel tem se destacado, tendo em vista o grande consumo de diesel utilizado como fonte de energia no Brasil. Atualmente foram incorporados 2% de biodiesel ao diesel comercial, e antecipando a meta para 2013, possivelmente já no ano de 2010 a porcentagem será de 5%. O objetivo deste trabalho é a caracterização preliminar de aldeídos e ácidos carboxílicos na emissão de veículos do ciclo Otto e do ciclo diesel, utilizando combustíveis fósseis e renováveis. Para a realização deste trabalho foram utilizados três veículos, sendo dois do ciclo Otto e um do ciclo diesel. Os testes foram realizados em dinamômetro de chasis conforme norma ABNT NBR 6601 e ABNT NBR 12026, o método para amostragem dos ácidos carboxílicos foi

validado e estabelecido conforme item 6.2 deste trabalho. Nos veículos do ciclo Otto, foram utilizados como combustíveis, a gasolina pura, gasolina com 22% de AEAC (Álcool etílico anidro combustível) e AEHC (álcool etílico hidratado combustível). No veículo do ciclo diesel foram utilizados como combustíveis o diesel comercial com 2% de biodiesel e biodiesel puro de soja. Os resultados obtidos indicaram uma emissão de ácidos carboxílicos 2,5 vezes maior para os testes realizados com os veículos do ciclo Otto, e 5,5 vezes superior para os aldeídos nos resultados dos testes realizados com o veículo do ciclo diesel. A média de todos os resultados obtidos na realização deste trabalho com os veículos do ciclo Otto e do ciclo diesel, utilizando combustíveis fósseis e renováveis, indicaram emissão 3,2 vezes superior dos poluentes pesquisados na utilização de combustíveis renováveis. Estudos com maior número de amostras, e diversificações nas categorias dos veículos devem ser realizados a fim de se detalhar o perfil destes poluentes na emissão veicular com o uso de combustíveis fósseis e renováveis.

ABSTRACT

The global automotive fleet is emitting thousands of tons of air pollutants daily all over the planet; in Brazil, the domestic fleet reached 54 million vehicles. According to DETRAN (São Paulo state traffic department), the state of São Paulo has 19,5 million vehicles and 6,5 million in São Paulo city, where a thousand new vehicles daily are registered. This fleet growing up is causing critical air pollution situations in metropolitan areas. Among the major automotive air pollutants are aldehydes and carboxylic acids, both are the subject of this study. These substances play an important role for human health and they take place at photochemical reactions generating ozone in low troposphere. Since the beginning of PROCONVE (National Automotive Pollution Control Regulation) in 1988, measures has been taken like emission regulation, development of new automotive technologies, reduction of sulfur content in diesel fuel, renewable fuels and inspection of in use vehicles. Among the fuels from renewable sources currently in use, the biodiesel plays an important role, because diesel is the most used energy source. Currently, with the enforcement of the law number 11097, from January 13rd of 2005, 2% of biodiesel must be added in the commercial diesel and until 2013 this addition will rise to 5%. The subject of this study is the determination of emission profile of aldehydes and carboxylic acids in vehicles powered by Otto and diesel engines using fossil and renewable fuels. In this study were used three vehicles, two of them powered by Otto engines and one sample with diesel engine. The tests were performed in vehicle chassis dynamometer in accordance of the standards ABNT NBR 6601 and ABNT NBR 12026. The method for sampling and evaluation of carboxylic acids was validated and established in article 6.2 of this study. Otto vehicles were tested with 100% gasoline, gasoline plus 22% of anhydrous ethanol and 100% Ethanol. Diesel vehicle were tested with commercial diesel plus 2% biodiesel and 100% soy biodiesel. The results indicates an average

3,2 times higher emission of aldehydes and carboxylic acids when the samples were tested with renewable fuels. Tests with a higher number of samples and variation in vehicle types should be performed in order to provide a more precise profile of these pollutants emission using fossil and renewable fuels.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 A questão ambiental	16
1.2 A Origem do problema	18
1.3 Classificação dos Motores de Combustão Interna.....	19
1.4 Motores de Ignição por Centelha.....	19
1.4.1 Motores de Ignição por Compressão.....	19
1.5 Frota mundial de veículos	20
1.5.1 Na região metropolitana de São Paulo.....	22
1.6 Poluição atmosférica urbana.....	25
1.7 Classificação das fontes de poluição atmosférica.....	29
1.7.1 Fontes fixas.....	29
1.7.2 Fontes múltiplas	29
1.7.3 Fontes naturais	29
1.7.3.1 Dispersão	30
1.7.3.2 Transformação	30
1.7.3.3 Remoção	30
1.7.3.4 Acumulação	30
1.8 Classificação física dos poluentes	31
1.8.1 Poeiras.....	31
1.8.2 Fumos	31
1.8.3 Fumaça.....	31
1.8.4 Neblina.....	31
1.8.5 Nevoeiro	32

1.8.6	Vapores	32
1.8.7	Gases.....	32
1.8.8	Aerossol.....	32
1.8.9	Névoa Fotoquímica	32
1.9	Efeito dos poluentes na saúde.....	32
1.10	Efeitos respiratórios pela queima de combustíveis fósseis.....	34
1.10.1	Material particulado	35
1.10.2	Monóxido de carbono.....	37
1.10.3	Dióxido de enxofre.....	38
1.10.4	Dióxido de nitrogênio	38
1.10.5	Ozônio (O ₃).....	38
1.10.6	Oxidantes fotoquímicos	39
1.11	Consequência da poluição	39
1.11.1	Efeito estufa.....	39
1.11.2	Camada de ozônio.....	40
1.11.3	Smog fotoquímico	40
1.12	Limites de exposição	41
1.13	Limites de exposição recomendado pela organização mundial da saúde.....	41
2	OBJETIVO GERAL	42
3	OBJETIVO ESPECÍFICO	43
4	POLUENTES DE INTERESSE DO TRABALHO.....	43
4.1	Aldeídos.....	43
4.1.1	Acetaldeído	43
4.1.2	Formaldeído.....	46
4.2	Ácidos carboxílicos	48

4.2.1	Fase Gasosa	49
4.2.1.1	Ocorrência na atmosfera.....	49
4.2.1.2	Fase Aquosa.....	51
4.2.1.3	Fase Particulada.....	51
4.3	Fontes e processos de formação de ácidos carboxílicos atmosféricos	52
4.3.1	Fontes Antropogênicas.....	52
4.3.2	Fontes Naturais	53
5	MATERIAL E MÉTODO	54
5.1	Veículos:.....	57
5.2	Recebimento e preparação da amostra para ensaio	59
5.2.1	Pré-condicionamento	59
5.2.2	Dados para ensaio	60
5.2.3	Combustíveis.....	62
5.3	Ensaio.....	62
5.4	Procedimento dos ensaios.....	64
5.4.1	Veículo 1	64
5.4.2	Veículo 2	65
5.4.3	Veículo 3	65
5.5	Amostragem:	66
6	ANÁLISE	67
6.1	Método para determinação de aldeídos	67
6.1.1	Qualidade analítica	67
6.1.2	Determinação do limite de detecção	68
6.1.3	Reagentes	68
6.1.4	Preparação.....	68

6.2	Metodologia para coleta os ácidos carboxílicos	69
6.2.1	Preparação	71
6.2.2	Reagentes	71
6.3	Cálculos	71
6.3.1	Aldeídos.....	71
6.3.2	Ácidos carboxílicos	71
6.4	Resultados.....	75
6.4.1	Veículo 1 (1º série de ensaios).....	76
6.4.2	Veículo 2	82
6.4.3	Veículo 3	85
7	CONCLUSÃO	89
8	REFERENCIA BIBLIOGRAFICAS	94

Índice de figuras

Figura 1	Crescimento mundial da frota de veículos e da população.....	21
Figura 2	Frota de veículos RMSP em 2006.....	24
Figura 3	Diâmetro da partícula do material particulado.....	28
Figura 4	Smog fotoquímico.....	41
Figura 5	Origem dos ácidos carboxílicos encontrados na mosfera.....	54
Figura 6	Ciclo de condução FTP-75.....	56
Figura 7	Cromatógrafo líquido.....	57
Figura 8	Sistema de drenagem de combustível.....	59
Figura 9	Ficha técnica Jumper.....	61
Figura 10	Ensaio em dinamômetro de chassis.....	64
Figura 11	Sistema de amostragem de aldeídos e ácidos carboxílicos.....	66

Figura 12 Câmara hermeticamente selada.....	69
Figura 13 Placa de Peter sobre manta aquecedora.....	70
Figura 14 Aldeídos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico.....	76
Figura 15 Ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico.....	77
Figura 16 Aldeídos x ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) sem sistema catalítico.....	78
Figura 17 Aldeídos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico (2º Série).....	79
Figura 18 Ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico.(2º Série).....	80
Figura 19 Aldeídos x ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) sem sistema catalítico (2º Série).....	81
Figura 20 Aldeídos (Mille 1.0 Flex) com sistema catalítico.....	82
Figura 21 Ácidos carboxílicos (Mille 1.0 Flex) com sistema catalítico.....	83
Figura 22 Aldeídos totais x Ácidos carboxílicos totais (Mille 1.0 Flex) com catalisador.....	84
Figura 23 Aldeídos (Jumper 2.8 Diesel/Biodiesel).....	85
Figura 24 Ácidos carboxílicos (Jumper 2.8 Diesel/Biodiesel).....	86
Figura 25 Aldeídos totais x Ácidos carboxílicos totais (Jumper 2.8 Diesel/Biodiesel).....	87
Figura 26 Resultado de aldeídos dos ensaios realizados (Otto e Diesel).....	87
Figura 27 Resultado de ácidos carboxílicos dos ensaios realizados (Otto e Diesel)	88
Figura 28 Ácidos carboxílicos e aldeídos dos ensaios realizados (Otto e Diesel)	89
Figura 29 Média geral dos resultados de ensaios do ciclo Otto e ciclo Diesel	90
Figura 30 Média dos resultados de Acetaldeídos x Formaldeídos do ciclo Otto.....	90
Figura 31 Média dos resultados de Acetaldeídos x Formaldeídos do ciclo Diesel	91
Figura 32 Ácidos acético e fórmico na emissão do ciclo Otto e do ciclo Diesel	91
Figura 33 Aldeídos e ácidos carboxílicos emissão de combustíveis fósseis e renováveis.....	92

Índice de tabelas

Tabela 1 Níveis atmosféricos máximos recomendados pela OMS.....	42
Tabela 2 Ensaios.....	58
Tabela 3 Resultados em g/km.....	75

1. INTRODUÇÃO

1.1 *A questão ambiental*

O excessivo lançamento de poluentes na atmosfera tem contribuído para o agravamento dos problemas globais, como o efeito estufa, bem como causando variações climáticas, que poderão trazer consequências imprevisíveis para a economia mundial e talvez até para a sobrevivência das gerações futuras Mage(1992).

As concentrações de determinados poluentes na atmosfera, tais como compostos orgânicos voláteis (VOCs), ácidos, fenóis, entre outros, têm crescido de maneira preocupante, segundo *World Health Organization* (WHO 1998), citado por Abrantes (2002) trazendo a necessidade de realização de estudos mais aprofundados, a fim de se conhecer a quantidade de poluentes lançados na atmosfera e seus impactos, principalmente nos grandes centros urbanos e quando for pertinente, estabelecer limites de emissão de cada fonte poluidora, buscando garantir o bem estar público.

Diversas são as origens dos poluentes atmosféricos, alguns são oriundos de fontes naturais tais como atividades vulcânicas, decomposição de material orgânico, queimadas e etc., mas, atualmente, grandes partes dos poluentes atmosféricos do globo são de origem antropogênicas, tais como, o transporte, o armazenamento e a queima de combustíveis, processos industriais, químicos, termelétricas, entre outros.

No entanto, o impacto ambiental causado por estes poluentes não depende somente de sua quantidade lançada na atmosfera, mas também de variáveis tais como topografia, quantidade de radiação solar e condições climáticas, que podem ser favoráveis ou não para a dispersão dos poluentes, tais como a velocidade do vento, a pluviosidade, e a ocorrência de inversões térmicas, etc. Abrantes (2002).

Dentre os principais problemas, destaca-se o crescimento acentuado da frota de veículos que além de ocasionar congestionamentos, tem feito com que milhares de toneladas

de poluentes sejam lançados na atmosfera diariamente em todo o globo, criando condições para a ocorrência de episódios críticos de poluição do ar, principalmente nos grandes centros urbanos, afetando a qualidade de vida e comprometendo a saúde da população, causando doenças agudas e crônicas, aumentando assim as taxas de mortalidade, principalmente entre as crianças e os idosos.

As fontes de emissão de poluentes primários (emitidos diretamente pelas fontes de emissão) e dos componentes secundários (formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera) podem ser as mais variadas possíveis. A emissão de gases tóxicos por veículos automotores é a maior fonte de poluição atmosférica. Nos grandes centros urbanos os veículos são os grandes responsáveis pela poluição do ar, emitem gases como o monóxido e o dióxido de carbono, o óxido de nitrogênio, o dióxido de enxofre, derivados de hidrocarbonetos, material particulado, aldeídos entre outros.

A região metropolitana de São Paulo encontra-se entre as maiores cidades do mundo, apresentando sérios problemas de poluição do ar, causada principalmente por fontes antropogênicas. Segundo a CETESB, atualmente o ozônio é um dos poluentes que mais freqüentemente ultrapassa o padrão de qualidade do ar. O ozônio origina-se de processos oxidativos que ocorrem na atmosfera a partir da formação de radicais em presença de radiação solar e envolve os óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) e compostos orgânicos (hidrocarbonetos em geral) originados, principalmente, da emissão veicular. Além do ozônio outras espécies importantes formadas durante essas reações fotoquímicas, são os compostos carbonílicos, com maior destaque para os aldeídos (formaldeído e acetaldeído), e ácidos carboxílicos (ácido fórmico e ácido acético), que também tem contribuição da emissão direta por veículos.

O aumento de acidez da deposição úmida em varias partes do planeta tem sido associado, predominantemente, à presença de ácidos. Estudos também têm mostrado a

importância dos ácidos orgânicos para essa acidez, em São Paulo estudos da poluição do ar tem sido direcionada, predominantemente para a fase gasosa e aerossóis, apesar da importância da fase úmida que transfere os poluentes do ar para outros ambientes. Apesar dos ácidos inorgânicos terem um papel importante na acidez atmosférica, os ácidos carboxílicos representam, de 16 a 35% de acidez nas águas de chuva. Souza R.S (2001).

As atividades antropogênicas que dão origem aos compostos carbonílicos na atmosfera englobam os processos de combustão, tais como a queima de combustíveis fósseis, a queima de vegetação e a incineração de matéria orgânica. Em ambientes urbanos, o processo de combustão de veículos automotores é uma importante fonte na emissão desses compostos na atmosfera.

