Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública

**Emissão de metais por veículos automotores
e seus efeitos à saúde pública**

Moacir Ferreira da Silva

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Saúde Pública para
obtenção do título de Mestre em Saúde
Pública.**

Área de Concentração: Saúde Ambiental

**Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção**

São Paulo

2007

Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública

Moacir Ferreira da Silva

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Saúde Pública da
Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Saúde Pública.**

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: João Vicente de Assunção

São Paulo

2007

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Celina Ribeiro Pinto da Silva e à Larissa Cristina Ferreira da Silva, que nunca fizeram exigências por condições melhores e são o meu motivo de continuar lutando, sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Vicente de Assunção, pela orientação e por tornar simples coisas que outrora pareciam difíceis. Se antes de conhecê-lo pessoalmente já admirava sua pessoa e seu trabalho, muito mais agora.

À Professora Dra. Maria de Fátima Andrade, por dedicar especial atenção à continuidade de pesquisas, independente da área.

À Dra. Célia Pesqueiro, pela colaboração no levantamento de dados e pela disponibilidade sempre que precisei.

À equipe do Laboratório de Emissão Veicular da CETESB e em especial aos Srs. Rui Abrantes e Vanderlei Borsari, pelo apoio.

À equipe do Setor de Amostragem e Análise do Ar da CETESB, pelo apoio na análise gravimétrica dos filtros.

À equipe do Laboratório de Análises dos Processos Atmosféricos – LAPAt do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG – USP, em especial a Rosana e Fabiano por toda colaboração dedicada durante o desenvolvimento do trabalho.

À equipe do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP pelo apoio nas análises no PIXE.

Ao Engenheiro Manoel Paulo de Toledo, que pela sua sapiência, simplicidade e amizade, me estimulou a sair da mesmice.

Ao Físico Marcio Gledson Lopes Oliveira, pelo apoio nas análises de espectros com o software.

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, por permitir que seus funcionários continuem a trilhar o caminho da busca do conhecimento.

O Professor Antônio Massola, disse certa vez ao despedir-se de um cargo de chefia que ocupava na Universidade: “...gostaria de agradecê-los pessoalmente, porém isto é impossível! A lista é muito grande e sempre corremos o risco de esquecer alguém, talvez, como sempre, aqueles mais humildes batalhadores de um ideal...”. Assim, todos os amigos que colaboraram, apesar de não citados, saibam intimamente que contribuíram e fazem parte desse trabalho.

RESUMO

Introdução. A presença de partículas metálicas finas na atmosfera urbana é preocupante considerando que um significativo acúmulo desses elementos no ar ambiente tem sido registrado nas últimas décadas. As informações sobre os teores de metais nas emissões de escapamentos dos veículos automotores são bastante limitadas, não sendo encontradas referências nacionais específicas sobre o tema.

Objetivo. Caracterizar experimentalmente as frações fina e grossa de partículas (PM_{10}), e os metais que compõem essas partículas emitidas na exaustão dos veículos dos ciclos Otto e Diesel.

Métodos. Foram ensaiados dois veículos do ciclo Otto em um dinamômetro de chassi, seguindo ciclo de condução e sistema de amostragem padronizado pela norma NBR 6601 (2005); e dois veículos do ciclo Diesel, em ensaio de aceleração livre segundo a norma NBR 13037 (2001) e em operação em marcha lenta. As partículas com diâmetro $\leq 10 \mu m$ foram selecionadas e as frações fina e grossa obtidas por impactação em filtros de polycarbonato, sendo sua composição elementar (elementos com $Z > 10$) obtida pela técnica analítica de espectroscopia de raio-X (PIXE).

Resultados. Os veículos a diesel apresentaram uma emissão média de partículas (PM_{10}) coletada no fluxo sem diluição de aproximadamente $20,166 \text{ mg/m}^3$, os veículos a gasolina de $0,411 \text{ mg/m}^3$ e a álcool de $0,142 \text{ mg/m}^3$ coletadas no fluxo com diluição. Os principais metais identificados na exaustão foram Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pt e Pb, com algumas variações em função do tipo de combustível e veículo ensaiado. A média das concentrações da fração fina correspondeu a mais de 60% da concentração total de PM_{10} presente na exaustão dos veículos ensaiados.

Conclusão. Os veículos a diesel são os maiores emissores de material particulado, seguidos pelos veículos a gasolina e a álcool respectivamente. A avaliação das partículas amostradas alerta para o fato de que nos três tipos de veículos a maior parte das emissões é pertencente à fração fina. Considerando que os metais identificados podem fixar-se às partículas finas e penetrar no organismo humano e que alguns compostos metálicos, além de apresentarem efeitos carcinogênicos, são também potentes alergogênicos e sensibilizantes, deve ser ressaltada a necessidade de controle destas emissões para veículos em uso no Brasil de modo evitar danos à saúde.

Descritores: Emissão veicular; Partículas; Metais; Toxicidade; Efeitos à saúde.

ABSTRACT

Introduction. The presence of fine metal particles in the urban atmosphere is a big concern considering that a significant accumulation of these elements has been registered during the last decades. Information about metal level in the tailpipe is scarce and specific Brazilian emission references are basically inexistent. **Objective.** Experimentally characterize fine and coarse PM₁₀ particles and their metal constituents in the combustion exhaust of Otto and Diesel vehicles. **Methods.** Two Otto vehicles were essayed on a chassis dynamometer following a standard driving cycle using a sampling system in accordance with the NBR 6601 (2005); and two Diesel vehicles were essayed both in free acceleration tests according to the NBR 13037 (2001) standard and at idle rpm. The particles with diameter $\leq 10 \mu\text{m}$ were separated in the fine and coarse fractions by impaction in polycarbonate filters, and their elementary compositions were determined by X-ray spectrometry (PIXE). **Results.** The diesel vehicles presented a PM₁₀ particle average emission of 0,0207 g/m³, whereas the gasoline vehicle presented 0,411 mg/m³ and the ethanol vehicle presented an average emission of 0,142 mg/m³. The main metals identified in the emissions were Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pt and Pb, with some variations in function of both the type of fuel and vehicle essayed. The average concentration of the fine fraction corresponded to more than 60% of the total concentration of PM₁₀ in the vehicle exhaust. **Conclusion.** The diesel vehicles are the highest particulate emitters, followed by the gasoline vehicles and ethanol vehicles in this order. The evaluation of the sampled particles alerts for the fact that for all of the three types of vehicles the major part of the particle emitted is in the fine fraction of particle size range. Considering that the metals identified by the analyses can penetrate in the human organism by adhering to fine particles. It is a fact that some metallic compounds in addition to presenting carcinogenic effects are also powerful allergen and sensitizer, it should be emphasized the need of in use vehicle emission control as a means of voiding harms to the population health.

Keywords: Vehicle emissions; Particulate; Metals; Toxicity; Health effects.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA	16
3.1.1	Classificação	16
3.1.2	Motores de Quatro Tempos	17
3.1.2.1	Motores do Ciclo Otto	17
3.1.2.2	Motores do Ciclo Diesel	19
3.1.3	Processo de Combustão	20
3.2	EMISSÕES VEICULARES	22
3.2.1	Combustíveis	29
3.2.1.1	Gasolina Automotiva	29
3.2.1.2	Álcool Etílico Combustível	33
3.2.1.3	Diesel	34
3.3	CONTROLE DA POLUIÇÃO CAUSADA POR VEÍCULOS AUTOMOTORES	38
3.3.1	Redução dos Poluentes Emitidos por Veículos do Ciclo Otto	39
3.3.2	Redução dos Poluentes Emitidos por Veículos do Ciclo Diesel	47
3.3.3	Redução da Emissão de Poluentes dos Veículos em Uso no Brasil	50
3.4	METAIS NA EXAUSTÃO DOS VEÍCULOS AUTOMOTORES	51
3.4.1	Metais nos Motores de Combustão Interna	51
3.4.2	Metais no Conversor Catalítico Automotivo	53
3.5	TOXICIDADE DO MATERIAL PARTICULADO	59
3.5.1	Toxicidade dos Metais	62
3.5.1.1	Alumínio (Al)	63
3.5.1.2	Chumbo (Pb)	65
3.5.1.3	Cromo (Cr)	69
3.5.1.4	Ferro (Fe)	71
3.5.1.5	Zinco (Zn)	72
3.5.1.6	Elementos do Grupo Platina (PGE)	74

4	MATERIAIS E MÉTODOS	79
4.1	DETERMINAÇÃO DE EMISSÕES DOS VEÍCULOS DO CICLO OTTO	79
4.1.1	Metodologia de Ensaio	79
4.1.1.1	Sistema de Amostragem	81
4.1.1.2	Ciclo de Condução	83
4.2	DETERMINAÇÃO DE EMISSÕES DOS VEÍCULOS DO CICLO DIESEL	85
4.2.1	Metodologia de Ensaio	85
4.2.1.1	Sistema de Amostragem	86
4.3	DETERMINAÇÃO DA MASSA DO MATERIAL PARTICULADO COLETADO	87
4.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DA TAXA DE EMISSÃO	87
4.5	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR	89
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	92
4.6.1	Estatística Descritiva	92
4.6.1.1	Medidas de Tendência Central	92
4.6.1.2	Medidas de Dispersão	93
4.6.1.3	Gráfico-Caixa (<i>Box-Plot</i>)	93
4.6.2	Análise de Agrupamento	94
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	95
5.1	MASSA BRUTA DAS PARTÍCULAS	95
5.1.1	Concentração	95
5.1.1.1	Comparação entre as Concentrações de Emissão dos Veículos a Gasolina, a Álcool e a Diesel	102
5.1.2	Taxa de Emissão	104
5.2	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR	107
5.2.1	Análise de Agrupamento de Variáveis	110
5.2.2	Taxa de Emissão dos Metais	119
6.	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	121
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
	APÊNDICE A	141
	APÊNDICE B	144
	GLOSSÁRIO	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema do conjunto de pistão e árvore de manivela	17
Figura 2	Diagrama de pressão x volume para o ciclo Otto	18
Figura 3	Diagrama de pressão x volume para o ciclo Diesel	20
Figura 4	Processo de formação da fuligem	24
Figura 5	Distribuição de partículas emitidas pelos motores do ciclo Diesel	26
Figura 6	Faixa de controle da sonda lambda e redução da concentração de poluentes na exaustão	41
Figura 7	Emissão média de CO para veículos movidos a gasolina C e álcool	43
Figura 8	Emissão média de NO _x para veículos movidos a gasolina C e álcool	44
Figura 9	Emissão média de HC para veículos movidos a gasolina C e álcool	45
Figura 10	Emissão média de CHO para veículos movidos a gasolina C e álcool	46
Figura 11	Média das emissões evaporativas para veículos movidos a gasolina C e álcool	47
Figura 12	Representação esquemática do fluxo através da parede do filtro cerâmico	49
Figura 13	Números médios de internações por doenças respiratórias, em menores de 15 anos, no município de São Paulo (1993 a 1997)	61
Figura 14	Números médios mensais de mortes, em maiores de 64 anos por doenças respiratórias, no município de São Paulo (1993 a 1997)	61
Figura 15	Representação esquemática de como o material particulado pode afetar as vias respiratórias e o sistema cardiovascular	62
Figura 16	Toxicocinética do chumbo no organismo humano	67
Figura 17	Sistema de amostragem dos gases de escapamento de veículos do ciclo Otto	82
Figura 18	Esquema do amostrador de partículas	83
Figura 19	Ciclo de condução de acordo com a ABNT NBR 6601	84
Figura 20	Exemplo de fotopicos dos elementos identificados pelo WinQXAS	92
Figura 21	Concentrações de partículas (PM ₁₀) nos diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$, nas frações fina e grossa, coletadas em filtros de policarbonato, na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool	95
Figura 22	Perfil das concentrações de partículas (PM ₁₀), soma das frações fina e grossa, nas amostras coletadas na exaustão do veículo a gasolina e a álcool	97

Figura 23	Perfil das concentrações das frações fina e grossa de partículas (PM ₁₀) nas amostras coletadas na exaustão do veículo a gasolina e a álcool	98
Figura 24	Concentrações de partículas (PM ₁₀) nos diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$, nas frações fina e grossa, coletadas em filtros de polycarbonato, na exaustão dos veículos diesel	99
Figura 25	Perfil das concentrações de partículas (PM ₁₀) soma das frações fina e grossa nas amostras coletadas na exaustão dos veículos a diesel dos tipos V ₁ e V ₂	100
Figura 26	Perfil das concentrações das frações fina e grossa de partículas (PM ₁₀) nas amostras coletadas na exaustão dos veículos a diesel	101
Figura 27	Concentrações brutas de partículas (PM ₁₀) coletadas nos veículos a gasolina, a álcool e a diesel	103
Figura 28	Perfil das concentrações brutas de partículas (PM ₁₀) coletadas nos veículos a gasolina, a álcool e a diesel	104
Figura 29	Perfil das taxas de emissão de PM ₁₀ dos veículos a gasolina e a álcool	105
Figura 30	Perfil das taxas de emissão das frações fina e grossa de PM ₁₀ , dos veículos a gasolina e a álcool	106
Figura 31	Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração fina da exaustão do veículo a gasolina	111
Figura 32	Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração grossa da exaustão do veículo a gasolina	113
Figura 33	Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração fina da exaustão do veículo a álcool	114
Figura 34	Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração grossa da exaustão do veículo a álcool	116
Figura 35	Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração fina da exaustão do veículo a diesel	117
Figura 36	Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração grossa da exaustão do veículo a diesel	118
Figura 37	Distribuição da taxa de emissão, frações fina e grossa, dos metais identificados na exaustão do veículo a gasolina	119
Figura 38	Distribuição da taxa de emissão, frações fina e grossa, dos metais identificados na exaustão do veículo a álcool	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Especificação das gasolinas utilizadas em alguns países (% média)	32
Tabela 2	Influência das propriedades do combustível na emissão dos veículos a diesel	37
Tabela 3	Evolução do teor de enxofre na composição do óleo diesel no Brasil	37
Tabela 4	Exemplos de especificações do combustível diesel	38
Tabela 5	Fatores de emissão de motores pesados do ciclo Diesel	50
Tabela 6	Composição do material do cilindro (% em peso)	53
Tabela 7	Determinação direta de elementos do grupo platina (PGE) na exaustão dos veículos automotores	55
Tabela 8	Elementos do grupo platina coletados na exaustão de veículos movidos a gasolina e a diesel	56
Tabela 9	Teor de elementos do grupo platina (PGE) nas amostras de ar	57
Tabela 10	Resultados analíticos das amostras de solo e poeira de rua	59
Tabela 11	Estatística descritiva da soma das frações fina e grossa de partículas (PM ₁₀) coletadas na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool	96
Tabela 12	Estatística descritiva da soma das frações fina e grossa de partículas (PM ₁₀) coletadas na exaustão dos veículos a diesel	99
Tabela 13	Estatística descritiva da emissão de PM ₁₀ dos veículos a gasolina e a álcool	106
Tabela 14	Estatística descritiva dos metais presentes nas frações fina e grossa do material particulado amostrado pelo MiniVol na exaustão do veículo a gasolina	108
Tabela 15	Estatística descritiva dos metais presentes nas frações fina e grossa do material particulado amostrado pelo MiniVol na exaustão do veículo a álcool	109
Tabela 16	Estatística descritiva dos metais presentes nas frações fina e grossa do material particulado amostrado pelo MiniVol na exaustão do veículo a diesel	110
Tabela 17	Fatores médios de emissão de veículos leves novos	142
Tabela 18	Resultado da análise gravimétrica das massas coletadas nos filtros de policarbonato, frações fina e grossa, e os respectivos valores de concentração e taxa de emissão, para veículos a gasolina e a álcool	145
Tabela 19	Resultado da análise gravimétrica das massas coletadas nos filtros de policarbonato, frações fina e grossa, e os respectivos valores de concentração, para veículos a diesel.	147
Tabela 20	Concentrações dos elementos-traço identificados pelo PIXE nas	

	partículas (PM ₁₀) emitidas na exaustão dos veículos a álcool, a gasolina e a diesel	148
Tabela 21	Concentrações dos metais identificados pelo PIXE na fração fina das partículas inaláveis, na exaustão dos veículos a álcool, a diesel e a gasolina	149
Tabela 22	Concentrações dos metais identificados pelo PIXE na fração grossa das partículas inaláveis, na exaustão dos veículos a álcool, a diesel e a gasolina	150
Tabela 23	Taxa de emissão dos elementos-traço identificados pelo PIXE nas partículas (PM ₁₀) emitidas na exaustão dos veículos a álcool, a gasolina	151

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem ocorrido no Brasil um rápido aumento da motorização individual decorrente da deficiência crônica dos meios de transporte de massa. Além de provocar danos à saúde humana pela emissão de poluentes, o aumento do número de veículos automotores eleva os custos socioeconômicos e causa grandes transtornos pelos constantes congestionamentos.