1.2 A Origem do problema

O motor a vapor, desenvolvido por James Watt em 1776, era o único motor à combustão existente, e empregado em grande escala, inclusive no setor de transportes, até o fim do século XIX. Neste tipo de motor, a combustão ocorria em um local externo à produção de energia mecânica, devido a esta característica são denominados motores de combustão externa.

Este cenário começou a modificar-se em 1876, quando Nicolaus Otto desenvolveu o primeiro motor de combustão interna, a obter sucesso comercial. Este motor era baseado em um ciclo de quatro tempos (admissão, compressão, expansão e exaustão). Porém o fator preponderante para a consolidação do motor desenvolvido por Otto foi à quebra da patente de sua invenção, em decorrência de desconfianças lançadas sobre a originalidade de seu trabalho. Este episódio foi de extrema importância para a disseminação dos motores de combustão interna, pois a falta de uma patente tornou possível o aprimoramento do motor por qualquer engenheiro. Os motores de combustão interna, então, tornaram-se uma alternativa natural para os primeiros automóveis devido às suas características. Para uma determinada potência os

motores de combustão interna eram substancialmente menores que os motores de combustão externa. Além disso, eles possuíam uma eficiência térmica muito maior, o que implica em um menor consumo de combustível. Jacondino (2005).

1.3 Classificação dos Motores de Combustão Interna

Os motores de combustão interna podem ser classificados sobre vários aspectos Heywood, (1988). A classificação dos motores de combustão interna de acordo com o método de ignição apresenta grande influência na formação das emissões veiculares. De acordo com este critério os motores de combustão são classificados em duas categorias descritas abaixo.

1.4 Motores de Ignição por Centelha

Os motores de ignição por centelha, tradicionalmente equipam veículos de passeio, veículos comerciais leves e motocicletas. Nestes motores, também denominados de motores de ciclo Otto, a combustão da mistura ar/combustível, após ser submetida à compressão nos cilindros, é iniciada por uma centelha. Os combustíveis utilizados por estes motores são normalmente hidrocarbonetos leves de alto poder calorífico, como a gasolina, o álcool, gás natural ou misturas semelhantes, os quais apresentam boa resistência à detonação.

1.4.1 Motores de Ignição por Compressão

Nos motores de ignição por compressão, ou motores de ciclo Diesel, a combustão ocorre com a auto-ignição do combustível, quando este é injetado e misturado com o ar que se encontra aquecido devido à compressão no interior dos cilindros. Os combustíveis utilizados neste tipo de motor, em geral são hidrocarbonetos mais pesados e menos voláteis, como o óleo diesel. São mais robustos que os motores de ciclo Otto, e utilizados, na sua grande maioria, em veículos pesados (de passageiros e de cargas), que necessitam de alto valor de torque. Os motores a Diesel diferem do modelo Otto pelo fato de operarem sempre com

excesso de ar, proporcionando um rendimento termodinâmico superior ao dos motores de ciclo Otto.

1.5 Frota mundial de veículos

Segundo Mage (1992) APUD abrantês (2002), no início da década de 1950 havia cerca de 53 milhões de carros no mundo, passados apenas 40 anos a frota de automóveis multiplicou-se por oito, chegando em 1990 a mais de 430 milhões, ou seja, na média a frota mundial de veículos cresceu cerca de 9,4 milhões ao ano durante este período.

A frota mundial de ônibus e caminhões cresceu a uma taxa de 3,6 milhões por ano durante a década de 80, atingindo um total de mais de 145 milhões de unidades em 1990. Também na década de 1980, a frota de motocicletas cresceu a uma taxa média de quatro milhões ao ano, chegando a mais de 100 milhões de unidades em todo o mundo. Somando tudo, em 1990, havia mais de 675 milhões de veículos automotores, chegando em 1998 a praticamente 700 milhões ANFAVEA (2000).

No período entre 1960 e 1989 tem-se que a taxa média de crescimento da frota total de veículos foi de 5,2% ao ano, enquanto a taxa média de crescimento populacional foi de 2,1% ao ano, como mostrado na figura 1, indicando não só a tendência de crescimento do número de veículos, mas também a tendência de elevar o número de veículos por habitantes no mundo.

Figura 1 Evolução mundial da frota de veículos e da população Fonte: Mage (1992)

Em 1990 a relação era de 112 veículos para cada 1.000 habitantes no mundo, porém esta distribuição é desigual pelo globo, neste mesmo ano, em países como os Estados Unidos esta relação chegava a mais de 550 veículos para cada 1.000 habitantes, enquanto nos países mais pobres chegava a menos de um veículo para cada 1.000 habitantes. A relação brasileira era de 104 veículos para cada 1.000 habitantes em 1990, enquanto na Região metropolitana de São Paulo (RMSP) esta relação estava em torno de 353 veículos para cada 1.000 habitantes neste mesmo ano. CETESB (2001)

De acordo com a ANFAVEA (2000), em 1998 estas relações alteraram-se para 116 veículos para cada 1.000 habitantes no mundo, 113 para cada 1.000 habitantes no Brasil, 361 para cada 1.000 habitantes na RMSP e 770 para cada 1.000 habitantes nos Estados Unidos, indicando que a desigualdade da relação veículos per capita está aumentando.

Segundo Mage (1992) se a tendência de crescimento da frota mundial continuar nesta proporção, até 2010 haverá cerca de 171 veículos para cada 1.000 habitantes no mundo, o que representará mais de um bilhão e duzentos milhões de veículos espalhados desigualmente pelo planeta, para uma população estimada em mais de 7 bilhões de habitantes. Mantendo-se as taxas de crescimento atuais, estima-se que no ano de 2030 chegaremos a um bilhão seiscentos e cinquenta milhões de veículos.

Considerando-se que o crescimento da população e o desenvolvimento da economia, são os maiores fatores de influência no crescimento da frota de veículos, é provável que no futuro os congestionamentos se tornem cada vez mais frequentes e duradouros e ocorra queda acentuada da qualidade do ar, apesar das melhorias já obtidas e a obter quanto à emissão de poluentes por veículos automotores, obrigará que os governos criem formas de intervenções visando restringir o crescimento da frota, restringir sua circulação, ou então encontrar um meio alternativo para redução de poluentes lançados na atmosfera.

1.5.1 Na região metropolitana de São Paulo

Segundo CETESB (2001) para a Região Metropolitana de São Paulo, que abriga aproximadamente 18 milhões de pessoas, a grande frota de veículos é a maior responsável pela poluição atmosférica, embora também seja constituída por um grande parque industrial.

No ano de 2000, a frota licenciada na RMSP correspondia a mais de 6,5 milhões de veículos, e tem apresentado um crescimento médio anual de 6,73%, superior à média mundial, neste mesmo ano a frota da RMSP participou com o lançamento de 1, 623 milhões de toneladas de monóxido de carbono, o equivalente a 97,7% das emissões totais deste poluente na atmosfera, 364,7 mil toneladas por ano de hidrocarbonetos totais, o equivalente a 96,8% das emissões destes poluentes na atmosfera, 368 mil toneladas por ano de óxidos de nitrogênio, o equivalente a 96,3% destes poluentes na atmosfera, 21,2 mil toneladas por ano de óxidos de enxofre, o equivalente a 55,4% destes poluentes na atmosfera e 32,5 mil toneladas por ano de material particulado, o equivalente a 50,7% deste poluente na atmosfera

A frota de veículos a diesel da RMSP era composta por aproximadamente 405 mil veículos no ano de 2000, entre caminhões, camionetas, ônibus e peruas, o que representava 6,2% da frota total. A participação destes para com a poluição atmosférica total chegou a 304,7 mil toneladas por ano de óxidos de nitrogênio, o equivalente a 82,8% das fontes

móveis, 10,4 mil toneladas por ano de óxidos de enxofre, o equivalente a 49,1% das fontes móveis, 19 mil toneladas por ano de material particulado, o equivalente a 76,6% das fontes móveis, desconsiderando a emissão decorrente dos pneus, 417,2 mil toneladas por ano de monóxido de carbono, o equivalente a 25,7% das fontes móveis, e 68 mil toneladas por ano de hidrocarbonetos totais, o equivalente a 18,6% das fontes móveis.

De 2002 a 2006, a frota de veículos do Estado de São Paulo aumentou cerca de 26%, o que equivale a 3,2 milhões de automóveis, motos, caminhões e ônibus a mais circulando nas ruas e rodovias paulistas. O aumento na frota de motocicletas do Estado foi ainda mais intenso, chegando a 67% desde 2002. Os dados foram divulgados pela Fundação Seade (Sistema Estadual de Análise de Dados). Como o aumento da população do Estado no período foi de 6,2%, o índice de habitantes por veículo diminuiu significativamente, passando de 3,2 para 2,7 em apenas quatro anos.

No final do ano de 2006, o Estado contabilizava aproximadamente 15 milhões de veículos automotores, conforme figura 2, sendo aproximadamente 10,3 milhões de automóveis, 2,4 milhões de motocicletas e 2,4 milhões de ônibus, caminhões, camionetas e outros veículos. As mesmas tendências apontadas antes também foram registradas na região metropolitana de São Paulo, mas com diferentes intensidades: 23% de aumento na frota de veículos e 72% na de motocicletas no período aferido. Com 5,5 milhões de automóveis, São Paulo responde por cerca de 53% da frota do Estado, o que significa um índice de 3,5 habitantes por automóvel.

Figura 2 Frota de veículos RMSP em 2006

Da frota de veículos a diesel, mais de 87 mil veículos estavam classificados como camionetas no ano de 2000, categoria de veículos da qual as peruas também se enquadram e que tem mostrado expressivo crescimento em função de mudanças nas atividades econômicas da região, tais como peruas escolares, lotações, serviços de entregas, entre outros.

Segundo a CETESB (2001), no cálculo total da emissão de hidrocarbonetos não é considerado somente o lançamento proveniente da queima de combustíveis, mas também a evaporação dos combustíveis dentro do sistema de alimentação dos veículos, bem como aqueles gerados em decorrência do processo de abastecimento dos veículos e do armazenamento nos postos e nas distribuidoras de combustíveis.

Outra preocupação são os aldeídos, dos quais se pode destacar o formaldeído e o acetaldeído que apresentam capacidade de irritação dos olhos e das vias aéreas superiores, podem causar dores de cabeça, sensação de desconforto e de irritação, além de serem potenciais causadores de danos à flora e fauna.

1.6 Poluição atmosférica urbana

As fontes “antrópicas”¹ de poluição atmosférica são as mais variadas: queima de resíduos; transporte, armazenamento e transferência de combustíveis; veículos automotores etc.

A poluição do ar provoca doenças respiratórias (asma, bronquite e enfisema pulmonar) e desconforto físico (irritação dos olhos, nariz e garganta, dor de cabeça, sensação de cansaço, tosse), agrava doenças cardiorrespiratórias e contribui para o desenvolvimento de câncer pulmonar. Esses problemas de saúde - relacionados à poluição atmosférica por vários estudos epidemiológicos e toxicológicos, até mesmo reconhecidos pela Organização Mundial de Saúde - têm alto custo social, com gastos no tratamento de saúde, perda de horas de trabalho e redução da produtividade. Além disso, a poluição atmosférica provoca a deterioração de materiais (borracha, materiais sintéticos, couro, tecidos, metais e outros), o que implica em prejuízo econômico, devido à necessidade de sua substituição e/ou manutenção.

O desenvolvimento das atividades agropecuárias também é afetado, o que vai desde diminuição da resistência das plantas a doenças e pragas até o acúmulo de poluentes tóxicos nos animais e sua transferência a outros seres, por meio da cadeia alimentar.

Segundo Abrantes (2002), o crescimento demográfico das últimas décadas resultou no espantoso contingente humano concentrado nas cidades. Hoje, quase metade da humanidade vive nas cidades e a população urbana está crescendo duas vezes e meia mais rapidamente que a rural. A concentração das pessoas e dos processos produtivos nos centros urbanos tem como principal consequência o aumento da poluição atmosférica em níveis espantosos.

¹ “Antrópicas” – Resultantes da ação do homem sobre a vegetação natural

No Brasil, como na grande maioria dos países em desenvolvimento, os índices de urbanização são altos. Com um índice de 55,92% na década de 70, os níveis chegaram a 75,59% em 1991, sendo que o Sudeste, região mais desenvolvida do país, apresentava, no mesmo ano, um nível de 88,02%.

Esse crescimento acelerado nas últimas décadas, na sua grande maioria desordenado, acarretou fortes pressões nas zonas urbanas. Tal fenômeno combinado com o processo de industrialização implica, obviamente, em altíssimos índices de poluição atmosférica urbana, atingindo milhões de pessoas.

O problema de poluição atmosférica mais séria verificado no Brasil é a emissão de material particulado pelas indústrias e pelo setor de transportes, em contraste com outros lugares do mundo, cuja maior emissão é relacionada à queima de carvão. As partículas mais prejudiciais são aquelas iguais ou inferiores a $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A poluição do ar causa doenças inflamatórias no aparelho respiratório induzida pela ação de substâncias oxidantes, as quais acarretam aumento da produção, da acidez, da viscosidade e da consistência do muco produzido pelas vias aéreas, levando, conseqüentemente, à diminuição da resposta e/ou eficácia do sistema mucociliar. Delfine J.E (2006)

O material particulado é uma mistura de partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar. Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão. As partículas podem ser divididas em dois grupos: partículas grandes com diâmetro entre 2,5 e 30 μm , emitidas através de combustões descontroladas, dispersão mecânica do solo ou outros materiais da crosta terrestre (polens, esporos e materiais biológicos também se encontram nesta faixa de tamanho); e partículas pequenas, com diâmetro menor que 2,5 μm , conforme figura 3, emitidas pela combustão de fontes móveis e estacionárias, como automóveis,

incineradores e termoeletricas, que por serem de menor tamanho e mais ácida, podem atingir as porções mais inferiores do trato respiratório.

É oportuno salientar que a determinação da Agência de Proteção Ambiental Americana para controle de partículas menores ou iguais a 10 μm (PM_{10}), também chamadas de partículas inaláveis, se baseou no fato de que estas são as partículas que podem atingir as vias respiratórias inferiores, e não na sua composição química. Este material particulado inalável apresenta a importante característica de transportar gases adsorvidos em sua superfície, transportando-os até as porções mais distais das vias aéreas, onde ocorrem as trocas de gases no pulmão.

Um estudo realizado com monitores pessoais para PM_{10} e monitores colocados dos lados externo e interno das residências, mapeou a composição do material particulado domiciliar. Aproximadamente 50% do material particulado no interior das casas são provenientes do ambiente externo. O restante tem origem na combustão de tabaco, no fogão a gás ou indeterminada. Delfino J.E (2006)

À medida que vão se depositando no trato respiratório, essas partículas passam a ser removidas pelos mecanismos de defesa. O primeiro deles é o espirro, desencadeado por grandes partículas que, devido ao seu tamanho, não conseguem ir além das narinas, onde acabam se depositando. Outros importantes mecanismos de defesa são a tosse e o aparelho mucociliar. Aquelas partículas que atingem as porções mais distais das vias aéreas são fagocitadas pelos macrófagos alveolares, sendo então removidas via aparelho mucociliar ou sistema linfático. (J. bras. pneumol.vol.32 mai 2006).

Figura 3 Diâmetro da partícula do material particulado

Os níveis de poluição das grandes cidades brasileiras, em muitos casos, seguem bem acima dos padrões aceitos internacionalmente. Os níveis médios anuais das concentrações de material particulado suspenso em São Paulo são superiores a níveis verificados em outras grandes cidades mundiais como Seul, Los Angeles, Buenos Aires, Nova Iorque, Tóquio e Londres. (Abrantes/2002)

As fontes de emissão de poluentes primários e dos componentes secundários podem ser as mais variadas possíveis. Nas grandes metrópoles a emissão de gases tóxicos por veículos automotores é a maior fonte de poluição atmosférica. As refinarias de petróleo, indústrias químicas e siderúrgicas, fábricas de papel e cimento emitem enxofre, chumbo e outros metais pesados, e diversos resíduos sólidos. A identificação de uma fonte de poluição atmosférica depende, sobretudo, dos padrões adotados para definir os agentes poluidores e seus efeitos sobre homens, animais, vegetais ou outros materiais, assim como dos critérios para medir os poluentes e seus efeitos. As alterações provocam no homem distúrbios respiratórios, alergias, lesões degenerativas no sistema nervoso, e em órgãos vitais, e câncer. Em cidades muito poluídas, esses distúrbios agravam-se no inverno com a inversão térmica,

quando uma camada de ar frio forma uma redoma na alta atmosfera, aprisionando o ar quente e impedindo a dispersão dos poluentes.

1.7 Classificação das fontes de poluição atmosférica

1.7.1 Fontes fixas

- Ocupam na comunidade área relativamente limitadas;
- Quase todas de natureza industrial;
- Permitem avaliação na base de fonte por fonte.

1.7.2 Fontes múltiplas

- Geralmente se dispersam pela comunidade
- Não podem ser praticamente avaliada na base de fonte por fonte

1.7.3 Fontes naturais

Estas fontes dificilmente serão reconhecidas se o padrão adotado for o correspondente exclusivamente a dano à saúde das populações. Entre elas podemos apontar:

- A vegetação constituída de resíduos vegetais, levantados pelos ventos, ou por pólen, ambos com possibilidades de causarem alergias.
- Dos oceanos são desprendidas gotículas de água carregadas ou não de sais que não disseminadas pelos ventos. O sal assim carregado constitui mais uma parcela de material particulado na atmosfera.
- Vulcões e fontes naturais de líquidos, gases e vapores, que podem inundar uma região com impurezas em qualidade e quantidade indesejáveis.

As neblinas, nevoeiros e a garoa, por si só não são considerados poluentes.

De acordo com Seinfeld (1978), quando o poluente é lançado na atmosfera está sujeito a basicamente quatro situações simultâneas:

- Dispersão;
- Transformação;
- Remoção;
- Acumulação.

1.7.3.1 Dispersão

A dispersão na atmosfera está diretamente relacionada à topografia do local, da intensidade e direção dos ventos e da existência ou não de inversões térmicas.

1.7.3.2 Transformação

A transformação é a possibilidade de o poluente sofrer reações químicas e está relacionada com sua reatividade, com a temperatura da atmosfera, a intensidade de energia solar, bem como com a reatividade e concentrações de outros compostos que possam estar presentes naquele momento.

1.7.3.3 Remoção

A remoção é a possibilidade que o poluente tem de ser removido da atmosfera, ou seja, possibilidade de trocar de meio pode ser através da sedimentação, depositando-se na superfície terrestre, ou através da remoção pelas chuvas, sendo levado ao solo ou corpos d'água.

1.7.3.4 Acumulação

A acumulação pode ser considerada como a disposição final do poluente, podendo ocorrer no solo ou no leito dos corpos d'água, ou pode ocorrer também a bioacumulação, situação aonde o composto vai se acumulando nos organismos vivos. É nesta ordem dos acontecimentos (embora simultâneos) apresentado no comportamento dos poluentes a seguir.

1.8 *Classificação física dos poluentes*

Os agentes poluentes atmosféricos, segundo o seu estado físico, podem apresentar sob várias formas sólidas, líquidas ou gasosas, das seguintes maneiras:

1.8.1 *Poeiras*

São pequenas partículas sólidas, com diâmetro de 0,1 a mais de 100 μm , originada de parcelas maiores, por processos mecânicos de desintegração, como lixamento, moagem, ou poeiras naturais como o pólen, epitélios, etc. Exemplos: partículas de rochas, de metais, de cimento. Pode também ser definido como um aerossol de partículas sólidas

1.8.2 *Fumos*

São partículas sólidas com diâmetro inferiores a um μm , formadas pela condensação de vapores de materiais sólidos, geralmente metais, e conseqüentemente solidificação. Normalmente este mecanismo é acompanhado de oxidação. Os fumos são inorgânicos. Exemplo: fumos de óxidos de chumbo, de zinco, etc.

1.8.3 *Fumaça*

São partículas, geralmente, mas não obrigatoriamente, sólidas em suspensão no ar, e oriundas da combustão incompleta de materiais orgânicos. As fumaças industriais de importância são formadas por partículas com diâmetros inferiores a meio μm .

1.8.4 *Neblina*

A neblina é constituída de partículas líquidas de pequeníssimas dimensões, em suspensão no ar, originadas de um processo mecânico de subdivisão, como a nebulização.

1.8.5 *Nevoeiro*

São também partículas líquidas de pequeníssimas dimensões no ar, mas resultante da condensação de vapores.

1.8.6 *Vapores*

É a forma gasosa de substâncias que se encontram sob a forma líquida ou sólida a 25°C de temperatura e a uma atmosfera de pressão.

1.8.7 *Gases*

São substâncias que se encontram em estado gasoso a temperatura de 25°C e sob uma atmosfera de pressão. Os gases são fluídos sem forma própria e que possuem a tendência de ocupar qualquer espaço inteira e uniformemente.

1.8.8 *Aerossol*

São substâncias sólidas ou líquidas de tamanho microscópico, em suspensão no meio gasoso, sob forma particulada.

1.8.9 *Névoa Fotoquímica*

São produtos de reação fotoquímicas, geralmente combinados com um vapor de água. As partículas são geralmente menores que 1,5 micrômetros.

1.9 *Efeito dos poluentes na saúde*

Poluição do ar causa uma resposta inflamatória no aparelho respiratório induzida pela ação de substâncias oxidantes, as quais acarretam aumento da produção, da acidez, da viscosidade e da consistência do muco produzido pelas vias aéreas, levando, conseqüentemente, à diminuição da resposta e/ou eficácia do sistema mucociliar. (Bascom R, Bromberg PA 1996)

Efeitos respiratórios agudos da poluição do ar pela queima de combustíveis fósseis.

A literatura biomédica está repleta de estudos sobre os efeitos agudos da poluição do ar sobre a saúde. A maior ênfase é dada a dois desfechos: mortalidade e admissões hospitalares. (Brunekreef B, Holgate, ST, 2002)

A associação entre mortalidade e admissões hospitalares por doenças respiratórias e exposição à poluição do ar tem sido investigada, de forma mais sistemática, desde o começo da década de 1990. O projeto APHEA (Air Pollution and Health: a European Approach) tem utilizado dados coletados em 29 cidades européias. Na sua fase dois, este projeto analisou as internações hospitalares por asma e doença pulmonar obstrutiva crônica entre indivíduos com mais de 65 anos e encontrou um aumento de 1% (intervalo de confiança IC95%: 0,4 - 1,5) nas internações por doença pulmonar obstrutiva crônica para um aumento de 10 g/m³ na concentração de PM₁₀ (Atkinson R.W, 2001)

De acordo com Zanobetti A, Schwartz J. (2001) nos EUA, o National Mortality, Morbidity and Air Pollution Studies (NMMAPS) utilizou dados das vinte maiores regiões metropolitanas, com um total de 50 milhões de habitantes, entre 1987 e 1994. Em um estudo sobre admissões hospitalares em dez cidades, para todas as idades, foi encontrado um aumento de 1,5% (IC95%: 1,0 - 1,9) nas internações por doença pulmonar obstrutiva crônica para aumentos de 10 g/m³ do PM₁₀. Nessas mesmas cidades, para a mesma variação de PM₁₀, observou-se aumento de mortes por pneumonia (2,7%; IC95%: 1,5 - 3,9) e por doença pulmonar obstrutiva crônica (1,7%; IC95%: 0,1 - 3,3), em uma cadeia lógica de efeitos mórbidos, dos menos graves, internações hospitalares, até os mais graves, mortes. Braga AL, Zanobetti A. (2001).

No Brasil, no início da década de 1990, estudos associaram o dióxido de nitrogênio com mortalidade por doenças respiratórias em crianças (6) e o PM₁₀ com a

mortalidade em adultos. Estudos complementares confirmaram que as crianças são muito susceptíveis e relacionaram aumentos nos atendimentos de pronto-socorros e de internações hospitalares com aumentos de PM10, dióxido de enxofre e monóxido de carbono, até cinco dias após a elevação do poluente. Braga A.L, Saldiva P.H, Pereira L.A (2001).

Aumentos nas internações por doenças respiratórias crônicas de 18% e 14%, respectivamente para doença pulmonar obstrutiva crônica e asma, em idosos, foram associados a variações diárias nas concentrações de dióxido de enxofre (11,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e ozônio (35,87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Martins L.C, Latorre R, Saldiva P.H (2002)

Em resumo, os efeitos agudos da poluição do ar sobre as doenças respiratórias estão associados a diferentes poluentes e afetam, predominantemente, as crianças e os idosos.

1.10 Efeitos respiratórios pela queima de combustíveis fósseis

Estudos de coorte têm abordado os efeitos crônicos da poluição do ar, produzida pela queima de combustíveis fósseis, na mortalidade e na morbidade. Além deles, estudos transversais têm sido realizados, assumindo-se que exposições atuais podem representar de forma adequada exposições crônicas, e relacionando-as com as condições de saúde atuais da população. Em um estudo de painel realizado em oito comunidades suíças, a função pulmonar em adultos foi inversamente associada com elevações nas concentrações de PM10, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre. Em 24 comunidades localizadas no Canadá e nos EUA foram encontradas associações significativas entre exposição a partículas finas e redução da função pulmonar com sintomas de bronquite, em crianças. Dockery D.W (1996).

Não tem sido possível relacionar variações na prevalência de asma com poluição do ar. Entretanto, estudos prospectivos realizados na Califórnia (EUA) relatam a associação entre o ozônio e incidência de asma. O mesmo efeito não foi observado para outros poluentes.

Um estudo de coorte realizado nos EUA mostrou que exposição crônica ao material particulado fino aumenta o risco de doenças cardíacas e respiratórias, inclusive, de câncer de pulmão. (Pope C.A, Burnett R.T, 2002)

Em um estudo de coorte realizado na Europa, encontrou-se uma associação entre mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares com o local de moradia. Quanto mais próxima a residência de vias de grande fluxo de veículos, maior o risco de morrer por essas doenças. Hoek G, Brunekreef B, Goldbohm S, Fischer P, Van den Brandt P.A (2003).

1.10.1 Material particulado

Os danos à saúde humana causados pelo material particulado estão associados a:

- Capacidade do sistema respiratório de remover as partículas no ar inalado, retirando-as dos pulmões;
- Presença de substâncias minerais nas partículas, como óxidos metálicos que possuem propriedades tóxicas;
- Presença nas partículas de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos, que possuem propriedades carcinogênicas;
- Capacidade das partículas finas de aumentar os efeitos fisiológicos de gases irritantes também presentes no ar ou de catalisar e transformar quimicamente estes gases, criando compostos mais nocivos.

O material particulado é composto por uma somatória de partículas que vão de centésimos de micrômetros a 50 μm . Figura 3. Quanto menor é o tamanho da partícula, maior é a sua capacidade de penetrar nos alvéolos pulmonares, e maior também sua área superficial (para a mesma quantidade em peso) o que facilita a ocorrência de reações químicas, já partículas grandes ($>10\mu\text{m}$) depositam-se na parte extratorácica do trato respiratório Mage(1992).

Os macrófagos dos alvéolos pulmonares fagocitam as partículas estranhas que atingem as vias aéreas periféricas, que são transportadas pelo sistema mucociliar para o trato respiratório superior e podem ser expectoradas ou deglutidas, portanto a absorção dá-se tanto pelos pulmões como pelo intestino Mage (1992).

De acordo com Urbanus (1999) o “PM₁₀”² estava sendo considerado até recentemente a fração do material particulado mais danosa à saúde humana. No entanto, com o aprofundamento das pesquisas foi observado que a relação entre o tamanho da partícula, suas características de deposição e de retenção no trato respiratório e sua habilidade para induzir efeitos adversos nos pulmões humanos e de animais, é mais acentuada com a fração mais fina do PM₁₀, é conhecida como “PM_{2,5}”³.

Esta fração atualmente tem sido considerada como mais agressiva ao homem, pois como o PM_{2,5} representa uma fração altamente respirável do particulado da atmosfera, sendo capaz de penetrar e se depositar nas regiões alveolares mais profundas do pulmão. Além do PM_{2,5} atualmente estão sendo realizados estudos com as partículas ultrafinas, que estão na faixa do sub-micron que é menor que 0,1 µm. Abrantes (2002)

O diâmetro aerodinâmico médio das partículas da exaustão diesel é de 0,2 µm, ou seja, está na faixa do PM_{2,5}, assim cerca de 10% da fuligem inalada pelas pessoas é depositada na região alveolar. Os HPAs estão fortemente aderidos à superfície do material particulado. Cerca de 50% dos HPAs adsorvidos nas partículas de diesel são eliminados em um dia pelo movimento ciliar do sistema respiratório, mas a retenção das parcelas remanescentes pode chegar a 36 dias. Estudos realizados mostraram que, quando o HPA está associado ao material particulado, a eliminação pelo organismo é retardada em comparação com o HPA não associado ao material particulado (WHO1996).

² “PM₁₀” – 50% em massa do tamanho aerodinâmico da partícula é menor que 10µm

³ “PM_{2,5}” - 50% em massa do tamanho aerodinâmico da partícula é menor que 2,5µm

De acordo com Mage (1992) muitos fatores como, o hábito de fumar, ocupação e condição social podem contribuir para disparidades nas taxas de mortalidade atribuídas ao material particulado e a outros poluentes, todavia o resultado de estudos realizados em diferentes partes do mundo sugere a relação positiva entre regiões mais poluídas e taxa de mortalidade mais elevada.

O material particulado pode afetar a visibilidade, a formação de neblinas e contribui para a formação de chuvas ácidas e na quantidade de radiação solar que atinge a superfície terrestre, bem como ter ação corrosiva nos materiais.

De acordo com National Research Council (1982) a faixa de redução visual ou o aquecimento da atmosfera, são proporcionais à dispersão ótica e o coeficiente de absorção das partículas. A dispersão de a luz solar pelas partículas ocorre quando estas tem o tamanho menor que 2,5 μm , já partículas maiores absorvem a luz visível, diminuindo a visibilidade e com possíveis alterações de micro-climas, pois aumenta a temperatura da atmosfera e diminui a temperatura da superfície.