Desde meados da década de 1970, o agravamento da poluição atmosférica causado pela emissão veicular tem sido objeto de preocupação no Estado de São Paulo. De acordo com PATTERSON e HENEIN (1981), a mesma preocupação já existia nos Estados Unidos desde a década de 1950, quando Haagen-Smit deduziu que a perda de visibilidade em Los Angeles, na Califórnia, era decorrência de *smog*, reação fotoquímica que ocorre na atmosfera entre poluentes, emitidos principalmente por veículos automotores. Esse fato foi o iniciador da conscientização para a necessidade de controle da poluição veicular naquele país.

Nas grandes capitais brasileiras, assim como nos grandes centros urbanos de países desenvolvidos e em desenvolvimento, a elevada concentração de veículos automotores constitui a principal causa de degradação ambiental devido à grande liberação de compostos, tais como hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995). Além de serem os responsáveis pela emissão de poluentes gasosos, os veículos também emitem material particulado, no qual estão presentes partículas metálicas oriundas das partes internas do motor e do uso de: combustíveis, óleos lubrificantes, aditivos para motores e conversores catalíticos.

A presença de partículas metálicas finas no cotidiano urbano é preocupante, considerando-se que um significativo acúmulo desses elementos no ar ambiente tem sido registrado nas últimas décadas (MOLDOVAN *et al.*, 2002). Sua toxicidade para os organismos vivos, especialmente os seres humanos, não está totalmente estabelecida, embora seja fato que alguns compostos metálicos, além de apresentarem efeitos carcinogênicos, são também potentes alergênicos e

sensibilizantes (WHO, 1991).

Não há padrão nacional para concentrações de metais no ar atmosférico, exceto para chumbo inorgânico para o qual o estado de São Paulo adota, desde janeiro de 1999, o mesmo valor utilizado pela *U.S. Environment Protection Agency - EPA*, igual a $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – média trimestral móvel, com coleta em Amostrador de Grande Volume (CETESB, 2006).

As informações sobre os teores de metais provenientes dos motores de combustão interna são igualmente bastante limitadas, não sendo encontradas referências nacionais específicas sobre a emissão dos mesmos, a não ser MORCELLI *et al.*, (2005) que apresentaram uma estimativa dessa emissão por meio da mensuração dos teores de elementos-traço em solo adjacente às maiores rodovias de São Paulo.

Considerada a insuficiência de dados e a problemática ambiental exposta, o presente trabalho visou determinar, qualitativa e quantitativamente, os metais associados às partículas emitidas na exaustão dos veículos automotores. Com esse intuito, foram realizados ensaios nos veículos dos ciclos Otto e Diesel e analisadas diferentes variáveis. As informações obtidas e conclusões, além de servirem como complemento a estudos existentes, são importantes no processo de preservação do meio ambiente e da saúde pública.

2. OBJETIVO

O principal objetivo desse trabalho é contribuir para ampliar o conhecimento na área de poluição ambiental, com a caracterização experimental de partículas emitidas pelos veículos dos ciclos Otto e Diesel, em especial, as partículas inaláveis (PM_{10}) - frações fina e grossa - e os metais que compõem essas partículas.

A caracterização do tamanho das partículas e a especificidade dos metais presentes são de fundamental importância para entender seus efeitos à saúde, em função das peculiaridades dos combustíveis utilizados no Brasil. Assim, por meio de uma série de amostragens em veículos do ciclo Otto e veículos do ciclo Diesel, o presente trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- determinar a concentração de partículas inaláveis (PM_{10}), frações fina e grossa;
- identificar e quantificar as concentrações de metais associados às partículas inaláveis presentes na exaustão dos veículos dos ciclos Otto e Diesel;
- verificar a relação existente entre os tipos e concentração de metais presentes no material particulado segundo o combustível utilizado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

Os veículos automotores utilizam como fonte de propulsão, principalmente, os motores de combustão interna, que são equipamentos cujos dispositivos mecânicos, combinados entre si, são capazes de produzir força mecânica a partir da energia resultante da queima da mistura ar-combustível. A princípio, esses motores foram projetados para funcionar com uma mistura de derivados de petróleo, constituída basicamente de hidrocarbonetos de diferentes pesos e estruturas moleculares (PATTERSON e HENEIN, 1981; SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995). Atualmente, utilizam como combustível gasolina, diesel, biodiesel, gás e com tecnologia desenvolvida no Brasil, álcool hidratado e misturas de álcool anidro e gasolina.

3.1.1 Classificação

De acordo com PATTERSON e HENEIN (1981), os motores de combustão interna podem ser classificados segundo o ciclo de trabalho, que corresponde ao conjunto de fases necessárias para transformar a energia de uma determinada massa de combustível em energia mecânica. Dessa forma, têm-se:

- motor de ciclo de dois tempos, comum em motocicletas e pequenas embarcações, e
- motor de ciclo de quatro tempos, aplicado em veículos de maior porte, para transporte de passageiros e cargas.

Segundo a forma de ignição, os motores podem ser classificados em:

- motor do ciclo Otto, quando a ignição ocorre por centelha, e
- motor do ciclo Diesel, quando a ignição ocorre por compressão.

Os próximos itens referem-se exclusivamente a motores de quatro tempos, por estarem relacionados aos veículos responsáveis pela maior parcela de poluição emitida nos grandes centros urbanos.

3.1.2 Motores de Quatro Tempos

O ciclo de trabalho, nos motores de quatro tempos, ocorre na câmara de combustão e compreende quatro fases sucessivas da movimentação do pistão, com duas rotações completas do eixo da manivela. A Figura 1 representa esquematicamente o conjunto onde ocorre o ciclo e é gerada a energia necessária.

Figura 1 – Esquema do conjunto de pistão e árvore de manivela.

Fonte: BOSH, 2005. Modificado.

3.1.2.1 Motores do Ciclo Otto

O primeiro motor de combustão interna movido a gasolina foi desenvolvido por volta de 1870 por Nikolaus Otto (VOLVO, 2007). O motor Otto até hoje é a base dos motores modernos movidos a gasolina, álcool e gás natural.

A sequência de fases do ciclo de quatro tempos para o funcionamento do motor está descrita a seguir.

- Com o deslocamento do pistão do ponto morto superior (PMS) para o ponto

morto inferior (PMI) e as válvulas de admissão aberta e de exaustão fechada, ocorre a entrada da mistura de ar-combustível pela válvula de admissão.

- Em seguida, o pistão desloca-se do PMI para PMS e, com ambas as válvulas fechadas, a mistura é comprimida. Antes de o pistão atingir o PMS novamente, o sistema de ignição produz uma centelha elétrica que, promovendo a combustão, provoca o aumento da pressão e temperatura no interior do cilindro.
- Os gases se expandem adiabaticamente, impulsionam o pistão até o PMI e, girando a árvore de manivelas, transformam a energia armazenada em movimento.
- Finalmente, o pistão desloca-se do PMI para o PMS com a válvula de exaustão aberta, ocorrendo resfriamento e descarga dos produtos de combustão.

Na Figura 2, é apresentado um diagrama simplificado das variações de pressão e volume que ocorrem no interior da câmara de combustão (cilindro) durante o ciclo Otto.

Figura 2 – Diagrama de pressão x volume para o ciclo Otto.

Fonte: BOSCH, 2005.

A relação entre os volumes máximo (V_2) e mínimo (V_1) da mistura no interior do cilindro é chamada de taxa de compressão, que nos motores de combustão do ciclo Otto varia entre 7 e 12 (BOSCH, 2005).

A taxa de compressão é diretamente proporcional ao rendimento térmico do motor, ou seja, quanto maior a taxa de compressão, melhor será o aproveitamento energético do combustível consumido.

3.1.2.2 Motores do Ciclo Diesel

Uma nova versão do motor de combustão interna foi desenvolvida por volta de 1890 por Rudolf Diesel (VOLVO, 2007).

O motor do ciclo Diesel possui características semelhantes ao do ciclo Otto, porém a carga de alimentação introduzida no cilindro é composta somente de ar, e não mais da mistura ar-combustível (PATTERSON e HENEIN, 1981).

O ar é comprimido pelo movimento do pistão do PMI até o PMS (Figura 1), elevando a pressão e a temperatura no interior do cilindro. Nessa etapa é injetado o combustível (diesel) e a temperatura está suficientemente alta para promover a queima, sem a necessidade de fonte de ignição (centelha elétrica).

De forma análoga ao ciclo Otto, seguem-se as etapas posteriores à combustão até que ocorra a descarga de seus produtos.

As variações de temperatura e volume que ocorrem, no interior do cilindro, durante o ciclo Diesel, estão representadas no diagrama simplificado da Figura 3.

O motor do ciclo Diesel apresenta combustão mais lenta do que o motor do ciclo Otto e o valor da taxa de compressão efetiva varia entre 14 e 24 (BOSCH, 2005).

Figura 3 – Diagrama de pressão x volume para o ciclo Diesel.

Fonte: BOSCH, 2005.

3.1.3 Processo de Combustão

Os produtos de combustão produzidos no veículo durante a queima do combustível podem, ou não, ser caracterizados como poluentes (BOSCH, 2005).

Na combustão completa, todos os reagentes são oxidados e produzem apenas gás carbônico (CO₂) e água (H₂O) (SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995). A combustão completa da gasolina com composição média de hidrocarbonetos C₈H₁₈, por exemplo, ocorreria da seguinte forma:

Entretanto, durante a queima do combustível, ocorrem algumas reações secundárias e formam-se produtos intermediários indesejáveis (BOSCH, 2005).

Nos veículos automotores, com algumas variações de acordo com os componentes do combustível utilizado, dentre os principais produtos formados durante a combustão estão os que não causam danos à saúde, CO₂, H₂O e moléculas de nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂); os que apresentam riscos à saúde e têm sua emissão regulamentada, como CO, HC, NO_x, SO_x, material particulado (MP) e aldeídos; e os prejudiciais que ainda não possuem regulamentação, como amônia, benzeno, cianetos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Neeft *et al. apud* BRAUN *et al.*, 2003).

Para que a eficiência da combustão seja a maior possível e gere uma quantidade mínima de produtos intermediários, é necessário que haja adequada homogeneização da mistura de reagentes, observando a quantidade estequiométrica de oxigênio presente no ar para que ocorra oxidação completa do combustível. Dessa forma, a relação estequiométrica para a reação ideal, em termos de massa, pode ser calculada pela expressão (PATTERSON e HENEIN, 1981):

$$\text{Relação ar/combustível} = \frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}}$$

Um motor do ciclo Otto que utiliza gasolina, por exemplo, atinge a queima total com uma relação teórica de 14,7:1, ou seja, para a queima de cada 1 kg de combustível são necessários 14,7 kg de ar (BOSCH, 2005).

Para a definição de quanto a mistura ar-combustível disponível se desvia do valor estequiométrico, estabeleceu-se o coeficiente λ (Lambda) (BOSCH, 2005):

$$\lambda = \frac{\text{massa de ar admitida}}{\text{massa de ar estequiométrica}}$$

De acordo com esse coeficiente, a mistura pode ser classificada em:

- $\lambda > 1 \rightarrow$ há excesso de ar na mistura real, o que caracteriza uma mistura pobre;
- $\lambda < 1 \rightarrow$ há falta de ar na mistura real (combustível em excesso), caracterizando uma mistura rica;
- $\lambda = 1 \rightarrow$ relação ar/combustível admitida igual à estequiométrica, condição ideal de trabalho.

3.2 EMISSÕES VEICULARES

As emissões veiculares são reflexos dos balanços entre a tecnologia, as condições de manutenção do motor, o comportamento na condução do veículo e as especificações do combustível (KLEEMAN *et al.*, 2000). As principais fontes de poluentes num veículo dividem-se em quatro grupos:

- Emissão evaporativa

Devido às variações de pressão e temperatura ambiente, uma quantidade de combustível era lançada na atmosfera por meio de respiros de alívio de pressão do tanque combustível e do sistema de alimentação (BRANCO, 1990). Atualmente, essa emissão é coletada e encaminhada para um recipiente de carvão ativado (*canister*), periodicamente regenerado pelo veículo (PATTERSON e HENEIN, 1981; BOSCH, 2005);

- Emissão de partículas

A emissão veicular de partículas para o ambiente pode ser originada por uma série de sistemas do veículo, como por exemplo: o desgaste de pneus, elementos de atrito dos sistemas de frenagem e embreagem, assim como as emissões pelo escapamento dos veículos. Pelo escapamento são emitidas partículas e óxidos metálicos, fuligem (carbono com hidrocarbonetos adsorvidos) e, em alguns casos, partículas que se desprendem do conversor catalítico e dos abafadores de ruído (BRANCO, 1990).

O material particulado compõe-se de partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar nas formas de fumaça, poeira, neblina, dentre outras, cujo diâmetro pode ser de até 100 micra (μm). As partículas inaláveis (PM_{10}) possuem diâmetro inferior a 10 μm , enquanto as poeiras respiráveis ($\text{PM}_{2,5}$) são partículas com diâmetros menores que 2,5 μm . Quanto menor o tamanho da partícula maior o efeito à saúde, pois os alvéolos pulmonares podem ser alcançados e as partículas depositadas no aparelho respiratório (ASSUNÇÃO, 2004). De acordo com estudos realizados pela CETESB na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a fração fina predomina no material particulado inalável (PM_{10}), constituindo cerca de 60% do total (CETESB, 2006).

A formação de material particulado no escapamento do veículo é fortemente dependente da queima de combustível e do óleo lubrificante, e do desgaste de rolamentos e materiais dos motores (CADLE *et al.*, 1997). Vale ressaltar que os particulados são produzidos principalmente por motores do ciclo Diesel, sendo emitido numa quantidade muito pequena por motores do ciclo Otto (BOSCH, 2005). Objeto de relevante importância para o desenvolvimento desse estudo, por estar associado à emissão de metais, o material particulado originado dos combustíveis é formado por frações de compostos insolúveis, como fuligem (carbono), sulfatos, águas e cinzas, e frações de compostos solúveis provenientes do lubrificante e combustível (SEDLACEK *et al.*, 2000).

Segundo Neeft *et al. apud* BRAUN *et al.* (2003), a composição elementar da partícula pode variar dependendo da qualidade do diesel, da performance do motor e do modo de operação, entretanto, apresenta como composição básica: 70% em massa de carbono, 20% de oxigênio, 3% de enxofre, 1,5% de hidrogênio, menos que 1% de nitrogênio e, aproximadamente, 1% de elementos traços.

A Figura 4 apresenta um modelo simplificado do processo de formação da fuligem na câmara de combustão, que normalmente ocorre em regiões ricas em combustíveis e elevadas temperaturas. O processo tem início com a pirólise das moléculas do combustível que se encontram em fase gasosa, formando as moléculas precursoras do particulado.

Na etapa de nucleação, essas moléculas formadas crescem em pequenos núcleos.

No crescimento da superfície, etapa subsequente, as moléculas precursoras, de tamanho inicial entre 1 nm e 2 nm, aumentam para diâmetros na faixa de 10 nm a 30 nm (Neeft *et al. apud* BRAUN *et al.*, 2003). A relação hidrogênio/carbono (H/C) diminui nesse período, devido às reações de desidrogenação. Simultaneamente ao crescimento ocorre a aglomeração ou coagulação. Neste processo, os núcleos carbônicos de pequeno diâmetro colidem e se unem, formando partículas maiores e aproximadamente esféricas.

A condensação, última etapa do processo de formação da fuligem, ocorre fora

da câmara de combustão, e os particulados, agora com diâmetros aerodinâmicos¹ da ordem de 20 nm, colidem formando estruturas tipo cadeias, com dimensões finais de algumas centenas de nanômetros (Neeft *et al. apud* BRAUN *et al.*, 2003). Os hidrocarbonetos de baixa pressão de vapor, os sulfatos, o ácido sulfúrico e a água, bem como o combustível e o óleo lubrificante não queimado, começam a adsorver-se sobre o material particulado enquanto ainda estão dentro da câmara de combustão. A adsorção continua conforme os componentes da exaustão são resfriados e diluídos, devido à passagem desses pela tubulação de exaustão. Essas substâncias contribuem para aumentar a massa do particulado produzido, encerrando o processo de formação.

Figura 4 – Processo de formação da fuligem.

Fonte: SEDLACEK *et al.*, 2000. Modificado.

Na Figura 5 é possível observar um modelo de distribuição das partículas

¹ O tamanho das partículas é expresso em relação ao seu tamanho aerodinâmico e definido como o diâmetro de uma esfera de densidade que tem o mesmo comportamento aerodinâmico da partícula em estudo (ASSUNÇÃO, 2004).

emitidas pelos motores a diesel. As partículas estão agrupadas de acordo com sua quantidade (número), massa e área, o que permite que cada item seja observado individualmente.

A partir da análise da figura, nota-se que a ‘moda de nucleação’ consiste basicamente de partículas com diâmetros entre 5 nm e 50 nm. Essa ‘moda’ é, na maioria das vezes, formada por orgânicos voláteis e compostos de enxofre gerados durante a diluição e resfriamento dos gases de exaustão, podendo conter ainda compostos sólidos de carbono e metais. A ‘moda de nucleação’ contém cerca de 1% a 20% da massa das partículas, chegando a abranger mais de 90% de seu número total (KITTELSON *et al.*, 1999).

A chamada ‘moda de acumulação’ reúne a maior parcela de massa das partículas, e é composta geralmente de aglomerados de carbono e material absorvido. Os diâmetros das partículas variam entre 50 nm e 1000 nm.

A ‘moda grossa’, por sua vez, contém apenas entre 5% e 20% da massa das partículas e é formada basicamente por partículas da ‘moda de acumulação’, que são depositadas nos cilindros e nas superfícies do sistema de exaustão, e posteriormente realimentadas no sistema (KITTELSON *et al.*, 1999).

Segundo KITTELSON *et al.* (1999) os motores do ciclo Diesel emitem partículas com diâmetro aerodinâmico $< 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}), com diâmetro aerodinâmico $< 2,5 \mu\text{m}$ (partícula fina), com diâmetro aerodinâmico $< 0,10 \mu\text{m}$ (partícula ultrafina) e com diâmetro aerodinâmico $< 0,05 \mu\text{m}$ (nanopartículas).

Neste estudo foram selecionadas partículas emitidas pelos veículos dos ciclos Otto e Diesel com diâmetro aerodinâmico $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}). Em seguida, por impactação do fluxo selecionado no filtro de policarbonato, foram separadas a fração grossa do PM_{10} (material retido no filtro com diâmetro de poro de $8,0 \mu\text{m}$) e a fração fina do PM_{10} (material retido no filtro com diâmetro de poro de $0,4 \mu\text{m}$).

Figura 5 – Distribuição de partículas emitidas pelos motores do ciclo Diesel.

Fonte: KITTELSON et al., 2002. Modificado.

* D_p = Diâmetro da partícula.

- Emissão de gases do cárter

A existência de vazamentos nos anéis dos pistões faz com que os gases de combustão se resfriem rapidamente e interrompam as reações químicas de queima. A emissão de gases do cárter provém ainda da vaporização e pirólise do óleo lubrificante que em contato com as paredes quentes do motor contribui com uma parcela de gases, vapores e gotículas de óleo (BRANCO, 1990). Essas emissões retornam ao coletor de admissão para serem oxidados pelo próprio motor.

- Emissão de escapamento

Os poluentes oriundos da combustão constituem a maior fonte de poluentes de um veículo. Os principais produtos emitidos são:

→ Monóxido de carbono (CO) - Decorrente da insuficiência de oxigênio para transformar todas as moléculas do combustível em CO_2 e H_2O . Apesar de os motores diesel trabalharem com misturas pobres ($\lambda = 10$), o princípio de formação do CO é o mesmo do ciclo Otto (SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995).

→ Hidrocarbonetos (HC) - Formados durante o processo de combustão incompleta, estão presentes nos gases de escapamento sob várias formas, como hidrocarbonetos alifáticos (ex.: alcanos, alcenos e alcinos), hidrocarbonetos aromáticos (ex.: benzeno, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos) e hidrocarbonetos parcialmente oxidados (BOSCH, 2005).

→ Óxidos de nitrogênio (NO_x) – Originados durante a reação química que envolve o nitrogênio e o oxigênio presentes no ar e principalmente no combustível, em função das elevadas pressões e temperaturas no momento da explosão da mistura ar-combustível (BRANCO, 1990; SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995).

→ Óxidos de enxofre (SO_x) - Formados pela oxidação do enxofre presente na composição do combustível.

O Quadro abaixo apresenta uma relação geral dos principais poluentes de origem veicular, acrescido do ozônio que é um poluente de origem secundária,

decorrente das reações entre os óxidos de nitrogênio e os compostos orgânicos voláteis na presença de radiação solar (ASSUNÇÃO, 2004).

Quadro – Principais poluentes, fontes e efeitos à saúde.

Poluentes	Principais fontes	Efeitos na saúde
CO (monóxido de carbono)	Processos industriais e combustão incompleta em veículos automotores.	<ul style="list-style-type: none"> • Apresenta afinidade pela hemoglobina 240 vezes maior que a do oxigênio, formando a carboxihemoglobina e diminuindo a capacidade do sangue de transportar O₂; • Até em baixas concentrações o CO pode ser suficiente para causar sufocação devido à diminuição de liberação de O₂ nos tecidos, no cérebro e outras partes do sistema nervoso. <p>Obs.: A máxima concentração em local de trabalho é 33 mg/m³ (SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995).</p>
SO ₂ (dióxido de enxofre)	Veículos automotores e usinas termoeletricas, devido à combustão de elementos fósseis, como carvão e petróleo.	<ul style="list-style-type: none"> • É altamente solúvel em água a 30° C. A maior parte do SO₂ inalado por uma pessoa em repouso é absorvido nas vias aéreas superiores; • Na atmosfera transformam-se em sulfatos (SO₄), bissulfato (HSO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). O H₂SO₄ é o aerossol ácido mais irritante para o trato respiratório, apresentando pH menor que 1. O H₂SO₄ e seus sais de amônia constituem a maior parcela das partículas finas da atmosfera; <p>Obs.: A máxima concentração em local de trabalho é 2 ml/m³ (SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995).</p>
MP (material particulado)	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), desgastes dos pneus e freios de veículos em geral e ressuspensão.	<ul style="list-style-type: none"> • As partículas menores ou iguais a 10 µm (PM₁₀) podem atingir as vias respiratórias inferiores e ser adsorvida na superfície das células. Além disso, podem transportar gases adsorvidos em sua superfície até as porções mais inferiores do trato respiratório, prejudicando as trocas de gases no pulmão; • Os quadros alérgicos de asma e bronquite são agravados.
HC (hidrocarbonetos)	Queima incompleta e evaporação de combustíveis (álcool, gasolina e diesel) e outros produtos orgânicos voláteis.	<ul style="list-style-type: none"> • Dependendo de sua composição apresentam um efeito narcótico e irritante na membrana mucosa; • Certos componentes podem provocar danos celulares, sendo que alguns são carcinogênicos e/ou mutagênicos. Dentre os mais críticos estão o benzeno, os PAH's e alguns aldeídos; • Provoca irritação nos olhos, nariz, pele e aparelho respiratório.
NO ₂ (dióxido de nitrogênio)	Processo de combustão em geral.	<ul style="list-style-type: none"> • Quando inalado atinge as partes mais periféricas do pulmão devido à sua baixa solubilidade. • Seu efeito tóxico está relacionado ao fato de ser um agente oxidante.
O ₃ (ozônio)	Ação da radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	<ul style="list-style-type: none"> • O ozônio troposférico é um poluente oxidante, citotóxico (provoca lesão das células), que atinge as partes mais profundas das vias aéreas respiratórias; • A exposição pode levar à diminuição da resistência a doenças infecciosas devido à destruição dos tecidos pulmonares.

Fonte: RESOLUÇÃO SMA Nº 31, 2000; CETESB, 2007. Modificado.

3.2.1 Combustíveis

Dentre as diversas variáveis envolvidas, uma das peças fundamentais para se obter melhor rendimento termodinâmico e minimizar a emissão de poluentes, é a utilização de combustíveis de qualidade (DAUZACKER e PALOMBO, 2003).

3.2.1.1 Gasolina Automotiva

A gasolina automotiva é um produto do refino de óleo cru (petróleo), composto de uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis que contêm de 4 a 12 átomos de carbono na cadeia (WIEDEMANN *et al.*, 2005). Essa mistura, destilada nas refinarias na faixa de 30°C a 215°C (SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995), é formada principalmente de:

- 66% a 69% de parafinas e ciclo-parafinas: hidrocarbonetos saturados de cadeia linear e cíclica;
- 24% a 27% de aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos): substâncias que contêm o anel benzênico em sua estrutura e conferem boa resistência à detonação. O benzeno é um composto que merece atenção especial por ser um líquido incolor, evaporar rapidamente à temperatura ambiente e possuir características carcinogênicas. Deve-se considerar ainda, que 80 % do benzeno presente na atmosfera têm origem na emissão evaporativa e dos gases de exaustão dos motores a gasolina (PEARSON, 2001);
- 6% a 8% de olefinas (alcenos): hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono, de relevância à saúde pública devido ao significativo efeito na formação do ozônio (PEARSON, 2001). Esses compostos, presentes em elevadas quantidades na gasolina craqueada, representam 45% dos hidrocarbonetos não-queimados nos gases de exaustão dos motores a gasolina (PATTERSON e HENEIN, 1981);
- Compostos contendo enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e traços de vários elementos como manganês (Mn), cromo (Cr), zinco (Zn), cobre (Cu),

ferro (Fe), boro (B), magnésio (Mg) e chumbo (Pb), cuja maior parte advém dos óleos crus antes do refino (GUIGUER, 1996).

Antes de chegar ao consumidor final, a gasolina é condicionada com o acréscimo de aditivos, como corantes, agentes anti-detonantes, anti-oxidantes, inibidores de corrosão e elevadores de volatilidade.

Quanto às propriedades, além do ponto de ebulição e pressão de vapor, o número de octanas é de essencial importância para a gasolina. Esse número mede a resistência do combustível à detonação, que não deve ser muito baixa, pois pode causar um problema conhecido como “bater os pinos” (quando a combustão acontece antes do ponto devido), acarretando a perda de potência e causando sérios danos ao motor. Quanto maior o número de octanas, maior é a resistência a altas pressões no interior dos cilindros, possibilitando aumento no torque, potência e economia devido à melhora do rendimento térmico. O número de octanas é determinado pelos métodos MON (*Motor Octane Number*), que avalia a resistência à detonação da gasolina, com o motor a plena carga e alta rotação; RON (*Research Octane Number*), que avalia a resistência à detonação, com o motor carregado e em baixa rotação (até 3.000 rpm); e IAD (*Índice Antidetonante*), que é a média aritmética de MON e RON.

No Brasil, os padrões de qualidade da gasolina e os valores limites de seus compostos são os que constam no quadro de especificações definido pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), por meio da Portaria ANP Nº 309 de 27.12.2001.

Nos postos revendedores, o consumidor encontra uma diversidade de gasolinas oferecidas de acordo com as características de projeto do motor, como taxa de compressão e sistema de injeção de combustível (TAKESHITA, 2006).

As gasolinas ofertadas ao mercado brasileiro são:

- Gasolina do tipo A – gasolina pura isenta de álcool etílico, encontrada apenas nas bases de distribuição das refinarias (WIEDEMANN *et al.*, 2005);
- Gasolina do tipo C – gasolina comum, produzida para ser utilizada em qualquer veículo movido a gasolina ou motor bi-combustível. É obtida a partir da mistura da gasolina do tipo A com álcool etílico anidro combustível (AEAC), sem nenhum tipo de aditivo ou corante (WIEDEMANN *et al.*,

2005). Em substituição à utilização do chumbo tetraetila, a legislação brasileira prevê a adição de 20% a 25% de álcool etílico anidro às gasolinas provenientes das refinarias, com o objetivo de aumentar o número de octanas do combustível (LA ROVERE *et al.*, 2002);

- Gasolina do tipo C aditivada – é uma gasolina obtida pelo acréscimo de um aditivo com efeito “detergente-dispersante” à gasolina C comum, que adquire a propriedade de manter limpo todo o sistema de alimentação de combustível (tanque, bomba, tubulações, bicos injetores e válvulas do motor). Esse tipo de gasolina é especialmente recomendado para carros com injeção eletrônica, podendo ser utilizada em qualquer veículo que não requeira propriedades especiais, como, por exemplo, alto número de octanas (TAKESHITA, 2006);
- Gasolina do tipo C com alto número de octanas – gasolina do tipo C com melhor propriedade anti-detonante e menor teor de enxofre. Pode ser utilizada em qualquer veículo, entretanto, sua especificidade será notada em veículos projetados para trabalhar com altas taxas de compressão (maior que 10) e veículos que necessitem de combustíveis com baixo teor de enxofre (PETROBRAS, 2007);
- Gasolinas especiais – são combustíveis utilizados pelas montadoras, em laboratórios de desenvolvimento e testes de performance. Produzidas de acordo com as necessidades específicas do comprador, são utilizadas ainda em competições esportivas e testes de emissões de poluentes (gasolina-padrão com especificação determinada pela ANP).