1.10.2 Monóxido de carbono

As principais fontes emissoras de monóxido de carbono são os veículos automotivos, aquecedores a óleo, queima de tabaco, churrasqueiras e fogões a gás. O monóxido de carbono apresenta afinidade pela hemoglobina 240 vezes maior que a do oxigênio, o que faz com que uma pequena quantidade de monóxido de carbono possa saturar uma grande quantidade de moléculas de hemoglobina. Como consequência, ocorre diminuição da capacidade do sangue de transportar oxigênio e desvio da curva de dissociação da hemoglobina para a esquerda, o que pode causar hipóxia tecidual.

1.10.3 Dióxido de enxofre

Resultantes da combustão de elementos fósseis, como carvão e petróleo, têm como fontes principais os automóveis e termoelétricas. Uma vez lançado na atmosfera, o dióxido de enxofre pode ser transportado para regiões distantes das fontes primárias de emissão, o que aumenta sua área de atuação.

A maior parte do dióxido de enxofre inalado por uma pessoa em repouso é absorvida nas vias aéreas superiores. A atividade física leva a um aumento da ventilação alveolar, com conseqüente aumento da sua absorção pelas regiões mais distais do pulmão.

Os aerossóis ácidos mais comuns são o sulfato (SO_4^-), o bissulfato (HSO_4^-) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), encontrados dissolvidos nas gotas de água presentes na atmosfera. Os aerossóis ácidos causam inflamação do trato respiratório por apresentarem $\text{pH} < 1$.

1.10.4 Dióxido de nitrogênio

As principais fontes de óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2) são os motores dos automóveis e, em menor escala, as usinas termoelétricas, indústrias, fogões a gás, aquecedores que utilizam querosene (mais freqüentes em regiões frias) e o cigarro. O dióxido de nitrogênio, na presença de luz solar, reage com hidrocarbonetos e oxigênio formando ozônio, sendo um dos principais precursores deste poluente na troposfera. O dióxido de nitrogênio, quando inalado, atinge as porções mais periféricas do pulmão devido à sua baixa solubilidade em água. Seu efeito tóxico está relacionado ao fato de ele ser um agente oxidante.

1.10.5 Ozônio (O_3)

O ozônio presente na troposfera, a porção da atmosfera em contato com a crosta terrestre, é formado por uma série de reações catalisadas pela luz do sol (raios ultravioleta) envolvendo, como precursores, óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos, derivados das

emissões de veículos, indústrias e usinas termoeletricas. Outras fontes de produção de ozônio são os purificadores de ar e máquinas de fotocópias.

O ozônio é um potente oxidante e citotóxico, atingindo as porções mais distais das vias aéreas.

1.10.6 Oxidantes fotoquímicos

A presença dos oxidantes na atmosfera agrava as doenças respiratórias e diminui a capacidade de resistir às infecções respiratórias. Como o ozônio é o gás predominante na classificação dos gases oxidantes, existe maior quantidade de estudos toxicológicos realizados. Foram realizados estudos em animais demonstrando que o ozônio causa o envelhecimento precoce.

Segundo Mage (1992) o principal alvo do ozônio são os pulmões, reduzindo suas funções normais tendo como principais sintomas a baixa respiração, tosse, dispnéia, congestão nasal, dor de cabeça, fadiga, irritação nos olhos, nariz e garganta, garganta seca, dor torácica, náusea e aumento no batimento cardíaco, entre outros. São fito tóxicos e atacam borrachas.

1.11 Consequência da poluição

1.11.1 Efeito estufa

O Efeito Estufa é a forma que a Terra tem para manter sua temperatura constante. A atmosfera é altamente transparente à luz solar, porém cerca de 35% da radiação que recebemos vai ser refletida de novo para o espaço, ficando os outros 65% retidos na Terra. Isto se deve principalmente ao efeito sobre os raios infravermelhos de gases como o Dióxido de Carbono, Metano, Óxidos de Azoto e Ozônio presentes na atmosfera (totalizando menos de 1% desta), que vão reter esta radiação na Terra, permitindo-nos assistir ao efeito calorífico dos mesmos.

Nos últimos anos, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4% anualmente; este aumento se deve à utilização de petróleo, gás e carvão e à destruição das florestas tropicais. A concentração de outros gases que contribuem para o Efeito de Estufa, tais como o metano e os clorofluorcarbonetos também aumentaram rapidamente. O efeito conjunto de tais substâncias pode vir a causar um aumento da temperatura global (Aquecimento Global) estimado entre 2 e 6 °C nos próximos 100 anos.

1.11.2 Camada de ozônio

A camada de ozônio tem uma função importantíssima. Essa camada barra os agressivos raios ultravioletas do sol.

A ação do homem tem levado à poluição do ar; destruído a camada de ozônio da estratosfera, que desempenha a função de reduzir a quantidade de radiação solar que atinge a superfície da Terra (troposfera); provocado o aumento das concentrações de gases de efeito estufa (CO₂, O₃, metano, NO_x) na troposfera, absorvendo maior quantidade de radiação solar e retendo calor; e tem reduzido a capacidade de captação de CO₂ pela eliminação de áreas verdes e degradação da flora dos oceanos, levando assim às alterações climáticas como o aquecimento global, alterações pluviométricas, secas, aumentado a frequência de catástrofes, além dos efeitos diretos na saúde. Estimativas⁴ atuais atribuem cerca de 800 mil óbitos à poluição do ar ambiental, 1,6 milhões à poluição do ar no interior dos domicílios e 154 mil óbitos às alterações climáticas; são cerca de 2,5 milhões de mortes evitáveis a cada ano e que, ao se manter os níveis atuais de emissões e destruição da natureza, tendem a aumentar. (Rev. Assoc. Med. Bras.vol.53 no. 3 São Paulo May / June 2007)

1.11.3 Smog fotoquímico

Smog é um fenômeno fotoquímico caracterizado pela formação de uma espécie de neblina composta por poluição, vapor de água e outros compostos químicos. Geralmente, o

smog se forma em grandes cidades, onde a poluição do ar é elevada e provocada, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis (gasolina e diesel) pelos veículos automotores. Em regiões com grande presença de indústrias poluidoras, o smog industrial também ocorre.

Além do vapor de água, podemos encontrar num smog a presença de aldeídos, dióxido de nitrogênio, ozônio, óxido de nitrogênio, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos voláteis, conforme figura 4.

Figura 4 Ex: Smog fotoquímico

Fonte: Abrantes (2002)

1.12 Limites de exposição

Todos os países do mundo, cuja poluição atmosférica tenha atingido níveis que comprometa a qualidade de vida da população, criaram legislação específica para controlar a qualidade do ar e das emissões dos veículos controlando também a qualidade dos combustíveis.

1.13 Limites de exposição recomendado pela organização mundial da saúde

Para os poluentes CO, NO₂, SO₂, O₃ e formaldeído foram estabelecidos os limites máximos de exposição na atmosfera recomendados pela Organização Mundial da Saúde, recentemente foram introduzidos os limites de exposição para 15 minutos de monóxido de

carbono e 10 minutos para dióxido de enxofre e 30 minutos para formaldeído, conforme tabela 1.

A Organização Mundial da Saúde deixou de recomendar um limite máximo de exposição tanto para as Partículas Totais em Suspensão (PTS) como para o PM₁₀, pois, de acordo com WHO (2001), os dados epidemiológicos disponíveis dificultam o estabelecimento de um nível abaixo do qual nenhum efeito seria esperado. Desta forma, nenhum valor específico foi estabelecido.

Tabela 1 Níveis atmosféricos máximos recomendados pela OMS

COMPOSTO	TEMPO DE AMOSTRAGEM					Média
						Aritmética
	15 min.	30 min.	1h	8h	24h	Anual
	(µg/m3)	(µg/m3)	(µg/m3)	(µg/m3)	(µg/m3)	(µg/m3)
SO ₂	500				125	50
O ₃				120		
NO ₂			200			40
CO	100	60	30	10		
	(mg/m3)	(mg/m3)	(mg/m3)	(mg/m3)		
Formaldeído		0.1				
		(mg/m3)				

Fonte: WHO (2001).

2 OBJETIVO GERAL

Determinar gases tóxicos emitidos diretamente através do cano de escapamento pela combustão incompleta de veículos do ciclo Otto movidos a AEHC ⁴, e Gasolina (gasolina com 22% AEAC⁵ e gasolina pura) e do ciclo diesel, utilizando como combustível o diesel comercial (2% de biodiesel) e biodiesel de soja (100%biodiesel de soja).

⁴ AEHC – Álcool etílico hidratado combustível

⁵ AEAC – Álcool etílico anidro combustível

3 OBJETIVO ESPECÍFICO

Desde 1992, a legislação brasileira, através do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), passou a exigir dos veículos leves de passageiros novos do ciclo Otto, o limite de emissão de aldeídos totais, reduzindo esses valores para cada fase do programa. Todavia, não foi prevista nenhuma inclusão quanto à emissão de aldeídos para os veículos do ciclo diesel, tão quão os ácidos carboxílicos para veículos do ciclo Otto e diesel.

Este trabalho tem como prioridade identificar e quantificar os principais aldeídos (acetaldeído e formaldeído) e ácidos carboxílicos (ácido acético e ácido fórmico) na emissão direta de veículos comerciais movidos a AEHC, Gasolina pura e com 22% AEAC, Diesel, e Biodiesel.

Correlacionar a emissão direta média de aldeídos com a emissão média direta de ácidos carboxílicos.

As análises dos aldeídos foram realizadas por cromatografia de alta eficiência (CLAE), conforme descrito na norma ABNT NBR 12026 (2002). Para os ácidos carboxílicos foi determinado e validado o método para coleta conforme descrito no item 6.2, e analisado por cromatografia de troca iônica pelo setor de ecologia do instituto de botânica da secretaria de meio ambiente de São Paulo.

4 POLUENTES DE INTERESSE DO TRABALHO

4.1 *Aldeídos*

4.1.1 *Acetaldeído*

A oxidação fotoquímica de acetaldeído é considerada como importante no processo de formação do “*smog*” (Bagnall & Sidebottom 1984; Leone & Seinfeld 1984), citado por Abrantes (2002). A teoria atual é de que o acetaldeído reage com radicais de

hidroxila e oxigênio, gerando o peroxiacetilnitrato (PAN), que é um poluente altamente irritante das mucosas, fitotóxico e inibidor da germinação de diversos vegetais. Expostos à irradiação ultravioleta os aldeídos promovem a formação de mais NO_x na atmosfera, formam também ácido acético promovendo a formação de nevoeiros e chuvas ácidas (Moortgat & Mcquigg 1984), APUD Abrantes (2002).

A fotólise e reações com radicais de hidroxila causam a transformação de 80% da emissão da carga diária de acetaldeído, assim este é considerado o maior processo de remoção do acetaldeído, na realidade de todos os aldeídos. Atkinson & Pitts (1978) citado por Abrantes (2002) afirma que a meia vida do acetaldeído é de 10 horas, enquanto Hustert & Parlar (1981) citado por WHO (1995) afirma ser de 2 horas, estas diferenças são causadas por fatores que influenciam na velocidade das reações, tais como concentração, temperatura, radiação luminosa e concentração de outros compostos.

O acetaldeído pode ser absorvido pelos pulmões e trato gastrointestinal. Em ratos, o acetaldeído inalado se distribui pelo sangue, passando para o fígado, rins, baço, coração e outros tecidos musculares. Através da injeção intraperitoneal de etanol demonstrou-se a distribuição de acetaldeído no líquido intersticial, mas não nas células do cérebro.

O acetaldeído é produzido endogenamente pelo organismo dos mamíferos, sendo parte do processo de desintoxicação da ingestão de etanol (bebidas alcoólicas). Parte do acetaldeído inalado é metabolizado para acetato nas mucosas do aparelho respiratório e gástrico, este acetato entra no ciclo do ácido cítrico, em uma forma ativa de acetil CoA, onde é então metabolizado para CO₂ e H₂O.

O restante do acetaldeído é absorvido pelos pulmões e distribuído pelo sangue, sendo metabolizado pelo fígado em ácido acético e depois para água e CO₂. Apesar desta capacidade que os mamíferos têm de metabolizar o acetaldeído, foi observado em ratos de laboratório efeitos irritantes similares ao do formaldeído.

Foi observado aumento na incidência de tumores em ratos e “hamsters” por inalação. Em ratos, os “adenocarcinomas”⁶ nasais aumentaram segundo a dose, porém os “carcinomas”⁷ de células escamosas foram significativos, independente da dose. Em “hamsters” o aumento dos carcinomas nasais e laríngeos foi insignificante. Em todas as concentrações os danos aos tecidos respiratórios foram irreversíveis.

Em um experimento utilizando-se de vinte ratos, 10 machos e 10 fêmeas, estes foram submetidos às seguintes concentrações de acetaldeído: 0, 720, 1800, 3950 ou 9000 mg/m³, durante 6 horas por dia, 5 dias por semana, durante 4 semanas. Observou-se hiperplasia, “metaplasia”⁸ e um leve aumento na mortalidade quando estes estavam submetidos às duas concentrações mais altas (3950 e 9000 mg/m³), diminuição do crescimento a partir de 1800 mg/m³, principalmente nos machos. Mudanças degenerativas nos narizes a partir de 720 mg/m³ (Appelman et al. 1982 citado por WHO1995).

Em um estudo de longa exposição, 20 “hamsters” foram expostos a 0, 700, 2400 e 8200 mg/m³ durante 6 horas por dia, 5 dias por semana, durante 13 semanas. Foi observado aumento relativo do peso dos pulmões e do coração e retardo do crescimento a partir de 8200 mg/m³. Não houve aumento da mortalidade (Kruyss et al. 1975 citado por WHO1995). As altas concentrações foram observadas mudanças no epitélio glandular, rinite, salivação, eliminação nasal abundante, danos na laringe, traquéia, e pulmões.

⁶ “Adenocarcinomas” – Carcinoma originado em tecido epitelial do tipo glandular, e em que as células tumorais se dispõem de modo a reproduzir, grosseiramente, o aspecto de glândulas mucosas normais.

⁷ “Carcinomas” – Tumor maligno constituído por células epiteliais, com tendência a invadir estruturas próximas e a produzir metastase.

⁸ “Metaplasia” – Transformação na qual uma célula adulta de um tecido passa para outro tipo, que não é normal para ele.

Em vários estudos de ratas e camundongos fêmeas gestantes, observou-se a má formação de fetos. O acetaldeído é genotóxico *in vitro* e induz a “mutação de genes”⁹.

Em estudos realizados com voluntários, o acetaldeído produziu irritação nos olhos e vias aéreas superiores e sensação de desconforto através da exposição por breves períodos a concentrações a partir de 90 e 240 mg/m³, respectivamente. Exposição aguda causa também edema pulmonar, dor de cabeça, dor de garganta, dermatite e conjuntivite, (Grant 1972; Hagemeyer 1978; Dreisbach 1987 citados por WHO1995).