Após a abertura do mercado do setor de combustível, surgiu a prática ilícita de adulteração da gasolina, que pode acontecer pela adição de AEAC em porcentagens superiores ao estabelecido pela ANP, pela adição de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) ou de solventes, como solvente de borracha, refinado e aguarrás (ANP, 2007).

A adição de substâncias à composição padrão provoca mudanças nas propriedades físico-químicas do combustível, como curva de destilação, pressão de vapor e taxa de equilíbrio vapor-líquido. Esses fatores têm grande influência no

controle da ignição, aquecimento e aceleração do motor, consumo de combustível e nas emissões dos poluentes de exaustão nocivos ao ser humano (WIEDEMANN *et al.*, 2005).

De acordo com Bornhop e Verga *apud* WIEDEMANN *et al.* (2005), os veículos abastecidos com gasolina adulterada geralmente apresentam problemas como aumento do consumo de combustível, mau funcionamento do motor, dificuldade na partida, apagamento do motor em pequenas paradas ou ainda o problema de “bater os pinos”. A detecção da fraude, porém, é problemática, pois amostras sabidamente adulteradas foram aprovadas, quando analisadas com base na regulamentação da ANP (WIEDEMANN *et al.*, 2005).

No âmbito ambiental, diversos países vêm trabalhando com novas especificações, de modo a reduzir a concentração de enxofre e a utilização de compostos químicos como benzeno, olefinas e aromáticos. Dessa forma, objetiva-se reduzir a emissão de poluentes atmosféricos e otimizar o desempenho energético da gasolina.

Na Tabela 1, são apresentadas as especificações das gasolinas utilizadas em diferentes locais do mundo num quadro comparativo com as especificações da gasolina C comum comercializada no Brasil.

Tabela 1 – Especificação das gasolinas utilizadas em alguns países (% média).

Característica	Unidade	Europa	Califórnia	Japão	Brasil
		EN228 2004	CARB	JIS k2002	ANP 309 27.12.01
Implantação	-	2005	2005	2005	2002
RON, mín.	-	95	...	89/96	...
MON, mín.	-	85	...	...	82
IAD, mín.	-	...	87/89/91+	...	87
Enxofre, máx.	ppm	50 & 10	30	50	1000
Benzeno, máx.	%vol	1	1,1	1	1
Aromáticos, máx.	%vol	35	35	...	45
Olefinas, máx.	%vol	18	...	...	30
Pressão de vapor a 37,8°C	KPa	45 – 100	44 – 50	44 – 78	69 máx.

Fonte: IFCQ, 2005; PALOMBO, 2004; PORTARIA ANP N° 309, 2001.

3.2.1.2 Álcool Etílico Combustível

Durante a crise do petróleo, em 1973, surgiu a opção pelo uso do álcool etílico como combustível, em consequência da necessidade estratégica de reduzir a dependência do Brasil da importação de petróleo. O álcool etílico, também conhecido como etanol, é composto por dois átomos de carbono, seis de hidrogênio e um de oxigênio (C_2H_5OH). Produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar em destilarias, esse produto contém pequeno percentual de água e pode ser utilizado nos motores a álcool, bem como compor qualquer fração da mistura com gasolina nos veículos bi-combustíveis (*Flex - Fuel*) (TAKESHITA, 2006; LA ROVERE *et al.*, 2002).

De acordo com TAKESHITA (2006), o álcool etílico utilizado como combustível pode ser de duas formas:

- álcool etílico anidro combustível (AEAC) – conforme citado anteriormente, esse composto é adicionado à gasolina do tipo A para a formação da gasolina do tipo C, e
- álcool etílico hidratado carburante (AEHC) – indicado para utilização em determinados motores de combustão interna e ignição por centelha.

Parte de uma nova geração de combustíveis renováveis, o álcool etílico apresenta uma série de vantagens para a atmosfera quando comparado aos demais combustíveis (DAUZACKER e PALOMBO, 2003; LA ROVERE, 2002):

- é praticamente isento de olefinas, aromáticos e benzeno;
- em combustão nos motores com excesso de ar, possibilita queima mais completa com menor emissão de CO;
- devido à ausência de enxofre, possibilita combustão com baixíssima formação de partículas, e
- em relação à gasolina, apresenta maior número de octanas e conseqüente maior eficiência.

Contudo, a desvantagem está na sua inflamabilidade, que é menor do que a gasolina, resultando em menores chamas.

Os veículos a álcool emitem significativamente mais aldeídos que os veículos a gasolina. Essa emissão é maior na forma de aldeído acético (acetaldeído) que na de aldeído fórmico (formaldeído) (Matsuno *et al.*, *apud* NEFUSSI *et al.*, 1981). Do ponto de vista toxicológico, esse fato é importante porque o acetaldeído é menos tóxico que o formaldeído, sendo este último suspeito de induzir a formação de tumores malignos (NEFUSSI *et al.*, 1981).

KARMAN (2003) e JACOBSON (2007) reforçam que o uso da mistura álcool-gasolina e do álcool combustível levam ao aumento das emissões de acetaldeído. Além disso, a adição do álcool à gasolina aumenta a volatilidade da gasolina e pode resultar em emissões evaporativas mais elevadas comparando-se ao uso de apenas gasolina, levando ao aumento do ozônio troposférico e dos efeitos à saúde inerentes.

No Brasil, as especificações do AEAC e do AEHC comercializados em todo o território nacional estão dispostas na Resolução ANP N° 36 de 6.12.2005. A maior incidência de não-conformidade desse combustível está ligada à adição de água, embora problemas na produção ou armazenamento possam provocar alteração do pH e da condutividade (ANP, 2007).

3.2.1.3 Diesel

O combustível diesel é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos que contém de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia, sendo sua temperatura de destilação entre 170°C e 360°C. Sua composição e características afetam principalmente as emissões de HC, CO e material particulado (BRAUN *et al.*, 2003; SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995).

A seguir, serão descritas algumas das principais propriedades do combustível diesel. Seus efeitos nas emissões regulamentadas dos motores que o utilizam são apresentados na Tabela 2.

- Teor de enxofre

Estudos têm mostrado que a quantidade de enxofre convertido a sulfato (SO₄)

no motor, e em seguida a material particulado, corresponde de 1% a 2% do total de enxofre presente no combustível, sendo que o restante é lançado na atmosfera como dióxido de enxofre (SO_2) (Cowley *et al. apud* LEE *et al.*, 1998). Na atmosfera, o SO_2 pode reagir com vários oxidantes e formar sulfato particulado, na forma de gotas de H_2SO_4 ou na forma de partículas neutralizadas tais como sulfato de amônio (MARTINS e ANDRADE, 2002). Na Tabela 2, é possível observar que a redução do teor de enxofre não produz efeitos nas emissões de HC, CO e NO_x . Entretanto, reduzindo-se esse teor de 0,30% (3.000 ppm) para 0,05% (500 ppm), reduz-se significativamente a emissão de material particulado, benefício pouco observado quando o teor de enxofre é reduzido novamente a níveis inferiores a 0,05%.

- Número de cetanas

O número de cetanas é uma medida da qualidade do combustível diesel com respeito à auto-ignição, e quanto maior esse número, menor é o tempo entre a injeção e a auto-ignição. Muitos estudos não apresentam respostas ao aumento do número de cetanas no combustível, enquanto outros apresentam melhorias significativas. Essa variabilidade pode ser devido às diferenças dos motores e suas características térmicas, particularmente com respeito aos parâmetros que influenciam a qualidade da combustão, tais como temperatura e pressão de entrada de ar, temperatura do cilindro e taxa de compressão. Com o aumento do número de cetanas, não se verificam reduções na emissão de HC e CO para motores de baixa emissão (motores modernos com controle eletrônico), enquanto que para motores de elevada emissão (motores antigos de controle mecânico), observa-se redução acentuada. A quantidade de NO_x emitida sofre pequena redução e a de material particulado não sofre alterações para qualquer tipo de motor (LEE *et al.*, 1998).

- Teor de compostos aromáticos

O teor de aromáticos está diretamente relacionado com a densidade do combustível: quanto maior a densidade maior será a quantidade de aromáticos. (HPA) (ABRANTES, 2002). Na tabela 2, nota-se que a redução total de compostos aromáticos não influi na emissão de HC, CO e material particulado, sendo responsável por pequena redução na emissão de NO_x .

- Teor de poli-aromáticos

A redução dos poli-aromáticos provoca a redução das emissões de HC e NO_x, mas não tem efeito na emissão de CO. Especialmente nos motores convencionais (mecânicos), a redução dos poli-aromáticos leva a uma redução na emissão de material particulado, poluente liberado em grande quantidade por esses motores. Nos motores modernos (eletrônicos), porém, a redução dos poli-aromáticos causa pequeno ou nenhum efeito na emissão de material particulado (LEE *et al.*, 1998).

- Densidade

Nos motores a diesel, a influência da densidade do combustível nas emissões decorre das complexas interações físicas com o sistema de injeção de combustível (Signer *et al. apud* LEE *et al.*, 1998). A redução da densidade provoca aumento nas emissões de HC e CO, reduz a emissão de partículas dos motores de elevada emissão (convencionais mecânicos) e praticamente não produz efeitos nos motores de baixa emissão (modernos eletrônicos) (LEE *et al.*, 1998).

- T90/T95

Refere-se à temperatura em que determinado volume (90% ou 95%) do combustível é destilado, e permite medir suas características de volatilidade, que exercem forte influência no seu desempenho. A redução da curva de destilação (T90/T95) resulta em pequeno aumento na emissão de HC e CO, pequena redução na emissão de NO_x e não causa efeitos na emissão de material particulado.

- Teor de oxigenados

A adição de compostos oxigenados ao diesel, como os álcoois, atua na melhoria da combustão. LEE *et al.* (1998) salientam que a influência dos oxigenados na emissão apresentada na Tabela 2, deve ser considerada como informação preliminar até que novos estudos sejam concluídos. A partir desse pressuposto, é possível verificar que o aumento do teor de oxigenados resulta em pequeno aumento na emissão de HC nos motores modernos, nenhum efeito na emissão de HC nos motores convencionais, diminuição muito pequena na emissão de CO, nenhum efeito na emissão de NO_x e pequena redução na emissão de material particulado.

Tabela 2 – Influência das propriedades do combustível na emissão dos veículos a diesel.

Modificação no combustível	HC	CO	NO _x	Partículas
Redução do teor de enxofre*	0	0	0	↓↓↓ ^d
Aumento do n° de cetanas	0 ^a /↓↓↓ ^b	0 ^a /↓↓↓ ^b	↓↓	0
Redução total de aromáticos	0	0	↓↓ ^c	0
Redução da densidade	↑↑↑	↑↑	↓↓	0 ^a /↓↓↓ ^b
Redução de poli-aromáticos	↓↓	0	↓↓ ^c	0 ^a /↓↓↓ ^b
Redução T90/T95 ¹	↑	↑	↓	0
Aumento de oxigenados**	?↑↑ ^a /0 ^b ?	?↓?	?0?	? ↓↓?

Notas:

↑↑↑/↓↓↓ = grande efeito, ↑↑/↓↓ = pequeno efeito, ↑/↓ = efeito muito pequeno, 0 = sem efeito.

(a) motor com baixa emissão.

(b) motor com elevada emissão.

(c) Poli-aromáticos: é esperada maior redução do que no caso de mono-aromáticos.

(d) Redução do teor de enxofre de 3000 ppm para 500 ppm apresenta grandes benefícios; redução do teor de enxofre de 500 ppm para teores menores apresenta poucos benefícios.

* Para motores sem sistema de pós-tratamento.

** Influência dos oxigenados considerada até a realização de novos estudos.

¹ Temperatura em que determinado volume (90% ou 95%) do produto é destilado.

Fonte: LEE *et al.*, 1998. Modificado.

No Brasil são produzidos atualmente dois tipos de óleo diesel, caracterizado pelo teor de enxofre – o metropolitano e o interior. O metropolitano possui menor teor de enxofre, 500 ppm e é consumido nas principais regiões metropolitanas do país, com maior densidade populacional, onde há necessidade de redução no material particulado emitido. Nas demais cidades são utilizados o óleo diesel interior, com teor de enxofre de 2000 ppm (PETROBRAS, 2007).

Na Tabela 3 apresenta-se a evolução do teor de enxofre na composição do óleo diesel.

Tabela 3 – Evolução do teor de enxofre na composição do óleo diesel no Brasil

Diesel	1980	1994	1998	2002	2006
Metropolitano (ppm)	13.000	5.000	2.000	2.000	500
Interior (ppm)		10.000	5.000	3.500	2.000

Quanto à adulteração, a principal não-conformidade encontrada no óleo diesel deve-se a adição de óleos mais pesados, como o óleo combustível e o óleo lubrificante (ANP, 2007).

A Resolução ANP Nº 15 de 17.07.2006 estabelece as especificações de óleo diesel para comercialização em todo o território nacional.

Na Tabela 4 apresenta-se a especificação de algumas características dos óleos diesel utilizados em diferentes locais selecionados para comparação.

Tabela 4 – Exemplos de especificações do combustível diesel.

Característica	Unidade	Europa	Califórnia	Japão	Brasil	
		EN590 2004	CARB	JIS k2002	ANP 15 17.07.2006 Metrop.	Interior
Implantação	-	2005	1993/2006	2005	2006	
Número de cetanas, mín.	-	51	...	45	42	42
Teor enxofre, máx.	ppm	50 & 10	500/15	50	500	2000
Destilação*, máx.	°C	360 (T95)	282-321 (T90)	360 (T90)	360 (T85)	370 (T85)
Ponto fulgor, mín.	°C	55	...	50	38	38
Lubricidade, máx.	Micron	460	520	...	460	...

Fonte: IFQC, 2005; PALOMBO, 2004; RESOLUÇÃO ANP Nº 15, 2006.

De acordo com PALOMBO (2004), prevê-se que até o ano de 2009 os teores de enxofre do óleo diesel comercializado no Brasil sejam reduzidos de 500 ppm para 50 ppm no óleo diesel metropolitano, e de 2000 ppm para 500 ppm no óleo diesel interior, para atender às necessidades dos veículos produzidos com as mais avançadas tecnologias e o uso de conversores catalíticos.

3.3 CONTROLE DA POLUIÇÃO CAUSADA POR VEÍCULOS AUTOMOTORES

Conforme citado, a emissão veicular apresenta um elevado grau de nocividade ao ser humano e ao meio ambiente. Devido ao rápido aumento da

motorização individual, alguns poluentes emitidos em excesso constantemente comprometem a qualidade do ar, colocando em risco a saúde da população.

De acordo com CETESB (2007), na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) são lançados dos seguintes poluentes: 1,48 milhão de t/ano de CO, 358,1 mil t/ano de HC, 331 mil t/ano de NO_x, 29 mil t/ano de MP e 9,1 mil t/ano de SO_x. Desses totais, os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 97% de HC, 96% de NO_x, 40% de material particulado e 35% de SO_x.

Visando a minimização dos problemas causados por meio da redução das concentrações de poluentes, em 1985 o Governo do Estado de São Paulo submeteu à apreciação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) uma proposta para a criação de um programa de controle de emissões veiculares para veículos novos. Criou-se então o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), instituído pela Resolução CONAMA N° 18/86 e reforçado posteriormente em 1993 com a promulgação da Lei N° 8.723. O programa, de âmbito nacional, tem como meta a redução dos níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando ao atendimento dos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos, por meio do estabelecimento de limites de emissão veicular, e determina que os veículos atendam aos limites pré-estabelecidos em ensaios padronizados, para somente então serem aprovados para comercialização no Brasil (IBAMA, 1998).

3.3.1 Redução dos Poluentes Emitidos por Veículos do Ciclo Otto

Mundialmente, com a finalidade de diminuir a emissão veicular e o impacto ao meio ambiente, a indústria automobilística direcionou suas pesquisas para a redução dos produtos indesejáveis da combustão incompleta. Uma das formas encontradas para maximizar a eficiência na queima do combustível foi a pós-combustão catalítica. Para isso, surgiram os conversores catalíticos para veículos do ciclo Otto, equipamentos de pequeno porte, alta eficiência, e baixo consumo de energia. Seu uso, além de propiciar a redução na quantidade de poluentes, não interfere na funcionalidade veicular (RANGEL e CARVALHO, 2003).

A aplicação do conversor catalítico foi iniciada no ano de 1975, nos Estados Unidos, em 1986, na Europa e somente por volta de 1990 no Brasil. No início, os conversores catalíticos eram do tipo *pellet*, pequenas esferas recobertas de material catalítico, contendo platina (Pt) e paládio (Pd), com cerca de 0,05% de metais totais. Acomodadas em um compartimento pelo qual os poluentes de escape passavam, as esferas promoviam a oxidação de HC e CO (RAVINDRA *et al.*, 2004).

Por volta de 1979 surgiu uma nova tecnologia denominada conversor catalítico de três vias (*three-way catalyst* - TWC), constituído pelos metais nobres Pt, Pd e ródio (Rh). A Pt e o Pd oxidavam os HC e CO produzindo CO₂, enquanto, simultaneamente, o Rh produzia a redução do NO_x a N₂. Em 1986, diante das novas necessidades surgiu uma segunda geração de TWC, mais adequada para trabalhar em altas temperaturas e constituída somente pelos metais Pt e Rh (RANGEL e CARVALHO, 2003; RAVINDRA *et al.*, 2004).

Finalmente, em meados dos anos 1990, passa a ser utilizado o conversor catalítico rico em Pd, devido ao custo inferior desse metal quando comparado à Pt. Esse dispositivo tem sido usado nos Estados Unidos e na Europa para atender a legislação ambiental (ARTELT *et al.*, 1999b; RAUCH *et al.*, 2005).

Os modernos catalisadores de três vias podem reduzir a emissão de HC, CO e NO_x em mais de 90% (LA ROVERE *et al.*, 2002; MARICQ *et al.*, 2002), se o motor operar com λ igual a 1, conforme apresentado na Figura 6.

Os catalisadores de três vias consistem basicamente de um invólucro metálico, um substrato e uma camada catalítica ativa. O substrato é um corpo cerâmico monolítico de silicato de magnésio e alumínio (2MgO.2Al₃O.5SiO₃), com a forma de uma colméia perfurada por milhares de pequenos canais por onde flui o gás de escape. A colméia é revestida com um ativador, que consiste numa camada de alumínio altamente porosa denominada *washcoat* composta por aproximadamente 90% de Al₂O₃ e uma pequena parcela de óxidos metálicos e alcalinos (MORAWSKA e ZHANG, 2002; RANGEL e CARVALHO, 2003). O *washcoat* melhora o desempenho do equipamento agindo como promotor da reação catalítica e estabilizador para retardar a deterioração e o envelhecimento do conversor.

Figura 6 – Faixa de controle da sonda lambda e redução da concentração de poluentes na exaustão.

Fonte: SCHÄFER E BASSHUYSEN, 1995.

A camada catalítica ativa é formada pela impregnação dos metais nobres Pt, Pd e Rh sobre a superfície do *washcoat* nas formas de ácido hexacloroplatinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de paládio (PdCl_2) e cloreto de ródio (RhCl_3), respectivamente (RAVINDRA *et al.*, 2004).

Atualmente, há uma ampla variedade de possíveis combinações de metais nobres na composição de um catalisador, que são utilizadas de acordo com o resultado esperado, como por exemplo, Pt, Pt/Rh, Pd/Rh, Pt/Pd ou Pt/Pd/Rh. Embora a Pt seja a base para um catalisador eficiente, trata-se de um produto mais caro e mais sensível ao envenenamento (perda da atividade catalítica) do que o Pd. Por essa razão, no futuro, os conversores catalíticos à base de Pd deverão ser mais utilizados (RAVINDRA *et al.*, 2004).

De acordo com RAVINDRA *et al.* (2004), os conversores catalíticos têm, em geral, uma vida útil entre 80.000 e 160.000 km, que pode ser reduzida por uma série de fatores, como envenenamento - contaminações por chumbo (Pb), zinco (Zn),

enxofre (S) e fósforo (P); abastecimento com combustível adulterado ou inadequado; e utilização sem que seja atingida a temperatura ideal de trabalho (aproximadamente 400°C). A principal falha do catalisador atribui-se ao entupimento total ou parcial pela presença de carbono, e à existência de fraturas internas.

No Brasil, os veículos do ciclo Otto foram considerados prioridade pelo PROCONVE devido à sua quantidade, intensa utilização e comprovada liberação de poluentes nocivos ao ser humano (CETESB, 2006).

A adoção de conversores catalíticos e de tecnologias inerentes à sua utilização propiciou ao setor automotivo capacitação para adequar-se aos limites de emissão mais restritivos e equiparar-se aos países desenvolvidos (IBAMA 1998), levando a uma redução em torno de 99% para o CO, 95% para o HC, 94% para o NO_x e 92% para os aldeídos, na emissão de poluentes nos veículos leves novos de 2005, em comparação aos valores do início do PROCONVE, em 1986 (CETESB, 2007).

De forma paralela ao uso do conversor catalítico, o controle da emissão de NO_x individualmente pode ser obtido com o sistema de recirculação dos gases de escape (EGR - *Exhaust Gas Recirculation*), onde uma válvula faz com que parte dos gases de exaustão seja reenviada ao sistema de admissão do motor para atuar como um gás inerte, provocar a diminuição na temperatura de combustão e, conseqüentemente, a diminuição da emissão desse poluente. (MILHOR, 2002; SAWYER *et al.*, 2000; SCHÄFER e BASSHUYSEN, 1995).

As figuras a seguir apresentam, respectivamente, as evoluções históricas obtidas com o controle das emissões de CO, NO_x, HC, aldeídos (CHO) e emissões evaporativas, para veículos leves e novos, movidos a gasolina e a álcool combustível. Nota-se que desde o início da década de 1980, passou a ser utilizada a gasolina do tipo C, que caracteriza a gasolina com cerca de 20% a 25% de álcool etílico anidro. Adicionalmente, as figuras permitem comparar os limites de emissão brasileiros com os americanos, para cada poluente acima citado.

Na Figura 7, verifica-se que um veículo a gasolina fabricado no início da década de 1980, emitia em média 54 gramas de CO por quilômetro rodado. Com a utilização da mistura álcool-gasolina (gasolina C), no período de 1980 a 1983,

ocorreu uma redução de aproximadamente 40% na emissão de CO dos veículos a gasolina. Nesse período, foram lançados os veículos movidos a álcool, que emitiam em média 18 g/km. Com a tecnologia utilizada atualmente, as emissões de CO são da ordem de 0,33 g/km e 0,67 g/km nos veículos a gasolina e a álcool respectivamente, representando uma redução de 99% e 96% em relação às emissões no ano de 1985, antes da atuação do PROCONVE.

É possível observar que o limite de emissão estabelecido no início do PROCONVE era 24 g/km, sendo reduzido para 12 g/km entre 1992 e 1993, e 2 g/km em 1997. O valor de 2,0 g/km já era adotado nos Estados Unidos desde 1983.

Figura 7 – Emissão média de CO para veículos movidos a gasolina C e álcool.

Fonte: Dados Brutos. CETESB, 2007.

A Figura 8 apresenta a redução dos fatores médios de emissão de NO_x . Veículos ano 2006 emitem uma média de 0,08 g/km, representando uma redução na emissão de 95% em comparação com 1,6 g/km, valor médio emitido vinte anos antes. No caso dos veículos a álcool, o valor em 2006 é de 0,05 g/km, contra uma emissão inicial de 1,2 g/km, resultando numa redução de 96%.

O limite de emissão estabelecido no início do PROCONVE era de 2,0 g/km, passando para 1,4 g/km entre 1992 e 1993 e para 0,6 g/km em 1997. Nos Estados

Unidos, por volta de 1993, o valor adotado foi reduzido de 0,62 g/km para 0,25 g/km.

Figura 8 – Emissão média de NO_x para veículos movidos a gasolina C e álcool.

Fonte: Dados Brutos. CETESB, 2007.

De acordo com a Figura 9, um veículo a gasolina fabricado na década de 1980 emitia em média 4,7 gramas de HC por quilômetro rodado. Novamente devido à adição de álcool à composição da gasolina, no período de 1980 a 1983, ocorreu uma redução de 4,7 g/km para 3,0 g/km. Quanto aos veículos a álcool, nota-se que em 1983, a emissão média de HC era de 1,6 g/km. Atualmente, para veículos a gasolina e a álcool, essas emissões equivalem a 0,08 g/km e 0,12 g/km respectivamente, o que representa reduções de 96% e 93% em relação aos valores emitidos em 1985.

Atualmente, o limite de emissão adotado no Brasil é de 0,16 g/km, que corresponde ao padrão estabelecido nos Estados Unidos desde meados da década de 1990.

Figura 9 – Emissão média de HC para veículos movidos a gasolina C e álcool.

Fonte: Dados Brutos. CETESB, 2007.

A Figura 10 refere-se às emissões de aldeídos (CHO). Nos anos de 1984 e 1985, o fator médio de emissão desse poluente pelos veículos movidos a gasolina era de 0,05 g/km, enquanto, no mesmo período, os veículos a álcool emitiam aproximadamente 0,18 g/km. Desde então, esses valores vêm sendo reduzidos, chegando, no ano de 2006, a 0,002 g/km para os veículos a gasolina, e a 0,014 g/km para os veículos a álcool.

O limite de emissão de CHO adotado no Brasil foi reduzido, no ano de 1997, de 0,15 g/km para 0,03 g/km. Nos Estados Unidos, em 1990, esse limite já equivalia a 0,015 g/km, metade do valor atual brasileiro.

Figura 10 – Emissão média de CHO para veículos movidos a gasolina C e álcool.

Fonte: Dados Brutos. CETESB, 2007.

Na Figura 11, destaca-se a grande redução nas emissões evaporativas entre os anos de 1989 e 1990. A emissão média dos veículos movidos a gasolina foi reduzida de 23 g/teste para 2,7 g/teste, em paralelo a uma redução nos veículos a álcool de 10 g/teste para 1,8 g/teste. Nota-se que para o acompanhamento da redução das emissões evaporativas foi observada a quantidade desse poluente emitida por teste, e não mais por quilômetro rodado. Essa mudança faz-se necessária uma vez que a medição de emissões evaporativas ocorre com o veículo parado.

Em 2006, o fator médio de emissão dos veículos a gasolina era de 0,46 g/teste, representando uma redução de 98% em relação ao valor adotado antes da atuação do PROCONVE, que era de 23 g/teste. Ressalta-se que na bibliografia consultada, não estão disponíveis os valores das emissões evaporativas dos veículos movidos a álcool fabricados a partir de 2002.

O limite de emissão evaporativa adotado no Brasil mantém-se em 6 g/teste desde 1990, comparado a um padrão americano de 2 g/teste.

Figura 11 – Média das emissões evaporativas para veículos movidos a gasolina C e álcool.

Fonte: Dados Brutos. CETESB, 2007.

Na Tabela 17 do Apêndice A, é apresentada uma comparação detalhada das melhorias obtidas anualmente com o PROCONVE em relação às emissões dos veículos ano-modelo 1985, que representam uma situação sem controle de emissão.

3.3.2 Redução dos Poluentes Emitidos por Veículos do Ciclo Diesel

Nos motores do ciclo Diesel, devido às peculiaridades do princípio de funcionamento citadas anteriormente, a auto-ignição é responsável pela combustão de uma mistura interna com excesso de ar. Nessas condições, as emissões que se destacam são de NO_x e material particulado (ASSUNÇÃO, 2004). Com o objetivo de reduzir essas emissões, alguns fabricantes desenvolveram sistemas para aperfeiçoar o processo de combustão, como o uso da injeção eletrônica, o controle do tempo de permanência da mistura na câmara de combustão e a recirculação dos gases de exaustão (SUMMERS *et al.*, 1996).

Para reduzir a emissão de material particulado, alguns aditivos organometálicos, tais como cério (Ce), cobre (Cu), e ferro (Fe) são adicionados ao diesel. Assim, durante a combustão são geradas micropartículas de metal ou óxidos metálicos resultantes da queima do aditivo. Na câmara de combustão, essas

micropartículas atuam como catalisadores favorecendo a oxidação do material particulado, o que leva à formação de partículas de dimensões menores e, conseqüentemente, à diminuição da emissão de fumaça preta nos veículos diesel (Lemaire *et al. apud* BRAUN *et al.*, 2003).

Os aditivos organometálicos são capazes de reduzir, em média, 34% da emissão de material particulado visível, independentemente das condições de trabalho do motor. Entretanto, o uso desses aditivos apresenta como desvantagem a emissão para a atmosfera de micropartículas de óxidos metálicos que permanecem agregadas às partículas remanescentes da combustão (Baldwin *apud* BRAUN *et al.*, 2003).

Além da medida apontada acima, em alguns países, houve a preocupação da instalação de dispositivos de tratamento pós-combustão também nos motores diesel. O primeiro dispositivo desenvolvido foi o coletor de material particulado (*trap*), cujo objetivo consistia em reter as partículas sólidas geradas no processo de combustão. O inconveniente desse dispositivo era que, periodicamente, precisava ser retirado do veículo para ser regenerado em fornos elétricos (Neeft *et al. apud* BRAUN *et al.*, 2003).

Atualmente, a filtração do material particulado não é um problema, pois, na maioria dos países, está disponível uma grande variedade de equipamentos, baseados em substratos cerâmicos ou metálicos. Os filtros são constituídos de pequenos canais paralelos, cujas terminações se alternam, sendo uma fechada e outra aberta e, assim, sucessivamente. Os poluentes, na sua passagem forçada através dos poros das paredes dos canais com terminação fechada, saem pelos canais com a terminação aberta, conforme Figura 12, possibilitando a retenção de 70 a 95% da massa total do material particulado produzido (SEDLACEK *et al.*, 2000; TWIGG, 2006).

Figura 12 – Representação esquemática do fluxo através da parede do filtro cerâmico.

Fonte: TWIGG, 2006.