4.1.2 Formaldeído

A fotólise, e as reações com os radicais de hidroxila rapidamente removem o formaldeído da atmosfera. O cálculo da meia vida é uma questão de horas dependendo das condições ambientais (1 a 3 h em um dia de sol). Provavelmente o transporte do formaldeído por grandes distâncias não é significativo. No entanto pode ser dissolvido na água da chuva e pode ser absorvido em aerossóis atmosféricos (Bufalini et al; Lowe Schmidt, 1983 citado por WHO1989). Assim como o acetaldeído, o formaldeído também participa na formação do “smog” fotoquímico, conforme figura 4.

Na água assim como no solo, é rapidamente biodegradado por muitos microorganismos, de maneira que dificilmente sua concentração é alta.

Organismos unicelulares são relativamente sensíveis ao formaldeído. Várias espécies de crustáceos, peixes e anfíbios demonstram letalidade à concentrações de 10 a 20 mg/L e durante 72 h de exposição (Bringmann & Kühm 1960; Hells 1967; Schneider 1979) APUD Abrantes (2002).

O formaldeído é rapidamente absorvido pelo sistema respiratório e gastrointestinal, já a absorção pela pele aparenta ser moderada. O aumento da concentração de formaldeído no sangue de ratos e humanos expostos a inalação não foram detectados devido

⁹ “Mutaço gentica” – Modificao na informao gentica que resulta em alteraes fenotpicas.

ao seu rápido metabolismo. Os metabólitos do formaldeído são incorporados dentro de macro moléculas ou são eliminados juntamente com o ar expirado ou urina. O formaldeído não é identificado em tecidos distantes aos dos locais de absorção (Heck et al. 1982; Chang et al. 1983 citado por WHO1989).

Einbrodt et al. (1975), citado WHO (1989) mediu formaldeído na urina e no sangue após inalação. Eles concluíram que a determinação de ácido fórmico era apropriado para estimar a exposição prévia ao formaldeído. Porém Gottschling et al. (1984), citado WHO (1989) demonstraram que, em níveis de exposição abaixo de $0,6 \text{ mg/m}^3$ (0,5 ppm), o monitoramento biológico não é adequado.

De acordo com Heck et al. (1985) citado por WHO (1989) em voluntários expostos à $2,3 \text{ mg/m}^3$ (1,9 ppm) por 40 minutos não houve diferenças significativas entre pré e pós expostos quanto ao nível de formaldeído no sangue.

Em um teste de laboratório onde ratos e camundongos foram expostos à atmosfera contendo 4,8, 15 ou 46 mg/m^3 de formaldeído com duração de 6 horas por dia, 5 dias por semana, durante 13 semanas, o resultado foi ulceração ou necrose da mucosa nasal e congestão pulmonar (Mitchell et al. 1979 citado por WHO1989).

Em outro estudo com 10 machos e 10 fêmeas de ratos que foram expostos a 2,4, 6,8, 12, 24 e 48 mg/m^3 de vapor de formaldeído durante 6 horas por dia, 5 dias por semana por 13 semanas, obtiveram dispnéia, desatenção, postura arqueada, significativa mortalidade, perda de peso a partir de 48 mg/m^3 . Foram observados efeitos patológicos no nariz, laringe, traquéia e brônquios, e nos úteros das fêmeas. Foram observados também metaplasia escamosa e inflamações nos tecidos nasais (Maronpot et al. 1986 citado por WHO1989).

Estudos realizados mostraram que o formaldeído é cancerígeno nasal em ratos em altas concentrações (18 mg/m^3); à concentração de $7,2 \text{ mg/m}^3$ a incidência de tumor nasal foi estatisticamente insignificante, o que indica que a curva entre a concentração de exposição e a

resposta não é linear, sugerindo que em concentrações ambientais o risco de câncer é extremamente pequeno, da mesma forma não é reconhecido como causador de efeitos adversos quanto à reprodução (WHO1989).

Foi observado em voluntários que, em concentrações a partir de $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,05 ppb) de formaldeído, causa ardor nos olhos e irritação no trato respiratório, e a partir de $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ causa tosse, dispnéia, vômitos, dores de cabeça e irritabilidade, estas sensações variam de acordo com a sensibilidade de cada indivíduo e, em pessoas mais sensíveis causa asma e alergia dérmica, sendo reconhecido seu potencial de dano aos tecidos a partir de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os sintomas principais são fraqueza, dor de cabeça, dor abdominal, sensação de ardor nos olhos e garganta, sede, depressão no sistema nervoso central, diarreia, irritação, necrose das mucosas, vômitos, náusea, palidez e dermatites (Hallenbeck & Cunnigham – Burs 1985) citado por WHO (1989).

4.2 *Ácidos carboxílicos*

De acordo com (SOUZA R.S e CARVALHO L.R, 2001), os ácidos carboxílicos são considerados uma classe dominante de compostos orgânicos encontrados na atmosfera por se apresentarem em diversos ambientes. Esta classe de compostos orgânicos tem sido detectada em áreas remotas, marinhas, florestais e urbanas, e os compostos estão distribuídos na atmosfera em três fases:

- Gasosa;
- Aquosa;
- Particulada.

4.2.1 Fase Gasosa

Na fase gasosa, predominam os ácidos carboxílicos voláteis de baixo peso molecular, tais como os ácidos (acético e fórmico), os quais por serem solúveis em água são encontrados também na fase aquosa. Por outro lado, os ácidos com volatilidade baixa e peso molecular elevado são encontrados normalmente na fase particulada, como os ácidos dicarboxílicos (oxálico, succínico, etc.) e os ácidos graxos (palmítico e esteárico).

Os ácidos carboxílicos podem ser emitidos diretamente da fonte, os poluentes primários, ou podem ser formados na atmosfera através de reações químicas, os poluentes secundários.

Apesar dos ácidos inorgânicos terem um papel importante na acidez atmosférica, os ácidos carboxílicos representam de 16 a 35% da acidez nas águas de chuva em ambientes urbanos. A fração ácida da atmosfera pode ser responsável pela destruição de metais e ligas metálicas expostas ao ar e estudos recentes têm mostrado os efeitos dos ácidos acéticos e fórmicos na corrosão atmosférica de metais.

Sabe-se que os ácidos carboxílicos em concentrações elevadas são prejudiciais à saúde humana podendo provocar desde irritações nos olhos até problemas respiratórios.

Nos últimos anos, os ácidos orgânicos têm despertado um grande interesse dos pesquisadores devido à diversidade desses compostos na atmosfera. As possíveis fontes de emissão, bem como a influência das variações climáticas na origem destas espécies têm sido alvo de investigação em vários locais do mundo.

4.2.1.1 Ocorrência na atmosfera

A poluição atmosférica causada pelo smog fotoquímico envolve a participação de inúmeras reações químicas com diferentes compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera. O conhecimento da composição química do aerossol atmosférico responsável pela

formação do smog fotoquímico é fundamental para elucidar as causas que conduzem a formação deste tipo de poluição atmosférica.

A partir de 1970, iniciaram os estudos de caracterização química dos compostos oxigenados envolvidos no processo de smog fotoquímico. Desde então, os ácidos orgânicos têm sido detectados em amostras de ar atmosférico nas fases gasosa, aquosa e particulada em diferentes ambientes.

Os ácidos, acético e fórmico presentes na fase gasosa são os ácidos carboxílicos mais abundantes, considerados constituintes onipresentes da troposfera global.

Em concentrações menores, os ácidos de peso molecular mais alto também são encontrados na atmosfera, como os ácidos monocarboxílicos alifáticos de três a dez carbonos na sua estrutura molecular. Particularmente, o ácido propiônico tem sido freqüentemente encontrado em atmosfera de regiões urbanas.

Os ácidos dicarboxílicos, espécies menos voláteis, são encontrados predominantemente na fase particulada. Entretanto, estudos demonstram que uma fração pequena dos ácidos oxálico, succínico, malônico e maleico podem estar presentes no vapor atmosférico.

Dentre os ceto-ácidos, o ácido pirúvico é a espécie freqüentemente encontrada na fase gasosa. Este ácido tem sido detectado em diferentes ambientes, tais como a floresta Amazônica, áreas temperadas, ambiente marinho e regiões urbanas e rurais.

A influência sazonal no nível ambiental dos ácidos carboxílicos gasosos tem sido observada e, em geral, concentrações mais altas são encontradas no verão. Estudos têm mostrado também que as concentrações diurnas são geralmente superiores às concentrações noturnas, provavelmente pela incidência da luz solar.

4.2.1.2 Fase Aquosa

Os ácidos, acético e fórmico por apresentarem baixo peso molecular e polaridade relativamente alta são solúveis na fase aquosa e consequentemente estão presentes em quantidades significativas nas amostras de água de chuva, gelo, neve e névoa. Dentre os diversos ácidos orgânicos, os mono e dicarboxílicos, como por exemplo, propiônico, maleico, oxálico, pirúvico, láctico e glicólico, também são encontrados na atmosfera, porém representando uma fração bem menor. A quantidade do ácido na fase aquosa é função do coeficiente de partição gás/líquido e da taxa de precipitação da região. Em geral, os níveis destas espécies variam com a estação do ano apresentando um aumento substancial no período que precede o verão.

4.2.1.3 Fase Particulada

Os ácidos dicarboxílicos representam a maior fração dos ácidos orgânicos presentes no material particulado atmosférico. Dentre eles, o ácido oxálico tem sido a espécie majoritária e, em seguida, os ácidos succínico, malônico, maleico, adípico e ftálico. No aerossol urbano, os ácidos oxálicos, malônico e succínico contribuem com aproximadamente 70% dos diácidos totais. Também, os ácidos oxo-carboxílicos.

Os ácidos, acético e fórmico têm sido detectados no material particulado atmosférico em concentrações baixas, geralmente duas vezes menores do que as concentrações dos ácidos na fase gasosa. Vale ressaltar quando se mede os ácidos orgânicos no material particulado atmosférico, que as espécies formiato e acetato podem estar associados às partículas na forma de sais.

A ocorrência e a abundância dos ácidos orgânicos no material particulado atmosférico dependem das condições meteorológicas e as características do ambiente. Em regiões tipicamente urbanas foram detectados concentrações elevadas dos dicarboxílicos, oxo-

carboxílicos e ceto-ácidos. Por outro lado, no aerossol de áreas florestais e marinhas os ácidos monocarboxílicos são os ácidos majoritários.

4.3 Fontes e processos de formação de ácidos carboxílicos atmosféricos

Os ácidos carboxílicos são emitidos na atmosfera por fontes antropogênicas e naturais e podem ser formados *in situ* através de reações químicas. Na figura 5, pode ser observado um esquema geral que representa os processos de formação e as emissões diretas dos ácidos carboxílicos.

As fontes antropogênicas têm sido as responsáveis pela emissão dos ácidos acético, fórmico, ceto-ácidos e dicarboxílicos, tais como oxálico, succínico e glutárico. Por outro lado, as fontes biogênicas emitem ácidos graxos e também ácidos, fórmico e acético.

4.3.1 Fontes Antropogênicas

As atividades antropogênicas que dão origem aos ácidos carboxílicos na atmosfera englobam os processos de combustão, tais como a queima de combustíveis fósseis, a queima de vegetação e a incineração de matéria orgânica. Estes processos são responsáveis pela presença de ácidos orgânicos na atmosfera, os quais são encontrados em quantidades significativas na fase gasosa e em quantidades menores no aerossol atmosférico.

Em ambientes urbanos, a queima de combustíveis por motores veiculares é uma fonte de emissão predominante de ácidos carboxílicos na atmosfera. De um modo geral, a emissão veicular libera para a atmosfera diferentes ácidos orgânicos sendo que 78% corresponde aos ácidos acético e fórmico, 15% aos outros monocarboxílicos alifáticos, 5% aos aromáticos e 2% aos dicarboxílicos alifáticos. Apesar da taxa de emissão das espécies serem dependentes do número e da idade dos veículos, estudos realizados mostram dados de emissão diária de 1,0 a 13,0 ton/mês e 3,0 a 15,0 ton/mês para os ácidos, acético e fórmico, respectivamente.

Na atmosfera de ambientes rurais e florestais, a principal fonte dos ácidos, acético e fórmico são as queimadas freqüentes que ocorrem durante o período de seca. Estudos realizados nestas regiões têm mostrado que as concentrações destes ácidos são extremamente elevadas atingindo valores de 75 a 150 ppbv para fórmico e 750 a 1250 ppbv para acético. Estas concentrações são normalmente dez vezes superiores às concentrações encontradas em regiões urbanas.

4.3.2 *Fontes Naturais*

As fontes naturais que podem contribuir para o aumento dos níveis de ácidos orgânicos na atmosfera são aquelas provenientes de processos de biossíntese por bactérias, fungos, insetos e plantas.

Em áreas tropicais, a emissão do ácido fórmico pelas formigas (*Componotus floridanus*). Apesar da contribuição desta fonte ser pouco importante para a compreensão da origem do ácido fórmico na atmosfera, foi observado um impacto ambiental nas regiões próximas ao habitat destes insetos.

As fontes naturais de ácidos orgânicos mais relevantes para a atmosfera são o solo e a vegetação. Os produtos do metabolismo de microorganismos, por exemplo, bactérias, e plantas são os responsáveis pela ocorrência de ácidos orgânicos no solo. Em regiões suburbanas e florestais, o impacto ambiental de ácidos orgânicos por esta fonte de emissão tem despertado grande interesse. No entanto, a contribuição do solo como fonte destas espécies na atmosfera não está ainda bem esclarecida e estudos mais detalhados são necessários.

Por outro lado, os processos de biossíntese de plantas que vem sendo estudados há mais de uma década, são provavelmente a principal fonte dos ácidos carboxílicos em atmosfera de regiões tropicais. A contribuição destas fontes em regiões temperadas, entretanto, não parece ser tão relevante quanto nos trópicos. Embora a emissão seja maior em

áreas florestais, estudos têm mostrado que a vegetação contribui com 25 a 45% dos ácidos carboxílicos presentes na atmosfera global.

Dentre os ácidos orgânicos emitidos pela vegetação, os mais abundantes são os ácidos fórmico, acético e pirúvico.

As partículas naturais da vegetação, ou seja, o pólen, também são fontes de ácidos carboxílicos no aerossol atmosférico. Tais partículas contêm concentrações substanciais de sais de acetato.

Figura 5 Origem dos de ácidos carboxílicos encontrados na atmosfera

Fonte: Química nova vol.24

5 MATERIAL E MÉTODO

Para a realização dos ensaios descritos no item 5.3, foi utilizada as instalações do Laboratório de Emissões Veiculares da CETESB. Que consiste em uma área de cerca de 200 m² com temperatura controlada entre 20 e 30°C, onde os veículos permanecem durante os dias de ensaio. Dispõe de um dinamômetro de chassi leve, que simula as condições de pista

que o veículo é submetido, como atrito das rodas, perfil aerodinâmico e massa do veículo para ensaio.

Conforme exigências da norma ABNT NBR 6601 (2005) o laboratório possui um amostrador de volume constante (CVS – Constant Volume Sampler) que permite medir as massas reais das substâncias emitidas através do tubo de escapamento do veículo através da totalização da mistura gás de escapamento/ar de diluição, pois dispõe de um venturi de 10 m³/min.

Dispõe de um “auxiliar de motorista”, equipamento utilizado para apresentar ao condutor do veículo, em um monitor de vídeo, um gráfico de velocidade em função do tempo, conforme figura 6.

Figura 6 Ciclo de condução FTP-75

Fonte: Silva.M (2007)

Também está equipado com um amostrador de aldeídos/ácidos e um cromatográfico líquido de alto desempenho (CLAE) com detetor de ultravioleta visível, utilizado normalmente para realizar análises de aldeídos provenientes de emissão veicular, figura 7, o método para a determinação e quantificação dos aldeídos, estão prescritos na norma ABNT NBR 12026 (2002).

Figura 7 Cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE)

Foi utilizado também o cromatógrafo de troca iônica do setor de ecologia do Instituto de Botânica da secretaria do meio ambiente de São Paulo, cujo método de análise consta no item 6.2.

5.1 Veículos:

Foram realizados testes com três veículos, sendo eles (VW Fox 1.6 Flex, FIAT Uno Mille 1.0 Flex, CTRON Jumper 2.8 Diesel) totalizando dezessete ensaios, sete utilizando como combustível AEHC, quatro gasolina pura, dois gasolina com 22% de AEAC, dois, diesel com 2% biodiesel, e dois utilizando biodiesel puro de soja, conforme tabela 2.

Tabela 2 Ensaios

Nº Ensaios (*)	Veículo	Combustível utilizado
353 – 07	FOX 1.6 - FLEX	GASOLINA PURA
355 – 07	FOX 1.6 - FLEX	GASOLINA PURA
356 – 07	FOX 1.6 - FLEX	GASOLINA PURA
361 – 07	FOX 1.6 - FLEX	AEHC
362 – 07	FOX 1.6 - FLEX	AEHC
151 – 08	FOX 1.6 - FLEX	AEHC
152 – 08	FOX 1.6 - FLEX	AEHC
153 - 08	FOX 1.6 - FLEX	GASOLINA PURA
154 - 08	FOX 1.6 - FLEX	GASOLINA PURA
211 - 08	UNO MILLE 1.0 FLEX	AEHC
212 - 08	UNO MILLE 1.0 FLEX	AEHC
213 - 08	UNO MILLE 1.0 FLEX	GASOOL 22 ¹⁰
214 - 08	UNO MILLE 1.0 FLEX	GASOOL 22
401 - 08	JUMPER 2.8 DIESEL	B2 ¹¹
402 - 08	JUMPER 2.8 DIESEL	B2
403 - 08	JUMPER 2.8 DIESEL	B100 ¹²
404 - 08	JUMPER 2.8 DIESEL	B100

*Número de ensaio gerado pelo banco de dados da CETESB

¹⁰ GASOOL 22 – Gasolina com 22% AEAC

¹¹ B2 – Diesel com 2% de biodiesel

¹² B100 – biodiesel puro de soja

5.2 *Recebimento e preparação da amostra para ensaio*

Os veículos ao serem recebidos no laboratório utilizado para a realização dos ensaios foram submetidos a verificações quanto às suas condições gerais de uso, pois não podem apresentar vazamentos, estar desalinhado, ou qualquer outra anomalia que comprometa a segurança da condução do veículo e dinamômetro.

Todo seu combustível foi retirado por um sistema de bombeamento pneumático conforme figura 08, e substituído pelo combustível a ser utilizado nos ensaios. Após esses procedimentos os veículos foram submetidos ao pré-condicionamento.

Figura 8 Sistema de drenagem de combustível

Laboratório CETESB

5.2.1 *Pré-condicionamento*

O pré-condicionamento do veículo consiste em realizar um ciclo de condução no dinamômetro de chassi sem a coleta dos gases. Ao término do pré-condicionamento o veículo tem que permanecer desligado em área condicionada com controle de temperatura por um

período de no mínimo 12 e no máximo 36 horas conforme estabelecido pela norma ABNT NBR 6601. Este procedimento é repetido após o término de cada ensaio.

5.2.2 *Dados para ensaio*

Os valores adotados para a realização dos ensaios, tais como inércia equivalente e potencia resistiva foram retirados de um histórico mantido por um banco de dados da CETESB, onde são armazenados todos os valores pertinentes aos ensaios já realizados com veículos do ciclo Otto.

Para a realização dos ensaios com o veículo do ciclo diesel, foi feito um levantamento junto ao site da montadora para a aquisição dos valores pertinentes conforme figura 9.

O valor da potência resistiva necessário para a realização do ensaio não foi informado na ficha técnica do veículo, portanto foi calculada conforme norma ABNT NBR - 6601 anexo A (2005).

Jumper Minibus - AM2008

Ficha Produto

Características Técnicas

JUMPER Minibus	
Microônibus com Chassis Médio	
Motor	2.8 HDi
Número de cilindros	4
Número de válvulas	8
Cilindrada	2800
Potência máxima cv (kw)/ rpm	127(93,5)/ 3600
Torque máximo kgfm (Nm)/ rpm	30,6 (30,0)/ 1800
Alimentação	eletrônica
Nível de ruído	86,3 dB (A)
Transmissão	
Tração	Dianteira
Câmbio	Mecânico de 5 marchas
Direção	Hidráulica Assistida
Suspensões	
Dianteira	McPherson com rodas independentes, triangulada e barra estabilizadora, molas helicoidais e amortecedores hidráulicos telescópicos
Traseira	Eixo rígido tubular com molas longitudinais e amortecedores hidráulicos
Freios	
Dianteiros	Discos ventilados
Traseiros	Discos
Pneus	205/70 R15

Características Físicas

Número de lugares	16
Pesos (kg)	
Peso vazio em ordem de marcha	2120
Peso bruto total	3300
Peso máximo admitido por eixo anterior	1650
Peso máximo admitido por eixo posterior	1750
Desempenho	
Velocidade máxima km/h	156
Combustível	
Tipo	Diesel
Tanque (litros)	80
Capacidades	
Capacidade volumétrica (m ³)	-
Capacidade de carga útil (kg)	1180
Dimensões	
Comprimento (mm)	5099
Largura sem espelhos (mm)	1998
Altura (mm)	2135
Entre-eixos (mm)	3200

Figura 9 Ficha técnica Jumper

Fonte: Site Citroen WWW.citroen.com.br

5.2.3 Combustíveis

Os combustíveis (álcool e gasolina) utilizados nos testes de emissão são padrões para ensaios, adquiridos nas bases de distribuição de refinarias. As proporções de mistura (gasolina com 22% de AEAC) foram preparadas na CETESB, conforme procedimento interno.

O diesel comercial com 2% de biodiesel utilizado nos ensaios foi adquirido junto a um posto de combustível, e o biodiesel utilizado foi produzido a partir da soja, e foi fornecido pela escola de engenharia de São Carlos (EESC),

5.3 Ensaios

Para a determinação das emissões provenientes dos gases de escapamento, os veículos foram ensaiados pelo método descrito na norma ABNT NBR 6601, similar ao procedimento utilizado pelo US-EPA, através da utilização do ciclo de condução FTP-75 – Federal Test Procedure. Essa Norma prescreve o método para a determinação de hidrocarbonetos totais (THC) e não metano (NMHC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de carbono (CO₂) e material particulado emitidos pelo motor, através do tubo de descarga de veículos rodoviários automotores leves, sob condições simuladas de uso normal médio em trânsito urbano. Fixa também as características mínimas dos equipamentos e materiais, bem como estabelece o ciclo de condução utilizado na execução dos ensaios (ABNT, 2005). Os parâmetros para os ensaios com o veículo do ciclo diesel foram diferentes ao do ciclo Otto, algumas adaptações tiveram que ser realizadas, pois o sistema de coleta e análise do laboratório de veículos da CETESB, não está apto a realizar ensaios com motores do ciclo diesel.

Os ciclos de condução conforme figura 6, são curvas de velocidade x tempo, que devem ser seguidas pelo veículo, enquanto este é "conduzido" sobre um dinamômetro de

chassis calibrado para oferecer às rodas do veículo, as forças (de atrito, de inércia e aerodinâmicas) que este enfrentaria se estivesse rodando em condições normais de uso.

O dinamômetro de chassis para ensaios de veículos é dotado de volantes de inércia para simular a massa do veículo e de uma unidade de potência (hidráulica ou elétrica), que simula as dissipações de energia (atritos e resistências aerodinâmicas, etc.) calibrada diretamente em função da velocidade do veículo.

O ensaio é realizado para determinar a emissão em massa de hidrocarbonetos totais e não metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, enquanto o veículo simula uma média de viagens em área urbana. O ensaio completo em dinamômetro de chassi, conforme figura 10, consiste em dois ciclos, sendo um com partida a frio e o outro com partida a quente, com intervalo de (10 ± 1) min. entre eles. O resultado é a média ponderada entre os ciclos de partida a frio e a quente, apresentado g/km de cada poluente analisado. O ciclo de partida a frio é dividido em duas fases. O gás coletado do veículo é diluído em ar, de modo a se obter uma vazão total constante. Uma alíquota desta mistura é coletada também em vazão constante e armazenada para a análise. As massas das emissões são determinadas através das concentrações finais da amostra e do volume total da mistura obtido em cada fase do ensaio (ABNT, 2005).

Figura 10 Ensaio em dinamômetro de chassi

Laboratório CETESB

5.4 *Procedimento dos ensaios*

5.4.1 *Veículo 1*

O primeiro veículo utilizado foi um utilitário leve bi-combustível marca VW modelo Fox com capacidade volumétrica 1.6L fabricado em 2005 com quilometragem de 51000 km na primeira série de ensaios e 70000 km na segunda série de ensaios.

Os ensaios realizados com este veículo foram divididos em duas etapas, em ambas foi testado sem o sistema catalítico, a fim de se comparar os dois extremos utilizando como combustível o AEHC e a Gasolina Pura.

O veículo foi submetido a uma intervenção mecânica onde se retirou o sistema original de escapamento, e substituiu-se por um sistema similar sem o catalisador.

Na primeira etapa foram realizados cinco ensaios, sendo três com a utilização de AEHC, e dois com gasolina pura.

Na segunda etapa foram realizados mais quatro ensaios, nas mesmas condições e configurações definidas nos testes anteriores, sendo dois com AEHC, e dois com gasolina pura.

5.4.2 *Veículo 2*

O segundo veículo utilizado também foi um utilitário leve bi-combustível, marca FIAT modelo Uno Mille com capacidade volumétrica 1.0L fabricado em 2005, com quilometragem de 63000 km.

Este veículo é de uso diário da frota da CETESB. Foi dada a preferência este veículo por estar em bom estado de conservação e ter uma quilometragem, semelhante a de uma grande parcela dos veículos em circulação em São Paulo, condizendo com a realidade existente nos grandes centros urbanos.

Os ensaios com este veículo foram realizados sem modificações no seu sistema original. Os dois primeiros ensaios foram realizados com AEHC, e os outros dois com gasolina 22% de AEAC.

5.4.3 *Veículo 3*

O terceiro veículo utilizado foi um microônibus movido a diesel, marca CITROEN, modelo Jumper, com capacidade volumétrica 2.8L fabricado em 2006 com quilometragem de 148465 km.

Esse veículo é de uso particular, e foi emprestado junto a Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). Não foram realizadas mudanças no seu sistema original para a realização dos testes. Os combustíveis utilizados foram o diesel com 2% de biodiesel (B2), e o biodiesel puro de soja (B100).

5.5 Amostragem:

A amostragem dos aldeídos e dos ácidos carboxílicos totais foi realizada durante todo o tempo do ensaio, com dois frascos lavadores de gases em série para cada fase, e 25 mL de solução absorvente, conforme figura 11, e a amostragem do ar ambiente foi coletada simultaneamente durante a execução das três fases, conforme ABNT NBR 12026 (2002).

As metodologias empregadas para amostragem e análise dos aldeídos e dos ácidos carboxílicos estão prescritas no capítulo 6.

Figura 11 Sistema de amostragem de aldeídos e ácidos carboxílicos

6 ANÁLISE

6.1 *Método para determinação de aldeídos*

Conforme a recomendação do método ABNT NBR 12026 (2002), para amostrar os aldeídos, uma parcela diluída do gás de escapamento foi borbulhada, durante cada uma das três fases, em frascos lavadores de gases, contendo solução de absorção para aldeídos, cuja presença no gás de escapamento promove a formação de derivados carbonílicos.

Os aldeídos foram separados, identificados e quantificados em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), contendo um detector UV/VIS (Ultravioleta visível). A amostragem dos ácidos carboxílicos foi realizada de maneira análoga a dos aldeídos, com exceção à solução absorvente água milli-Q¹³, e para análise, as amostras foram enviadas ao setor de ecologia do Instituto de Botânica da secretaria do meio ambiente de São Paulo, condicionadas a uma temperatura de aproximadamente -80°C e realizadas em cromatografia de troca iônica.

6.1.1 *Qualidade analítica*

Para a determinação da faixa de linearidade dos aldeídos, foi preparada uma solução estoque de 5 ppm, dissolvendo-se 5mg do padrão de formaldeído e de acetaldeído em 1 litro de acetonitrila. A partir da solução estoque, foram realizadas quatro diluições diferentes de 0,4 – 1,0 – 1,5 e 2,0 ppm e realizadas cinco injeções de cada concentração no CLAE. Por meio de uma regressão linear, foi determinada a faixa de linearidade de cada aldeído, utilizando-se como critério o r^2 maior igual a 0,9999.

¹³ Milli-Q – Sistema de purificação e deionização de água

6.1.2 *Determinação do limite de detecção*

O limite de detecção para cada aldeído foi determinado considerando-se como sinal o valor igual a três vezes o ruído. Foi utilizado como padrão diário de calibração, uma das diluições da solução estoque de 1 ppm, cuja concentração mais se aproxima à das amostras.

6.1.3 *Reagentes*

Os reagentes utilizados para amostragem e análise dos aldeídos estão descritos a seguir:

- Acetonitrila grau HPLC da Carlo Erba Reagenti, fórmula CH_3CN , pureza maior que 99,9%, CAS 75-05-8;
- DNPH – 2,4 dinitrofenilhidrazina, fórmula $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, pureza igual a 99%, CAS 119-26-6;
- Ácido perclórico PA 70% da Merck, fórmula HClO_4 , CAS 7601-90-3;
- Padrão de formaldeído da Aldrich, pureza 99%, CAS 1081-15-8;
- Padrão de acetaldeído da Aldrich, pureza 99%, CAS 1019-57-4;
- Água destilada e deionizada.