A regeneração do filtro e oxidação das partículas pode ser ativa, com adição de energia oriunda de aquecedor elétrico ou da queima de combustível na entrada do filtro, e passiva, por meio de aditivos para o combustível que reduzem a temperatura de oxidação da fuligem. Pode-se ainda utilizar-se a oxidação das partículas com dióxido de nitrogênio (NO_2), onde uma cobertura catalítica à base de Pt é colocada sobre o filtro, promovendo a formação de NO_x e a oxidação contínua das partículas. Entretanto, para que esse sistema seja eficiente, faz-se necessária a utilização de combustível com teor de enxofre entre 10 e 50 ppm, a fim de garantir a conversão do óxido de nitrogênio (NO) em NO_2 sem que haja a formação de sulfatos (SO_4) (SEDLACEK *et al.*, 2000).

Os países desenvolvidos adotaram o conversor catalítico à base de CeO_2 e Pt, capaz de diminuir o nível de emissão de CO, HC e particulados. O problema dessa tecnologia está na baixa eficiência para oxidar a fração insolúvel do material particulado que corresponde a 35% do total, persistindo assim os elevados níveis de emissão (SUMMERS *et al.*, 1996). Outro limitador é o teor de enxofre no combustível, que pode envenenar o conversor. O SO_2 formado pela oxidação do S apresenta maior afinidade com os metais nobre presentes no catalisador do que as demais substâncias do gás de escape, competindo com elas e ocupando a superfície de adsorção, o que limita a oxidação dos poluentes (SEDLACEK *et al.*, 2000).

No Brasil houve pouco avanço com o PROCONVE no tocante à redução de emissões dos veículos pesados a diesel. As reduções obtidas ocorreram principalmente por meio de melhorias no processo de combustão já bastante desenvolvidas e exploradas em outros países (LA ROVERE *et al.*, 2002).

O controle das emissões de poluentes dos motores dos veículos pesados no Brasil iniciou-se em 1994, com a adoção do nível europeu de emissão denominado de ‘Euro 0’. Esses limites foram implantados com uma defasagem de 2 a 4 anos em relação às respectivas fases de referência européia (CETESB, 2006).

Na Tabela 5 apresenta-se a evolução dos limites de emissão para os motores de veículos pesados do ciclo Diesel, determinados em (g/kWh).

Tabela 5 – Fatores de emissão de motores pesados do ciclo Diesel¹.

Fase PROCONVE	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NO_x (g/kWh)	MP (g/kWh)
I⁽²⁾	---	---	---	---
II	1,86	0,68	10,70	0,660
III	1,62	0,54	6,55	0,318
IV	0,85	0,29	6,16	0,120
V	0,85	0,15	4,66	0,082

Fonte: CETESB, 2006.

Notas:

1 – Valores médios obtidos da homologação e da produção segundo as Resoluções CONAMA n° 08/93 e 315/02. Em vigor estão as fases IV e V, embora todos os motores homologados neste ano atendam a Fase V, cujos dados são posição de 31/12/2005.

2 – Na fase I, nenhum destes parâmetros era controlado, apenas a emissão de fumaça em regime de carga.

3.3.3 Redução da Emissão de Poluentes dos Veículos em Uso no Brasil

Apesar de ter sido obtida uma melhoria ambiental significativa com o estabelecimento de limites para a emissão de poluentes dos veículos novos, é de fundamental importância que esses veículos sejam mantidos conforme as especificações do fabricante com as quais foram aprovados.

Com o objetivo de controlar as emissões provenientes da frota em uso, foi prevista pelo PROCONVE e regulamentada pela Resolução CONAMA Nº 07/93 a criação do programa de inspeção e manutenção dos veículos em uso nos grandes centros urbanos.

Entretanto, até a elaboração deste estudo tais programas não foram implantados e a emissão proveniente da frota em uso no Brasil permanece uma incógnita.

3.4 METAIS NA EXAUSTÃO DOS VEÍCULOS AUTOMOTORES

Os traços de metais presentes no material particulado atmosférico estão diretamente relacionados a efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, todavia, atualmente existem poucas informações disponíveis no Brasil sobre a emissão desses metais na exaustão dos veículos.

A fim de especificar a origem desses poluentes nos veículos, nos itens a seguir serão descritas suas principais fontes.

3.4.1 Metais nos Motores de Combustão Interna

Os poluentes gerados nos motores de combustão interna emitem partículas que podem estar associadas a pequenas frações de elementos metálicos. Esses elementos são encontrados principalmente devido ao fato de estarem presentes nos combustíveis, óleos lubrificantes e materiais dos quais são fabricados os componentes do motor.

- Combustíveis

O petróleo bruto, devido ao seu processo de formação, pode conter elementos metálicos que permanecem em seus subprodutos, como na gasolina e no diesel.

WANG *et al.* (2003) concluíram após análise das emissões de metais dos veículos diesel, que os teores de metais presentes na exaustão dos motores devem-se principalmente à composição do combustível utilizado. A partir de ensaios

realizados, mostraram que os elementos alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), manganês (Mg) e silício (Si) representam cerca de 80% do metal existente no combustível diesel, sendo que a porcentagem restante distribui-se entre teores de prata (Ag), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), estrôncio (Sr), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn). Ressalta-se a presença muito maior dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre (Al, Ca, Fe, Mg e Si) quando comparados aos demais.

Da mesma forma, a gasolina possui traços de vários elementos como Mn, Cr, Zn, Cu, Fe, Mg e Pb, conforme citado anteriormente por GUIGUER (1996).

No caso do álcool etílico combustível, a presença de metais como Zn, Cu, Pb e Cd originam-se na produção, armazenamento e transporte, constituindo uma contaminação inorgânica (OLIVEIRA et al, 2002; BERGAMINI *et al.*, 2006). Segundo OLIVEIRA (2002), o Brasil não possui trabalhos relacionados à determinação direta de metais em álcool combustível, mas dentre os metais pesados, o zinco certamente constitui um forte contaminante em matrizes alcoólicas, visto ser empregado nos processos bioquímicos de produção do etanol.

Além de estarem presentes em sua composição, alguns elementos traços são adicionados aos combustíveis para se obter características especiais, como a utilização do Ba sob a forma de BaSO₄ utilizado no combustível diesel para diminuir a geração de fumaça (CADLE *et al.*, 1997).

- Óleos lubrificantes

A presença de metais no óleo do motor deve-se aos mesmos fatores aos quais são atribuídos no combustível, que são a composição natural do produto devido sua origem e a utilização de aditivos.

De acordo com CADLE *et al.* (1997), elementos como o Zn e o P, por exemplo, são adicionados ao óleo do motor sob a forma de tiofosfato de zinco como componentes anti-desgaste e anti-oxidação; Ca e Mg são componentes do aditivo detergente; e o Cu é adicionado como anti-oxidante, podendo estar presente também devido ao desgaste dos rolamentos ou de outros componentes do motor.

Elementos como S, Pb, Fe, Al, Si, Cl e Br também podem ser encontrados no óleo do motor devido à presença de outros aditivos (CADLE *et al.*, 1997) ou à contaminação por desgaste, conforme será descrito abaixo.

- Peças do motor

As peças constituintes dos motores de combustão interna podem contribuir com a emissão devido ao desprendimento de pequenas partículas metálicas, provavelmente por desgaste abrasivo. De acordo com TOMANIK (2000), nos motores de combustão interna do ciclo Diesel, o primeiro anel do cilindro geralmente recebe um revestimento anti-desgaste composto por uma liga à base de Mo, Ni e Cr; o pistão é de liga de Al; e a parede do cilindro, por sua vez, é quase sempre de ferro fundido cinzento, com a composição em peso conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Composição do material do cilindro (% em peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
3,65	1,93	0,77	0,03	0,176	0,139	0,058	0,549	0,044

Fonte: TOMANIK, 2000.

3.4.2 Metais no Conversor Catalítico Automotivo

Como visto, visando a redução de poluentes, novas tecnologias foram incorporadas nos veículos automotores, por exemplo, o uso de conversores catalíticos. Esse uso, embora tenha reduzido os níveis de emissão de determinados poluentes, introduziu no ar atmosférico urbano novos tipos de partículas metálicas, tais como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh).

Além da potencial emissão de metais em função do uso de óleo combustível, óleo lubrificante, aditivos e do atrito interno nos motores de combustão, citados nos itens anteriores, há de se considerar a emissão de elementos do grupo platina (*platinum group elements* - PGE) oriundos dos conversores catalíticos automotivos, como platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru), irídio (Ir) e ósmio (Os). Na passagem dos poluentes pelo substrato do conversor, a superfície do *washcoat* é

exigida química e fisicamente pelas rápidas mudanças das condições de oxidação, altas temperaturas e abrasão mecânica, resultando em elevada emissão de partículas de PGE para o ambiente (ARTELT *et al.*, 1999b).

Além de serem dependentes das características do conversor catalítico, as taxas de emissão de PGE são afetadas ainda pela velocidade e condições do veículo, qualidade do combustível e funcionamento do motor (RAUCH *et al.*, 2005).

ARTELT *et al.* (1999b) analisaram as emissões de partículas de Pt nos conversor catalítico de três vias (*three-way catalyst* - TWC) e obtiveram concentrações de 12 a 90 ng.km⁻¹ para conversor catalítico novo e de 9 a 26 ng.km⁻¹ para catalisador envelhecido. Realizado em um veículo com motor de tamanho médio (1,8 L) e movido a gasolina, o ensaio mostrou uma tendência de decréscimo da emissão de Pt com o envelhecimento do conversor catalítico e um crescimento dessa emissão com o aumento da velocidade (ARTELT *et al.*, 1999b; WANG *et al.*, 2003; ZEREINI *et al.*, 2001). Motores menores (1,4 L) emitem em média de 2 a 4 vezes menos Pt do que os motores de 1,8 L (ARTELT *et al.*, 1999b).

Na Tabela 7 estão representados os valores de elementos do grupo platina obtidos na avaliação direta dos poluentes de exaustão em laboratório. Em condições reais de condução, porém, a emissão pode ser superior às determinadas em experimento padronizado.

Tabela 7 – Determinação direta de elementos do grupo platina (PGE) na exaustão dos veículos automotores.

Catalisador	Condição de operação	Taxa de emissão de PGE	Referência
Tipo Pellet (duas vias)	48 km.h ⁻¹ 96 km.h ⁻¹	Pt: 1,2 µg.km ⁻¹ Pt: 1,9 µg.km ⁻¹	Hill e Mayer, 1977
Três vias	Marcha lenta	Pt: 67 ng.m ⁻³	Rosner e Hertel, 1986
Três vias	60 km.h ⁻¹ 100 km.h ⁻¹ 140 km.h ⁻¹ Ciclo US-75	Pt: 3,3 ± 1,6 ng.m ⁻³ Pt: 11,9 ± 5,8 ng.m ⁻³ Pt: 39,0 ± 16,6 ng.m ⁻³ Pt: 6,4 ± 6,3 ng.m ⁻³	König et al., 1992
Três vias (Pt-Rh)	140 km.h ⁻¹	Pt: 120 ng.m ⁻³ Rh: 20 ng.m ⁻³ Pd: 0,3 ng.m ⁻³ Ir: 0,02 ng.m ⁻³	Lüdke et al., 1996
Três vias	Motor: 1,8 L, 66kW Conversor novo: 80 km.h ⁻¹ 130 km.h ⁻¹ Conversor rodado: 80 km.h ⁻¹ 130 km.h ⁻¹	Pt: 7-124 ng.km ⁻¹ Pt: 12 ng.km ⁻¹ Pt: 90 ng.km ⁻¹ Pt: 9 ng.km ⁻¹ Pt: 18 ng.km ⁻¹	Artelt et al., 1999a
Três vias (novo) Gasolina		Pt: 100 ng.km ⁻¹ Pd: 250 ng.km ⁻¹ Rh: 050 ng.km ⁻¹ Pt: 400-800 ng.km ⁻¹	Palacios et al., 2000b
Diesel Três vias (30.000 km) Gasolina		Pt: 6-8 ng.km ⁻¹ Pd: 12-16 ng.km ⁻¹ Rh: 3-12 ng.km ⁻¹ Pt: 108-150 ng.km ⁻¹	
Diesel			
Catalisador Pt/Pd/Rh, Pd/Rh (18 000 km)	80 km.h ⁻¹ Velocidade constante Ciclo de condução	Pt: 6,3-7,5 ng.km ⁻¹ Pd: 1,2-1,9 ng.km ⁻¹ Rh: 0,6-1,2 ng.km ⁻¹ Pt: 11-58 ng.km ⁻¹ Pd: 2-24 ng.km ⁻¹ Rh: 1,5-7 ng.km ⁻¹	Moldovan et al., 1999
Catalisador Pt/Pd/Rh, Pd/Rh (novo) Gasolina		Pt: 27-313 ng.km ⁻¹ Pd: 6-108 ng.km ⁻¹ Rh: 8-60 ng.km ⁻¹ Pt: 47-170 ng.km ⁻¹	
Diesel			
Três vias (Pd-Rh) Gasolina Diesel		Pd: 2,59-9,38 µg km ⁻¹ Pd: 11,25 µg km ⁻¹	García et al., 2001
Três vias Gasolina		Pt: 10,2 ng.km ⁻¹ Pd: 14,2 ng.km ⁻¹ Rh: 2,6 ng.km ⁻¹ Pt: 223 ng.km ⁻¹ Pd: 75,8 ng.km ⁻¹ Rh: 33,7 ng.km ⁻¹	Rauch et al., 2002
Diesel			

Fonte: RAVINDRA *et al.*, 2004.

A Tabela 8 apresenta a emissão de PGE, particulado total e fração solúvel, dos poluentes emitidos por veículos movidos a gasolina e diesel, utilizando diferentes conversores catalíticos. MOLDOVAN *et al.* (2002) afirma que em seus estudos, o metal sob a forma solúvel representa menos de 10% da quantidade total liberada pelo catalisador, sendo esta a forma de maior relevância toxicológica.

Tabela 8 – Elementos do grupo platina coletados na exaustão de veículos movidos a gasolina e a diesel.

Situação do Conversor	PGE (ng.km ⁻¹)	Gasolina (Catalisador Pt/Pd/Rh)			Diesel (Catalisador Pt)		
		Platina	Paládio	Ródio	Platina	Paládio	Ródio
0 (km)	Partículas totais	33,2 – 313,4	22,0 – 108,0	10,3 – 253,0	30,8 – 406,6	4,2 – 84,4	6,6 – 75,4
	Solúvel	ND – 5,7	2,0 – 14,1	0,3 – 5,0	ND – 7,1	1,1 – 8,4	0,7 – 5,9
30.000 a 80.000 (km)	Partículas totais	2,0 – 22,1	1,4 – 19,0	0,6 – 11,1	22,5 – 525,1	4,0 – 110,4	1,2 – 114,5
	Solúvel	ND – 1,8	ND – 44,2	ND – 15,9	0,3 – 53,6	ND – 54,9	0,1 – 75,8

ND: não detectado.

Fonte: Dados brutos. MOLDOVAN *et al.*, 2002.

Estudos recentes na Alemanha mostraram que a concentração de Pt total no ar variou de 0,02 para 5,1 pg m⁻³, de 1991 a 1992, nas áreas urbanas e ao longo de rodovias chegou a 30 pg m⁻³, com esse elemento presente principalmente nas partículas de menor tamanho (0,5 - 8 µm). A proporção de Pt solúvel transportada pelo ar variou de 30% para 43%, e a quantidade de Pt total na poeira em túnel variou de 2,5% para 6,9% (ALT *et al.*, 1993). Na Tabela 9 estão apresentadas as quantidades de PGE encontradas nas amostras de ar em algumas partes do mundo.

Tabela 9 – Teor de elementos do grupo platina (PGE) nas amostras de ar.

Cidade/país	Outras especificações	Concentração de PGE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Referência
Califórnia, USA	–	Pt: < 0,05	Johnson et al., 1975
Califórnia	–	Pd: < 0,06	Johnson et al., 1976
Belgium, Italy	–	Pd: < 0,7	Schutyser et al., 1977
Tsukuba, Japan	–	Pt: 0,014 – 0,184 $\mu\text{g g}^{-1}$	Mukai et al., 1990
Dortmund, Alemanha	Áreas urbanas (1991–1992)	Pt: 0,02 – 5,1	Alt et al., 1993
Califórnia	Auto-estrada	Pt: 30	
Caesarea, Israel	PM ₁₀	Pd: 1	Lu et al., 1994
BrucklyMur, Áustria	PM _{2,5} (1993)	Pd: 3,3	Gertler, 1994
	Poeira do túnel Tanzenberg	Pt: 13,0 ± 3,8	Wegscheider e Zischka, 1993
Munique, Alemanha	Ônibus, rodovia (1993 – 1994)	Pt: 0 – 43,1 (média: 7,3)	Schierl e Fruhmman, 1996
Graz, Áustria	Poeira de túnel	Pt: 11,0 ± 3,8	
Chicago, USA	(1990)	Pd: 12 700 (média)	Scheff et al. 1997
Chernivtsi, Ucrânia	(1990)	Pd: 56 600 (média)	
Stuttgart, Alemanha	Área urbana (1997)	Pt: 68 ng g ⁻¹	Helmers e Mergel, 1998
Stuttgart, Alemanha	Área urbana (1997)	Rh: 8 ng g ⁻¹	
Checa Republica	Observações em diferentes locais	Pt: 9 – 62 Pd: 30 – 280	Vlasánkova et al., 1999
Itália		Pt: 6,4 – 38,8	Caroli et al., 2000
Alemanha	Nível de <i>background</i>	Pt: < 2	Rosner e Merget, 2000
Alemanha	–	Pd: 9 – 106	
Munique, Alemanha	–	Pt: 4,42 – 42,4 (média: 13,6)	Dietl et al., 2000
Berlin	Ambiente urbano (1997)	Pd: 0,2 – 14,6	Tilch et al., 2000
Munique	Ônibus, rodovia (1993 – 1994)	Pt: 7,3 (média)	Schierl, 2000
Munique	Ônibus, rodovia (1995 – 1996)	Pt: 21,5 (média)	
Roma	Locais urbanos (tráfego pesado)	Pd: 21,2 – 85,7 Pt: 7,8 – 38,8 Rh: 2,2 – 5,8	Petrucci et al., 2000
Copenhague, Dinamarca	Tráfego pesado (1993)	Pt: 13	Probst et al., 2001
Copenhague	Tráfego pesado (1995 – 1997)	Pt: 250 – 2740	
Madri, Espanha		Pt: < 0,1 – 57,1 (média: 12,8) Rh: < 0,2 – 12,2 (média: 3,3)	Gómez et al., 2001
Madri			
Alemanha	1988	Pt: 91,5	Zereini et al., 2001 ^a
	1988	Pt: 464	
	1998	Rh: 7,5	
	1998	Rh: 31,5	
Gotemburgo, Suécia	PM ₁₀ (área urbana)	Pt: 0,9 – 19 Rh: 0,3 – 4 Pd: 0,1 – 10	Rauch et al., 2001
Madrid, Espanha	M-30 auto-estrada (PM ₁₀)	Pt: 15 – 19 Rh: 9,1 – 27 Pd: 5,1 – 32	Gómez et al., 2003
Viena, Áustria	Média semanal (PM ₁₀)	Pt: 4,3 Rh: 0,4 Pd: 2,6	Kanitsar et al., 2003
	Média semanal (para partícula tamanho < 30 μm)	Pt: 38,1 Rh: 6,6 Pd: 14,4	

Fonte: RAVINDRA *et al.*, 2004. Modificado.

Uma forma usual de estimar a emissão de PGE e estudar o seu comportamento no meio ambiente é a pesquisa no solo, poeira e vegetação ao longo de rodovias. Essas estimativas estão sujeitas à dinâmica das emissões e às condições locais, tais como densidade de tráfego, formas de condução dos veículos, distância da rodovia, direção do vento e barreiras naturais (vegetação e morfologia do ambiente local) (CUBELIC *et al.*, 2004), bem como à significância dos dados, pois após um longo período de tempo seco, uma quantidade relativamente grande de partículas de Pt e Pd solúvel e insolúvel pode acumular-se no solo, na vegetação, nas ruas e telhados e posteriormente ser transportada para rios e oceanos com a ocorrência de chuva (HODGE e STALLARD, 1986).

Na Alemanha, em locais monitorados, com trânsito de 100.000 a 120.000 veículos por dia, a concentração de Pt em uma camada de 0,2 cm da superfície do solo próximo à rodovia alcançou várias centenas de nanogramas por grama de solo. O *background* local medido a menos de 20 metros de distância da estrada acusou valores $\leq 1 \text{ ng g}^{-1}$ (SCHÄFER e PUCHELT, 1998).

MORCELLI *et al.* (2005) realizaram um estudo da distribuição de Pt, Pd e Rh no solo adjacente a uma das maiores rodovias em São Paulo (SP 348), entre a Capital do Estado e o município de Jundiaí. As amostras foram colhidas em quatro locais diferentes com variação do volume de tráfego e com diferentes formas de condução, parada/partida próximo a um pedágio e à velocidade constante em um ponto na rodovia. Os teores de Pt, Pd e Rh variaram entre 0,3 e 17 ng g^{-1} ; 1,1 e 58 ng g^{-1} ; e 0,07 e 8,2 ng g^{-1} , respectivamente.

Os autores do trabalho sugerem que os valores menores na concentração de Pt e a relação Pt/Pd em comparação com os estudos realizados em outras cidades, se devem às diferentes taxas desses elementos utilizadas nos conversores catalíticos dos veículos, no Brasil. O comportamento da distribuição de PGE no solo analisado ao lado da rodovia foi similar ao de outros elementos relacionados ao tráfego, como Zn e Cu, caracterizado por um forte decréscimo no teor de PGE à medida que se afasta da linha de tráfego, indicando que a concentração de veículos e distância da fonte influem nos teores de PGE registrados (MORCELLI *et al.*, 2005; WHITELEY e MURRAY, 2003).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados analíticos das amostras de solo e de poeira de rua próxima à região de alta densidade de tráfego em diversas cidades do mundo, onde é possível observar que a concentração de PGE excede em muito o nível de *background* e tem mostrado uma tendência ascendente.

As emissões de Pt, Pd e Rh, bem como as de outros metais, podem se acumular na água doce, nos sedimentos estuarinos e na vida aquática, e seus efeitos dependem principalmente da disponibilidade biológica (WEI e MORRISON, 1994). A toxicidade da Pt na vida aquática tem sido estudada para os invertebrados aquáticos, uma vez que esses são parte da dieta de peixes de água doce e podem ser considerados como uma etapa importante na cadeia alimentar (VELTZ *et al.*, 1996). Amostras de crustáceos, após vários períodos de exposição apresentaram bioacumulação elevada de PGE, dependente do tempo (GEBEL *et al.*, 1997).

Tabela 10 – Resultados analíticos das amostras de solo e poeira de rua.

Amostras	Localização	Outras condições	Concentração (ng g ⁻¹)	Referência
Poeira das margens de rodovia	San Diego	Tráfego intenso (1985) (Auto-estrada)	Pd: 38 – 280 Pt: 100 – 680	Hodge e Stallard (1986)
		Tráfego leve (Rua residencial)	Pd: 15 – 24 Pt: 300	
Poeira de rodovia	Gotemburg	Estacionamento (1991)	Pt: 26 ng m ⁻²	Wei e Morrison (1994)
		Calçada	Pt: 1,28 µg m ⁻²	
Solo da margem de rodovia	Stuttgart, Heidelberg	Auto-estrada	Pt: 10 (max.) Rh: 35 (max.)	Schäfer e Puchelt (1998)
Poeira de rodovia	Roma, Itália	Área urbana (Tráfego intenso)	Pd: 102 – 504 Pt: 14,4 – 62,2 Rh: 1,9 – 11,1	Petrucci <i>et al.</i> , (2000)
Poeira de rodovia	São Paulo a Jundiaí (SP 348)	Auto-estrada (Tráfego intenso)	Pt: 0,3 – 17 Pd: 1,1 – 58 Rh: 0,07 - 8,2	Morcelli <i>et al.</i> , (2005)

3.5 TOXICIDADE DO MATERIAL PARTICULADO

De acordo com SALGADO (2003), nos últimos anos diversos pesquisadores têm procurado identificar mecanismos biológicos que sejam razoáveis para explicar

as associações entre a exposição ao material particulado e os efeitos à saúde.

Embora na literatura haja pouca evidência que relacione um único componente do material particulado aos efeitos maléficos produzidos, várias características podem influenciar na sua toxicidade relativa. BROWN *et al.* (2001) citam que o tamanho das partículas, a área de superfície e o teor de metais presente têm sido considerados como importantes fatores, relacionados principalmente ao stress oxidativo e às mudanças do nível de cálcio no organismo.

De acordo com estudo realizado na Escola de Saúde Pública da Universidade de Harvard, a relação entre a mortalidade e o particulado fino é “coerente e inabalável” (Dockery *apud* BRANCO e WALSH, 2005). Um aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nas concentrações de PM_{10} pode ser relacionado a um aumento de 4% nas mortes (independente das suas causas), de 6% no índice de mortes por doenças cardiopulmonares e de 8% em mortes relacionadas ao câncer do pulmão (POPE e DOCKERY, 2006).

Em estudo sobre os efeitos à saúde decorrente da poluição atmosférica, realizado pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, entre 1993 e 1997, foi utilizado o aumento na concentração de material particulado como indicador na detecção de efeitos de curto prazo na saúde. Para efeito de comparação, estimaram-se os números de internações em menores de 15 anos e mortes em maiores de 64 anos no município de São Paulo, considerando que a concentração de material particulado no ar atmosférico atendia aos padrões de qualidade ($\text{PM}_{10} = 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Além disso, foi estimada a quantidade de ocorrências atribuíveis aos níveis de poluentes reais (PM_{10} Observado) apresentados no período. Os resultados obtidos revelaram que cerca de 10% das internações por doenças respiratórias na infância e 8% das mortes em idosos estão relacionadas ao aumento das concentrações atmosféricas desse poluente (FREITAS *et al.*, 2002).

Nas Figuras 13 e 14, pode-se observar que quando o padrão de qualidade do ar é ultrapassado (valor observado), o número de internações e mortes aumenta, demonstrando o quanto poderia ser evitado caso fosse respeitado o padrão médio anual estabelecido.

Segundo VALAVANIDIS *et al.* (2000) as partículas inaláveis suspensas na atmosfera, provenientes da exaustão dos veículos, podem penetrar profundamente no sistema respiratório e gerar radicais livres de oxigênio, causando injúrias agudas e crônicas nos pulmões.

Figura 13 – Números médios de internações por doenças respiratórias, em menores de 15 anos, no município de São Paulo (1993 a 1997).

Fonte: FREITAS *et al.*, 2002.

Figura 14 – Números médios mensais de mortes, em maiores de 64 anos por doenças respiratórias, no município de São Paulo (1993 a 1997).

Fonte: FREITAS *et al.*, 2002.

A Figura 15, abaixo, mostra de forma resumida os caminhos pelos quais a deposição de partículas nas vias respiratórias pode induzir efeitos no organismo.

Figura 15 – Representação esquemática de como o material particulado pode afetar as vias respiratórias e o sistema cardiovascular.

Fonte: HEI Perspectives *apud* SALGADO, 2003.

Notas:

HRV – variabilidade da taxa cardíaca.

ECG – eletrocardiograma.

3.5.1 Toxicidade dos metais

Dentre os poluentes ambientais, recebem atenção especial os que podem ser denominados como ‘elementos-traço’, por ocorrerem em concentrações da ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). Ao determinarmos a presença de metais, por exemplo, normalmente é utilizada essa nomenclatura.

O meio ambiente contém metais resultantes de processos naturais e industriais. De acordo com VAZ e LIMA (2003), parte desses elementos é essencial ao ser humano por mostrar efeitos importantes nas funções celulares e imunológicas, como Fe, Zn, Cu e Mn. Entretanto, independentemente de o elemento-traço representar ou não importância vital, quando acumulado em altas concentrações torna-se causador de sérios danos ao organismo. Elementos como Cd, Pb e Ni, não apresentam função biológica definida e são reconhecidamente imunotóxicos.

As partículas de metais têm sua concentração e distribuição influenciada pela natureza da emissão, taxa de deposição úmida e seca, troca de ar entre as camadas limites da troposfera livre e transformações químicas (ALLEN *et al.*, 2001). Estudos realizados por SAMARA e VOUTSA (2005), encontraram a presença de metais em todas as frações de aerossol atmosférico inalável.

Os tópicos a seguir referem-se às características tóxicas dos metais de maior relevância para o presente estudo.

3.5.1.1 Alumínio (Al)

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, podendo ocorrer naturalmente no estado elementar ou estar combinado com oxigênio (O), flúor (F), silício (Si) e outros (SANTOS, 2003). No ar ambiente, normalmente é encontrado sob a forma de aluminossilicatos associados ao material particulado.

A principal via de entrada desse elemento para o corpo humano é a oral, por meio da água potável, bebidas e utensílios domésticos, por exemplo. Existem relatos associados a estudos ocupacionais, que sugerem que a inalação constitui uma segunda importante via de absorção, devido à existência de Al em fluidos biológicos e tecidos (SANTOS, 2003).

Em algumas regiões, a água potável para consumo humano recebe um tratamento com agentes flocculantes à base de Al. Nos EUA, a Agência de Proteção Ambiental (*U.S. Environment Protection Agency* - EPA) adota padrões federais e estaduais para o controle dos níveis de Al na água, sendo considerados aceitáveis na

Legislação Federal Americana valores entre 50 e 200 µg/L. Quanto à Legislação Estadual são adotados, por exemplo, 200 µg/L na Califórnia, 73 µg/L no Arizona e 1.430 µg/L em Maine (EPA *apud* SANTOS, 2003).

Alguns autores sugerem que a exposição ao Al seja um fator de risco para o desenvolvimento, ou aceleração do início da doença de Alzheimer (AD) em humanos (CRAPPER-MCLACHLAN *et al.*, 1989). Há controvérsias sobre o papel patogênico do alumínio na doença de Alzheimer, entretanto, têm sido encontrados índices elevados do metal no cérebro de portadores (Winship *apud* SANTOS, 2003). De acordo com PASCALICCHIO (2002), são desconhecidos efeitos benéficos do Al, que provoca ainda seborréia, envelhecimento precoce, irritabilidade e deslocamento do Ca e do Mg dos ossos, podendo levar à osteoporose.