6.1.4 *Preparação*

A vidraria foi lavada em água e detergente, e secada a uma temperatura de aproximadamente 60 °C, a solução de absorção para os aldeídos foi preparada com 150mg de DNPH por litro de acetonitrila. Também foi preparada uma solução de 85 ml de ácido perclórico para 500 ml de água destilada e deionizada, utilizado como catalisador da reação (DNPH/aldeídos).

Foram adicionados 25 ml da solução de absorção em frascos lavadores de gás, com cinco gotas de solução de ácido perclórico para o conjunto de vidraria dos aldeídos. Os

frascos foram posicionados em série para cada fase do ensaio, e para o ar ambiente, em uma cuba contendo água com temperatura entre 2 e 6°C.

6.2 Metodologia para coleta os ácidos carboxílicos

Para determinar e validar o método de coleta dos ácidos carboxílicos foi utilizada uma câmara hermeticamente selada, com volume total conhecido, localizada no laboratório de emissões da CETESB, conforme figura 12.

Figura 12 Câmara hermeticamente selada

Laboratório CETESB

Foi injetada no interior da câmara uma amostra conhecida dos ácidos em estudo (acético e fórmico), em um vidro de relógio sobre uma manta aquecida vide figura 13, aguardando a total volatilização pelo aquecimento da manta e a homogeneização, realizadas por circuladores de ar localizados na parede interna da câmara.

A bomba de sucção da entrada de amostras do sistema de coleta foi conectada junto à câmara, simulando um ensaio.

Figura 13 Placa de Peter sobre manta aquecedora

CETESB

Para cada simulação foram realizadas algumas variações nos valores da vazão, quantidade de solução de absorção e número de frascos lavadores de gás. Após análise dos resultados, verificou-se que a melhor configuração para a coleta dos ácidos carboxílicos, é análoga a configuração da coleta de aldeídos, com vazão igual a 2L/min, 25ml de solução de absorção para cada um dos frascos (posicionados em série), dois para cada fase do ensaio.

A solução de absorção utilizada para coleta dos ácidos carboxílicos foi água Milli-Q, fornecida pelo setor de ecologia do Instituto de Botânica (IBt) da secretaria do meio ambiente São Paulo.

Os ácidos orgânicos, especificamente, fórmico e acético, foram analisados por cromatografia de íons por meio de uma coluna analítica de ânions orgânicos e inorgânicos e fase móvel isocrática 4 $\mu\text{mol/L}$ de Na_2CO_3 e 1 $\mu\text{mol/L}$ de Na HCO_3 . A solução regenerante foi 10 mM de H_2SO_4 . Os analitos foram eluidos em fluxo de 0,7 ml/min e cada análise levou em média 18 min.

6.2.1 *Preparação*

Todas as amostras ficaram condicionadas em freezer com temperatura de aproximadamente – 80°C em recipientes previamente lavados em água Milli-Q.

As amostras foram retiradas do freezer aproximadamente três horas antes da análise, colocadas em um agitador para total descongelamento e homogeneização.

6.2.2 *Reagentes*

Os reagentes utilizados para a análise dos ácidos carboxílicos estão descritos a seguir:

- Carbonato de sódio fórmula Na_2CO_3
- Bicarbonato de sódio fórmula NaHCO_3
- Ácido sulfúrico fórmula H_2SO_4
- Padrão de acetato pureza analítica, fórmula CH_3COO^-
- Padrão de formiato pureza analítica, fórmula HCOO^-

6.3 *Cálculos*

6.3.1 *Aldeídos*

Os resultados conforme tabela 3 estão representados em g/km, os cálculos utilizados para os resultados de aldeídos obtidos em cromatografia líquida de alta eficiência estão descritos na norma ABNT NBR 12026 (2002).

6.3.2 *Ácidos carboxílicos*

Para os ácidos carboxílicos os resultados foram obtidos através dos cálculos conforme segue abaixo:

- **Correção do volume amostrado**

O amostrador de ácidos dispõe de totalizador de volume que corrige para a condição padrão (1atm e 20°C) em cada uma das fases, inclusive o ar ambiente, portanto, não sendo necessária sua correção:

$$Vac_{ácido} = Va_t \quad (1)$$

$Vac_{ácido}$ = volume amostrado corrigido no amostrador de ácido em cada fase [L];

Vat = volume amostrado totalizado no amostrador de ácido [L].

- **Cálculo da concentração do ácido**

$$Caf = \left(\frac{Cap \times (Aa - As) \times 24,04 \times 50}{Ap \times Vac_{ácido} \times Md} \right) \quad (2)$$

Caf = concentração de ácidos individuais em cada fase amostrada, inclusive no ar ambiente [ppmv];

Cap = concentração do ácido padrão [$\mu\text{g/ml}$];

Aa = área sob o pico cromatográfico da amostra de ácido, em unidades de área [ua];

As = área sob o pico cromatográfico do ácido encontrado no solvente, no caso água milli-Q, em unidades de área [ua];

Ap = área sob o pico cromatográfico do padrão de ácido, em unidades de área [ua];

Vac ácido = volume amostrado corrigido no amostrador de ácido em cada fase [L];

Md = massa molecular do ácido;

- **Cálculo da massa do ácido**

$$Mac_f = Vtc \times Da \left[Caf - Cad \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-6} \quad (3)$$

Onde:

Mac_f = massa dos ácidos individuais emitida pelo veículo em cada fase [g];

Vtc = volume total corrigido do CVS para 1 atm e 20°C [m³];

Da = densidade de ácidos individuais nas condições de 1 atm e 20.°C [g/m³];

Caf = concentração dos ácidos individuais na fase [ppmV];

Cad = concentração dos ácidos individuais do ar ambiente [ppmV];

RD = razão de diluição

- **Cálculo da emissão pela distância**

Divide-se a massa de cada fase pela respectiva distância percorrida:

$$Eac_f = \frac{Mac_f}{D_f} \quad (4)$$

Onde:

Eac_f = emissão de ácidos em cada fase [g/km];

Mac_f = massa do ácido emitida pelo veículo em cada fase [g];

D_f = distância percorrida em cada fase [km].

- **Cálculo da emissão média ponderada**

Utiliza-se a seguinte equação para cálculo da emissão média ponderada:

$$Ma = 0,43 \times \frac{Mac1 + Mac2}{d1 + d2} + 0,57 \times \frac{Mac2 + Mac3}{d2 + d3} \quad (5)$$

Onde:

Ma = emissão média ponderada dos ácidos individuais [g/km];

Mac1, Mac2, Mac3 = massa dos ácidos individuais emitida pelo veículo na fase 1, 2 e 3 respectivamente [g];

d1, d2, d3 = distância percorrida na fase 1, 2 e 3 respectivamente [km].

- ***Cálculo da soma dos ácidos***

É a soma da média ponderada do ácido fórmico com média ponderada do ácido acético:

$$Actotais = Macf + Maca \quad (6)$$

Onde:

Actotais = soma das médias ponderadas dos ácidos [g/km];

Macf = emissão média ponderada do ácido fórmico [g/km];

Maca = emissão média ponderada do ácido acético [g/km].

6.4 Resultados

Tabela 3 Resultado dos ensaios realizados expressos em g/km

Nº Ensaio (*)	Formaldeído	Acetaldeído	Aldeídos totais	Ácido fórmico	Ácido acético	Ácidos totais
353 - 07	0,06770	0,20130	0,26900	0,17310	0,48951	0,66261
355 - 07	0,06350	0,19830	0,26180	0,10440	0,47490	0,57930
356 - 07	0,06970	0,19680	0,26650	0,20910	0,59040	0,79950
361 - 07	0,02900	0,01990	0,04890	0,06148	0,03980	0,10128
362 - 07	0,02590	0,01730	0,04320	0,03004	0,03460	0,06464
151 - 08	0,00560	0,01430	0,01990	0	0,05529	0,05529
152 - 08	0,00040	0,00210	0,00240	0,00069	0,05819	0,05888
153 - 08	0,00830	0,01000	0,01840	0,00037	0,01101	0,01138
154 - 08	0,01170	0,01200	0,02370	0	0,04495	0,04495
211 - 08	0,01000	0,03560	0,04560	0,00061	0,05071	0,05132
212 - 08	0,00490	0,03940	0,04440	0,00112	0,12771	0,12883
213 - 08	0,00380	0,01520	0,01910	0,00033	0,05782	0,05815
214 - 08	0,00410	0,01530	0,01940	0,00167	0,05296	0,05463
401 - 08	0,00760	0,00450	0,01210	0,00131		0,00131
402 - 08	0,01500	0,00890	0,02400	0,00591	0,00382	0,00973
403 - 08	0,02130	0,00840	0,02970	0,001	0,0007	0,0017
404 - 08	0,01890	0,00760	0,02650	0,00098	0,0029	0,00388

*Número de ensaio gerado pelo banco de dados da CETESB

6.4.1 Veículo 1 (1ª série de ensaios)

Figura 14 Aldeídos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico

Os ensaios com o veículo Fox 1.6 Flex, conforme figura 14, foram realizados sem o sistema catalítico, justificando os altos valores obtidos, os resultados médios de acetaldeídos, teve valores 3 vezes maior do que a média dos resultados de formaldeídos, com a utilização do AEHC como combustível, resultado previsto tendo em vista o combustível utilizado.

Na utilização da gasolina pura como combustível, a média dos resultados de formaldeído obtido, teve valores 1,5 vezes superiores a média dos resultados de acetaldeído.

O gráfico indica que os resultados médios dos aldeídos totais utilizando AEHC como combustível, tiveram valores de 5,7 vezes menor do que os ensaios realizados utilizando gasolina pura como combustível.

Veículo 1 – (1ª série de ensaios)

Figura 15 Ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico

Para os ácidos carboxílicos, figura 15, os resultados médios de ácido acético com a utilização do AEHC como combustível, foi 3,1 vezes maior do a média dos resultados de ácido fórmico, já para os ensaios realizados com gasolina pura, os resultados médios do ácido fórmico teve valores 1,2 vezes maior do que os valores de ácido acético.

Os valores obtidos nas médias dos ensaios realizados na utilização de AEHC como combustível, indicaram resultados de ácidos carboxílicos totais de 8,2 vezes maior do que a médias dos resultados obtidos na utilização da gasolina pura como combustível.

Veículo 1 – (1ª série de ensaios)

Figura 16 Aldeídos x ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) sem sistema catalítico

O gráfico comparativo dos aldeídos totais x ácidos carboxílicos totais, figura 16, indica resultados maiores para os ácidos carboxílicos totais em todos os ensaios realizados com este veículo e com ambos os combustíveis utilizados, a média de resultados dos ácidos carboxílicos totais utilizando AEHC como combustível, teve valores 2,5 vezes maior do que a média dos valores obtidos de aldeídos totais. Na utilização da gasolina pura como combustível, os valores médios de ácidos carboxílicos totais foi de 1,8 vezes mais alto do que os valores médios de aldeídos totais.

Veículo 1 – (2ª série de ensaios)

Figura 17 Aldeídos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico

Na nova série de ensaios realizados com o veículo Fox 1.6 Flex, figura 17, não foram observadas diferenças significativas nos resultados encontrados com a substituição do AEHC combustível pela gasolina pura.

Nesses ensaios, percebeu-se uma redução significativa nos resultados obtidos, comparando-os com a primeira série de ensaios realizados com este veículo, isso se deve a uma perda na eficiência de coleta. Nesta série de ensaios, os ácidos carboxílicos e os aldeídos, compartilharam o ponto de amostragem com outros poluentes, que exigiam um fluxo maior, e com uma bomba de sucção com vazão superior as bombas utilizadas para a coleta dos aldeídos e ácidos carboxílicos. No entanto esses resultados foram mantidos, porque um dos objetivos deste trabalho é a comparação da emissão média dos aldeídos, com a emissão média dos ácidos carboxílicos, portanto, como esses poluentes compartilharam o mesmo ponto de amostragem, a perda foi proporcionalmente igual à ambos.

Nesta série de ensaios utilizando o AEHC como combustível, a média dos resultados de acetaldeído foi 2,7 vezes superior a média dos resultados de formaldeídos.

Nos ensaios realizados utilizando gasolina pura como combustível, a média dos valores de acetaldeído foi 1,1 vezes maior do que a média dos valores de formaldeído. Na média dos resultados de aldeídos totais, os valores ficaram 1,9 vezes maior com a utilização de gasolina pura como combustível.

Veículo 1 – (2ª série de ensaios)

Figura 18 Ácidos carboxílicos (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico

Para os ácidos carboxílicos totais, utilizando AEHC como combustível, os valores obtidos foram repetitivos, e o ácido fórmico só pode ser quantificado no ensaio 152, com valor igual a 0,00069 g/km.

Com a utilização da gasolina pura como combustível, o ácido fórmico também só pode ser quantificado no ensaio 153, com valor também muito baixo, igual a 0,00037 g/km.

Os resultados obtidos para os ácidos carboxílicos não foram repetitivos, pois se somando ao problema exposto anteriormente, houve uma entrada de ar ambiente no sistema de conexão dos frascos lavadores de gases, diluindo a amostra do ensaio 153. Mesmo tendo resultados médios comprometidos, os valores apresentaram um decréscimo em relação à

média dos resultados de ensaios utilizando AEHC como combustível, de aproximadamente 2 vezes.

Veículo 1 – (2ª série de ensaios)

Figura 19 Aldeídos totais x Ácidos carboxílicos totais (Fox 1.6 Flex) ensaios sem sistema catalítico

Observando os resultados obtidos nos ensaios utilizando o AEHC e a Gasolina pura como combustível, figura 19, mesmo sofrendo interferência no sistema de amostragem, verificou-se uma tendência para valores de ácidos carboxílicos totais superiores aos valores de aldeídos totais, na média dos resultados, os valores de ácidos carboxílicos totais foram de 5 e 1,3 vezes maiores do que a média de aldeídos totais na utilização do AEHC e a gasolina pura respectivamente.

6.4.2 Veículo 2

Figura 20 Aldeídos (Mille 1.0 Flex) com sistema catalítico

Nos ensaios realizados com o veículo Uno Mille 1.0 Flex, conforme figura 20, foram utilizados como combustível o AEHC e a Gasolina com 22% de AEAC.

Os resultados obtidos foram bastante repetitivos. Pode-se verificar na média dos resultados, um decréscimo de aproximadamente 2,3 vezes para os resultados de aldeídos totais com a utilização de gasolina com 22% de AEAC como combustível. A proporção acetaldeído/formaldeído indicou valores maiores para o acetaldeído com ambos os combustíveis utilizados, de 5 vezes com a utilização do AEHC, e 3,8 vezes com a utilização da gasolina com 22% de AEAC .

Veículo 2

Figura 21 Ácidos carboxílicos (Mille 1.0 Flex) com sistema catalítico

Para os ácidos carboxílicos totais, figura 21, ocorreu um vazamento no sistema de coleta de gases na primeira fase do ensaio 211 devido a uma ruptura na conexão de um dos frascos lavadores de gases, comprometendo o resultado final do teste.

Os resultados encontrados de ácido fórmico para todos os ensaios realizados com este veículo ficaram próximos a zero; Embora algumas variáveis se tornaram presentes em relação aos ensaios com o veículo 1 Fox, (veículo, combustível, catalizador, etc), os valores obtidos sugerem uma eficiência do sistema catalítico maior, para o formaldeído.

Os valores médios obtidos para os ácidos carboxílicos totais, indicaram uma queda de 1,6 vezes com a substituição do AEHC, pela gasolina com 22% de AEAC.

Veículo 2

Figura 22 Aldeídos totais x Ácidos carboxílicos totais (Mille 1.0 Flex) com sistema catalítico

Comparando os resultados obtidos de aldeídos totais e ácidos carboxílicos totais, figura 22, os valores médios indicaram uma emissão maior para ácidos carboxílicos totais com ambos os combustíveis utilizados, 2 vezes maior na utilização de AEHC e 2,9 vezes com a utilização da gasolina com 22% de AEAC como combustível.

6.4.3 Veículo 3

Figura 23 Aldeídos (Jumper 2.8 Diesel/Biodiesel)

Na realização dos ensaios com o veículo Jumper 2.8 diesel, conforme figura 23, utilizando como combustível o B2 (diesel com 2% de biodiesel) e B100 (100% biodiesel de soja), para os quatro ensaios realizados o formaldeído foi superior ao acetaldeído, na média dos resultados os formaldeídos foram superiores em 1,7 vezes utilizando como combustível o B2, e 2,5 vezes utilizando como combustível o B100.

A média dos resultados, indicaram um tendencia de valores maiores de aldeídos totais utilizando como combustível o B100 em 1,6 vezes com relação a média dos resultados utilizando como combustível o B2. Embora sujere-se que esses resultados se deva a presença de moléculas de oxigênio na composição do biodiesel, estudos mais específicos deverm ser realizados para se determinar as possíveis causas das variações dos resultados nos ensaios com veículos do ciclo diesel, utilizando B2 e B100.

Veículo 3

Figura 24 Ácidos carboxílicos (Jumper 2.8 Diesel/Biodiesel)

Os valores obtidos para os ácidos carboxílicos totais, figura 24, ficaram comprometidos devido a grande variação encontrada nos resultados, embora nenhum problema aparente tenha ocorrido no decorrer dos ensaios, acredita-se que houve entrada de ar ambiente no sistema de amostragem. Os valores médios dos ácidos carboxílicos totais encontrados para os ensaios utilizando como combustível o B2, tiveram valores de 2 vezes superior a média dos resultados dos ensaios utilizando como combustível o B100, este valor poderia ter sido ainda maior, pois o resultado do ácido acético obtido no ensaio 404 aparenta ser irreal tendo em vista os valores encontrados nos outros ensaios com este veículo, que mostrou resultados de ácido acético inferior aos valores de ácido fórmico, o ensaio 401, também denotou ter apresentado algum problema na amostragem fazendo cair a média dos resultados utilizando o B2 como combustível

Veículo 3

Figura 25 Aldeídos totais x Ácidos carboxílicos totais (Jumper 2.8 Diesel/Biodiesel)

Embora com resultados comprometidos para ácidos carboxílicos totais, os valores encontrados nos ensaios com o veículo do ciclo diesel, indicaram emissões de aldeídos totais superior aos ácidos carboxílicos totais utilizando B2 e B100 como combustível, com valores 3,3 vezes superior utilizando o B2 como combustível e 10 vezes superior utilizando o B100 como combustível, conforme figura 25.

Resultado total dos ensaios de aldeídos

Figura 26 Resultado de aldeídos dos ensaios realizados

*Os resultados de aldeídos conforme figura 14, não foram incluídos no gráfico geral de ensaios por ser considerado offline, em uma escala linear prejudicaria a visualização e interpretação dos resultados.

A figura 26, mostra todos os resultados obtidos de aldeídos com os veículos do ciclo Otto, e o veículo do ciclo diesel, (exceto a primeira série realizada com o veículo Fox 1.0 Flex. considerada offline). A figura indica uma emissão média de acetaldeído 2,4 vezes maior do que a emissão média de formaldeído para todos os ensaios realizados com os veículos do ciclo Otto. Para os ensaios com veículo do ciclo diesel, a média dos resultados obtidos para o formaldeído é 2,1 vezes maior do que a média dos resultados obtidos de acetaldeído.

Resultado total dos ensaios de ácidos carboxílicos

Figura 27 Resultado dos ácidos carboxílicos de todos ensaios realizados

*Os resultados de ácidos carboxílicos conforme figura 14, não foram incluídos no gráfico geral de ensaios por ser considerado offline, em uma escala linear prejudicaria a visualização e interpretação dos resultados

A figura 27, mostra os resultados de ácidos carboxílicos obtidos nos ensaios realizados com os veículos do ciclo Otto, e o veículo do ciclo diesel, (exceto a primeira série realizada com o veículo Fox 1.0 Flex. considerada offline). O valor médio obtido para o ácido fórmico em todos os ensaios com os veículos do ciclo Otto é de 3,3 vezes mais baixo do que o valor médio obtido para o ácido acético. Para o veículo do ciclo diesel, a média dos valores do ácido fórmico foi 1,1 vezes maior do que a média dos resultados do ácido acético, a figura ainda indica uma queda acentuada de 45,2 vezes na média dos resultados de ácidos

carboxílicos totais com o veículo do ciclo diesel, comparando com a média dos resultados dos ensaios com os veículos do ciclo Otto.

Resultado total dos ensaios de aldeídos e ácidos carboxílicos

Figura 28 Resultado dos aldeídos e ácidos carboxílicos de todos ensaios realizados

Embora com resultados comprometidos em alguns dos ensaios realizados, a figura 28 demonstra que a emissão média de aldeídos totais foi 2,4 vezes menor do que a emissão média de ácidos carboxílicos totais para os ensaios realizados com os veículos do ciclo Otto, e os resultados das emissões médias para o veículo do ciclo diesel, indicaram valores de aldeídos totais de 5,6 vezes maior do que a emissão média dos ácidos carboxílicos totais.

7 CONCLUSÃO

Embora o número de amostras não seja expressivo comparando-se com a frota de veículos circulantes do estado de São Paulo, a média dos resultados encontrados, sugerem que para os veículos do ciclo Otto da categoria testada, existe uma emissão de ácidos carboxílicos totais 2,5 vezes maior do que a emissão de aldeídos totais com os combustíveis utilizados, já para a média dos resultados dos ensaios com o veículo do ciclo diesel, os aldeídos totais

tiveram resultados 5,5 vezes superior a média dos resultados de ácidos carboxílicos totais, conforme figura 29.

Figura 29 Média geral dos resultados de ensaios do ciclo Otto e ciclo Diesel

Na proporção de acetaldeído e formaldeído para os ensaios realizados com os veículos do ciclo Otto, a média dos valores encontrados de acetaldeído foi de 2,4 vezes superior a média dos valores obtidos de formaldeído, conforme figura 30.

Figura 30 Média dos resultados de Acetaldeídos x Formaldeídos do ciclo Otto

Nos ensaios com o veículo do ciclo diesel a proporção foi invertida, ficando a média dos valores de formaldeído 2,1 vezes maior do que a média dos valores de acetaldeído. figura 31.

Figura 31 Média dos resultados de Acetaldeídos x Formaldeídos do ciclo Diesel

A figura 32 mostra a contribuição dos ácidos, acético e fórmico na emissão dos veículos do ciclo Otto e o veículo do ciclo diesel. Percebe-se resultados de ácido fórmico muito superior nos ensaios com o veículo do ciclo diesel. Embora novos estudos devam ser realizados para se investigar os motivos desses valores, acredita-se que o sistema catalítico tenha agido de forma mais eficiente para a redução deste poluente, tendo em vista que os maiores valores de ácido fórmico obtidos foram encontrados nos ensaios realizados sem catalisador.

Figura 32 contribuição dos ácidos acético e fórmico na emissão dos veículos do ciclo Otto e do ciclo Diesel

Na contribuição dos poluentes estudados (aldeídos e ácidos carboxílicos) nos ensaios realizados com a utilização dos combustíveis fósseis e renováveis, a média dos resultados obtidos indicou valores 3,2 vezes superior nas emissões dos ensaios realizados utilizando combustíveis renováveis como fonte de energia, conforme figura 33.

Figura 33 Contribuição dos aldeídos e ácidos carboxílicos na emissão de combustíveis fósseis e renováveis

Este trabalho indicou que as emissões de ácidos carboxílicos totais nos veículos do ciclo Otto com os combustíveis utilizados, são maiores do que as emissões de aldeídos totais, e para o veículo do ciclo diesel, com os combustíveis utilizados, os resultados obtidos de aldeídos totais foram superiores aos de ácidos carboxílicos totais.

Seria relevante, a realização de estudos com um número maior de amostras, e com outras categorias de veículos, para se detalhar o perfil das emissões de aldeídos e ácidos carboxílicos, bem como para investigar a emissão desses poluentes na utilização dos combustíveis fósseis e renováveis. Existe também, a necessidade de estudos mais aprofundados na utilização do biodiesel como fonte de energia veicular, pois os resultados obtidos neste trabalho indicaram um aumento nas emissões de aldeídos totais em 1,6 vezes com a utilização do biodiesel.

Cabe também ressaltar a importância de se estabelecer para os ácidos carboxílicos limites de emissões, a exemplo do que acontecem com os aldeídos, pois essas substâncias são de suma importância, apresentam risco para saúde humana, contribuem para o aumento das taxas de morbidade e mortalidade da biota, além de participarem significativamente nas reações fotoquímicas da formação de ozônio na baixa troposfera.

8 REFERENCIA BIBLIOGRAFICAS

- AZUAGA, D. **Danos Ambientais Causados por Veículos Leves no Brasil** – 2000 168p.
(Dissertação de mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE - 2000
- ABRANTES, R. **Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo diesel**. 2002. 185 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- ATKINSON RW, ANDERSON HR, SUNYERJ, AYRES J, BACCINI M, VONK JM, et al. **Acute effects of particulate air pollution on respiratory admissions: results from APHEA 2 project. Air Pollution and Health: a European Approach. Am J Respir Crit Care Med**. 2001
- AZUAGA, D. **Danos Ambientais Causados por Veículos Leves no Brasil** – 2000 168p.
Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE - 2000
- Associação nacional dos fabricantes de veículos automotores (ANFAVEA). **Anuário estatístico da indústria automobilística brasileira**, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12026, de 29/04/2002: **Veículos rodoviários leves – Determinação da emissão de Aldeído e cetonas contidas no gás de escapamento, por cromatografia líquida** - Método DNPH. Rio de Janeiro, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6601, de 30/09/2005 : **Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono no gás de escapamento**. Rio de Janeiro, 2005.
- BASCOM R, BROMBERG P.A, COSTA D.A, DEVLIN R, DOCKERY DW, FRAMPTON M.W, LAMBERT W, SAMET J.M, SPEIZER F.E, UTELL M. **State Of**

The Art. Health Effects Of Outdoor Pollution. Am. J. Respir. Crit. Care Med. 1996;153(1):3-50.

- BRAGA A.L, SALDIVA P.H, PEREIRA L.A, MENEZES J.J, CONCEIÇÃO G.M, LIN C.A, et al. **Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in Sao Paulo, Brazil. Pediatr Pulmonol.** 2001
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 227/97**
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 297/02**
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Proconve** [Relatório On Line] Disponível em <URL:<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/Introdução.asp>>
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2005.** São Paulo: CETESB, 2005.
- COMPANHIA DE PROCESSAMENTO DE DADOS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Licenciamento da frota de São Paulo: 2000;** São Paulo: prodesp, 2001
- DEPARTAMENTO ESTADUAL DE TRANSITO DE SÃO PAULO. **Frota de veículos 2009.** Site: <http://www.detran.sp.gov.br/frota/frota.asp> - acesso julho 2009
- ELSON D.M. Atmospheric pollution: a global problem. 2nd ed. Oxford: Blackwell; 1992. p.3.
- DELFINE J.E. **Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica.** São Paulo (Jornal Brasileiro de Pneumologia), 2006.
- HEYWOOD. J. B. **Internal combustion engine Fundamentals.** New York: McGraw-Hill, 1988
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS . **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores – Proconve.** Brasília: Ibama, 1998.

- INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS . **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores – Ibama 2004** [Relatório on line] Disponível em [URL:http://www.ibama.gov.br/proconve/home.htm](http://www.ibama.gov.br/proconve/home.htm)
- JACONDINO, G. B. **Quantificação das emissões veiculares através do us de simuladores de tráfego.** 2005 135 f. dissertação de de mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,2005.
- Jornal Brasileiro de pneumologia VOL 32 - **Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica** (2006)
- LIN C.A, MARTINS M.A, FARHAT S.C, POPE C.A, CONCEIÇÃO G.M, ANASTÁCIO V.M, et al. **Air pollution and respiratory illness of children in Sao Paulo, Brazil. Paediatr Perinat Epidemiol.** 1999
- MAGE D.T, ZALI O. **Motor Vehicle Air Pollution.** Geneva: Division of environmental Health World Health Organization, 1992.
- MIRAGLIA S.G. **Análise do impacto do consumo de diferentes combustíveis na incidência de mortalidade por doenças respiratórias no Município de São Paulo** [dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo; 1997
- National Research Council. **Diesel cars: Benefits, Risks and Public Policy.** National Academy Press, 1982.
- SEINFELD J.H. Contaminacion atmosferica: Fundamentos fisicos y quimicos. Trad. Mujeriego R. Madrid: Instituto de estudios de administración local, 1978.
- SISTEMA ÚNICO DE SAÚDE. [Informações on line] Disponível em <[URL: http://datasus.gov.br](http://datasus.gov.br)>
- SOUZA R.S e CARVALHO L.R. (Instituto de Química, Universidade de São Paulo – Química Nova Vol. 24 N°1 SP Jan./Fev. 2001

- URBANUS J. The health effects of PM_{2.5} (including ultrafine particles). Brussels: Concawe, 1999.
- World Health Organization (WHO). International Programme on chemical Safety **Formaldehyde** Geneva, 1989, Environmental. Health Criteria.
- World Health Organization (WHO). International Programme on chemical Safety. **Acetaldehyde** Geneva, 1995, Environmental. Health Criteria.
- World Health Organization (WHO). International Programme on chemical Safety. **Diesel fuel and Exhaust Emissions**. Geneva, 1996, Environmental. Health Criteria.
- World Health Organization (WHO). International Programme on chemical Safety. **Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons**. Geneva, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1998, Environmental. Health Criteria.
- World Health Organization (WHO). Criteria used in establishing guideline values. In: **Air quality guidelines 2000**. [relatório on line] Disponível em <URL: <http://www.who.nl/index1.htm>>
- [WWW.citroen.com.br](http://www.citroen.com.br)
- ZANOBETTI A, SCHWARTZ J, DOCKERY D.W. **Airborne particles are a risk factor for hospital admissions for heart and lung disease**. Environ Health Perspect. 2000