A exposição ao Al está associada a uma série de efeitos neurológicos como alterações da função congênita, disfunção motora e neuropatia periférica. Apesar de os seres humanos serem dotados de uma barreira natural para limitar suas concentrações no sistema nervoso central, torna-se fator de alto risco, por exemplo, no caso de pacientes portadores de insuficiência renal e submetidos a tratamento contínuo, cujas barreiras não desempenham a eficiência necessária (Steinegger *et al. apud* SANTOS, 2003).

As informações disponíveis são insuficientes para classificar o risco de desenvolvimento de câncer devido à exposição prolongada ao Al e seus compostos. Quanto à genotoxicidade, não há relatos de efeitos em humanos (SANTOS, 2003).

A inalação de Al pode levar a problemas respiratórios, como a fibrose pulmonar, que é devida principalmente à exposição a finas partículas de Al, e apresenta como sintomas tosse, restrição ventilatória mediana, dispnéia e tuberculose. Esses efeitos, porém, não podem ser atribuídos somente ao Al, mas também à presença de gases, vapores, sílica e outros metais (WHO, 1997). Outro problema respiratório associado ao material particulado e fumos contendo Al é a doença pulmonar obstrutiva, que leva a uma forma persistente de asma (O'DONNELL *et al.*, 1989).

Assim como ocorre com a água, regulamentações e valores guias quanto à

média aceitável de Al no ar ambiente são recomendados pelo EPA em diferentes estados americanos. Em Connecticut o valor guia é $40.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8 horas de exposição); em Nevada é $0,2380 \text{ mg}/\text{m}^3$ (8 horas); em Dakota do Norte é $0,1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ (24 horas) e em Virginia é $30.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas) (NATICH *apud* SANTOS, 2003).

Os rins são a principal via de eliminação do Al absorvido. Somente nos casos em que a ingestão exceder os limites de $100 \text{ mg}/\text{dia}$, ou quando os rins não estiverem funcionando adequadamente, pode ocorrer a retenção (Bertholf *et al. apud* SANTOS, 2003).

3.5.1.2 Chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um elemento de ocorrência natural, encontrado de forma relativamente abundante na crosta terrestre, normalmente sob a forma de sulfeto de chumbo. As principais fontes naturais desse metal são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. Está presente nas águas superficiais, no solo e no ar atmosférico (PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003). Com a Revolução Industrial, as concentrações de Pb no ambiente elevaram-se de forma alarmante, devido principalmente ao uso do chumbo tetraetila como aditivo nas gasolinas (MAVROPOULOS, 1999). De acordo com PASCALICCHIO (2002), estima-se que o ar atmosférico apresente hoje 2000 vezes mais Pb do que no início da Revolução Industrial.

Um dos metais mais antigos manipulados pelo homem, o Pb é desde o período medieval utilizado na confecção de armas, artefatos e adornos. Atualmente compostos de Pb podem ser encontrados em inúmeros produtos e processos industriais, como proteção contra radiações ionizantes e na manufatura de baterias, que representa cerca de 70% do consumo mundial do metal. (PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003).

Devido aos efeitos prejudiciais à saúde, seu uso na produção de tintas e pigmentos, cerâmica porcelanizada, calafetagem, tubos e soldas vêm sendo reduzido (ATSDR, 2005a). Até a década de 70, a gasolina automotiva em todo mundo recebia

concentrações acima de 0,4 g/L de chumbo tetraetila como agente antidetonante. No Brasil, a Lei nº 8723/93 estabeleceu a obrigatoriedade de utilizar álcool anidro como aditivo na gasolina em substituição ao Pb (CETESB, 2006).

De acordo com MAVROPOULOS (1999), o Pb pode ser introduzido no organismo via inalação, oral e dérmica. Trata-se de um elemento tóxico, não essencial e acumulativo.

Dentre os gêneros alimentícios que mais contribuem para a ingestão de chumbo destacam-se a água potável, bebidas em geral, cereais, vegetais e frutas (Salgado *apud* SCHIFER *et al.*, 2005). Os alimentos de origem animal apresentam níveis variáveis de chumbo. Nos peixes, o chumbo acumula-se principalmente nas brânquias, no fígado, nos rins e nos ossos (WHO *apud* PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003). Na carne bovina e suína com ossos, local de maior deposição, o metal é liberado em maior quantidade quando cozida, podendo chegar a valores de até 350 µg/kg (Salgado *apud* SCHIFER *et al.*, 2005).

Quanto ao ar atmosférico, a maior parte do Pb encontrado está ligado às partículas inaláveis menores que 1 µm de diâmetro, sendo essa a via mais freqüente de intoxicação em ambientes ocupacionais (PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003). A absorção e retenção de partículas de Pb no trato respiratório dependem de fatores como o tamanho da partícula inalada, densidade e solubilidade (MAVROPOULOS, 1999).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o Pb é um dos elementos químicos mais perigosos para a saúde humana (VANZ *et al.*, 2003) e sua absorção depende da concentração, estado físico e químico, tempo de exposição, além dos fatores relacionados a cada indivíduo, como características genéticas, idade, condições nutricionais (baixa ingestão de cálcio, fósforo, ferro e proteínas), e vulnerabilidade (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

Existem duas classes de compostos de Pb: os inorgânicos e os orgânicos. A intoxicação por chumbo inorgânico ocorre principalmente pelas vias respiratória e digestiva. No organismo humano, o chumbo inorgânico não é metabolizado e sim complexado com macromoléculas (Tsalev e Zaprianov *apud* SCHIFER *et al.*, 2005).

Inicialmente distribui-se pelos tecidos moles (sangue, fígado, rins, etc) e posteriormente sofre redistribuição, deposição nos ossos, cabelos e dentes, além de excreção, como pode ser visto na Figura 16. O chumbo orgânico, por sua vez, sofre metabolização pelo fígado a chumbo etilalquil e chumbo inorgânico, os quais serão responsáveis pelos efeitos tóxicos. A intoxicação por chumbo orgânico ocorre principalmente pelos chumbos tetraetila e tetrametila que são facilmente absorvidos pela pele, pelo trato gastrointestinal e pelos pulmões (PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003).

Figura 16 – Toxicocinética do chumbo no organismo humano.

Fonte: PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003.

Determinadas quantidades de Pb podem permanecer nos ossos por décadas (ATSDR, 2005a). Em mulheres grávidas e lactantes, a mobilização de Pb dos ossos para compartimentos sanguíneos é de grande importância e constitui um risco para o feto e para a mãe (PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003).

A intoxicação aguda, em curto prazo, é raramente observada e pode resultar da ingestão acidental de grande quantidade dos sais de ácidos solúveis. Os sintomas são náuseas, dores abdominais e vômito branco leitoso devido à formação de cloreto de chumbo. A reação do Pb com os gases intestinais resulta em sulfato de chumbo e pode levar o indivíduo a apresentar fezes negras. A intoxicação aguda pode levar à morte do paciente entre 1 e 2 dias (Kosnett *apud* SCHIFER *et al.*, 2005).

Entretanto, o autor destaca que a intoxicação crônica, em longo prazo, é mais frequente e envolve vários sistemas do organismo. Inicialmente observa-se anorexia, perda de peso, apatia ou irritabilidade, vômitos ocasionais, fadiga e anemia. Com o tempo, percebe-se a falta de coordenação, dores nos ombros, articulações e abdômen, vômitos intermitentes, distúrbios sensitivos das extremidades, além de transtornos do ciclo menstrual. No estágio avançado da doença aparecem ataxias, períodos de torpor ou letargia, encefalopatia, delírios e convulsões.

O Pb afeta indiretamente todos os órgãos e sistemas do organismo. Os mecanismos de toxicidade envolvem processos bioquímicos fundamentais, como a habilidade do Pb de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com as proteínas. Um importante aspecto tóxico do chumbo, em níveis de exposição moderada, é a reversibilidade das mudanças bioquímicas e funcionais induzidas (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Os principais sistemas prejudicados são o gastrointestinal, o neurológico, o hematológico e o renal.

O efeito gastrointestinal é decorrente das alterações que o chumbo provoca na musculatura lisa do intestino, se caracteriza por espasmos intestinais e provoca dor abdominal intensa. Os músculos abdominais tornam-se rígidos, ocorre hipersensibilidade acentuada na região umbilical, febre e palidez. Apesar de esses sintomas ocorrerem normalmente em adultos com níveis de Pb no sangue de 100 a 200 $\mu\text{g.dL}^{-1}$, algumas vezes têm sido notados em trabalhadores cujos níveis de Pb oscilam entre 40 e 60 $\mu\text{g.dL}^{-1}$. (ATSDR, 2005a).

Em relação ao sistema nervoso, o principal efeito está associado à síndrome no sistema nervoso central, denominada de encefalopatia do Pb, que representa a manifestação mais grave do envenenamento em adultos. Os sintomas relacionados

incluem irritabilidade, dor de cabeça, tremor muscular, perda de memória e alucinações (ATSDR, 2005a). Crianças abaixo de três ou quatro anos são mais vulneráveis devido à fase de desenvolvimento do sistema nervoso central, e podem ser afetadas por concentrações de Pb no sangue menores que $10 \mu\text{g.dL}^{-1}$ (PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003). A exposição ao chumbo no período da infância pode ter efeitos permanentes, como deficiências cognitivas e menor quociente de inteligência (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

ATSDR (2005a) afirma que além de causar anemia, e danos graves aos rins, o chumbo provoca aumento da pressão arterial, principalmente em pessoas de meia idade e idosos.

Quanto à carcinogenicidade, estudos em animais demonstram que o Pb ocasiona tumores malignos e benignos. Em seres humanos, pode causar aberrações cromossômicas e uma morfologia anormal no espermatozóide. Existem informações sobre um aumento na taxa de aborto espontâneo como resultado da exposição ao chumbo, mas não existem dados epidemiológicos suficientes que comprovem esse fato. Segundo o IARC (*International Agency for Research on Cancer*) o chumbo inorgânico e seus compostos são classificados como possivelmente carcinogênico para humanos (ATSDR, 2005a).

De acordo com o EPA, o chumbo na água não deve exceder $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ (ATSDR, 2005a). Nos Estados Unidos, o *Clean Air Act* estabeleceu como o padrão de qualidade do ar a concentração de chumbo de $1,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, média trimestral (EPA *apud* PAOLIELLO e DE CAPITANI, 2003), mesmo valor adotado no estado de São Paulo (CETESB, 2006).

3.5.1.3 Cromo (Cr)

Sétimo metal mais abundante na natureza, o cromo (Cr) é um elemento que pode ser encontrado nas rochas, animais, plantas, solo, poeira vulcânica e gases. Ocorre normalmente nos estados de oxidação de Cr^{+2} , Cr^{+3} e Cr^{+6} , sendo as formas tri (III) e hexavalentes (VI) de maior relevância para a saúde humana (SILVA CS, 2003).

O cromo é geralmente liberado na atmosfera por processos naturais, industriais e processos de combustão, incluindo as queimadas florestais (SILVA CS, 2003). O cromo elementar (0) é geralmente empregado na fabricação de aço, enquanto o Cr (III) e o Cr (VI) são usados na cobertura de peças (tingimento e pigmentação), curtimento de couro e na preservação da madeira (ATSDR, 2000).

De acordo com Ferreira *apud* SANTANA (2003) o Cr é reconhecido como elemento essencial para o corpo humano no que diz respeito ao metabolismo de carboidratos e lipídios e ao mecanismo de ação da insulina (Cr III). A carência de cromo nos seres humanos pode ocorrer em crianças que sofrem de má nutrição protéico-calórica e em pessoas mais velhas com tolerância diminuída à glicose. Ainda assim, deve-se evitar o uso excessivo de dieta suplementar contendo cromo (Korollus *et al.* *apud* SILVA CS, 2003).

A principal via de absorção do Cr é a inalatória. Os compostos de Cr atingem o trato respiratório nas formas de vapores, névoas, fumos e partículas nos estados metálico, trivalente e hexavalente. A velocidade de absorção depende principalmente do diâmetro da partícula, da solubilidade nas membranas celulares e do número de oxidação do Cr no composto (SILVA CS, 2003).

A inalação de altos níveis de Cr (VI) pode causar irritações no nariz, como secreções nasais, feridas e orifícios no septo nasal (ATSDR, 2000). Quanto menor o diâmetro da partícula, maior a velocidade de absorção. No trato respiratório inferior o Cr é reduzido pelo fluido epitelial e pelos macrófagos alveolares. Uma vez absorvido, o Cr é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos, especialmente para o fígado, rins, baço e pulmão. Dados de exposição humana referem-se principalmente ao acúmulo do metal no pulmão por consequência da inalação das partículas (WHO *apud* SILVA CS, 2003).

A ingestão, por sua vez, causa dores de estômago, convulsões, além de problemas renais e hepáticos, podendo levar à morte (ATSDR, 2000).

Algumas pessoas são extremamente sensíveis ao Cr (III) e Cr (VI). A reação alérgica consiste de severa vermelhidão (inflamação) e inchaço (tumefação) da pele (ATSDR, 2000).

Estudos têm mostrado que compostos de Cr (VI) podem aumentar o risco de câncer no pulmão em animais e humanos. Segundo a EPA, o Cr (VI) no ar ambiente é de fato um carcinogênico (ATSDR, 2000).

A eliminação do Cr é realizada preferencialmente pelos rins, sendo os cabelos, as unhas, o leite e o suor vias secundárias de excreção (SILVA CS, 2003).

A EPA estabelece o limite de 100 µg de Cr (III) e Cr (VI) por litro de água potável. Para o ar em ambientes de trabalho cujas exposições são de 40 horas semanais, a Administração da Segurança e Saúde Ocupacional (*Occupational Safety and Health Administration* - OSHA), agência fiscalizadora dos EUA, estabelece o limite de 500 µg de Cr (III) solúvel em água, por m³ de ar; 1000 µg/m³ para Cr (0) metálico e compostos de cromo insolúvel; e 52 µg/m³ para compostos de Cr (VI). (ATSDR, 2000).

3.5.1.4 Ferro (Fe)

O Ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre encontrando-se depois do oxigênio, sílica e alumínio. Representa aproximadamente 30% da massa total do planeta e constitui 80% do núcleo da Terra. A maior parte do Fe na crosta está presente como Fe⁺², forma que é facilmente oxidada, propiciando a formação do Fe⁺³ (Cox *apud* LIMA, 2003). O Fe e seus compostos são liberados para atmosfera principalmente na forma de partículas, e são removidos por sedimentação ou pela água das chuvas.

Trata-se de um elemento essencial às formas de vida, devido a sua incorporação em um grande número de enzimas e proteínas. Muitos processos biológicos são intermediados por enzimas que requerem o ferro como co-fator para seu funcionamento. No corpo humano, a maior parte do ferro encontra-se na hemoglobina, o transportador de oxigênio aos tecidos, e na mioglobina, responsável por 'estocar' o oxigênio nos músculos (Ganong *apud* LIMA, 2003).

A deficiência de Fe no organismo pode levar à anemia, a alterações do metabolismo muscular e a disfunções do sistema imunológico (Omara *et al. apud*

LIMA 2003). O excesso, por sua vez, pode causar lesão pancreática com diabetes - conhecida como “diabetes do bronze”-, cirrose hepática, incidência elevada de carcinoma hepático e atrofia das gônadas, além de distúrbios endocrínicos e cardiovasculares (Ganong *apud* LIMA, 2003). O excesso de Fe afeta ainda os mecanismos imunológicos não-específicos e as respostas imunológicas mediadas por células, porém exerce pouco impacto sobre a resposta humoral (Omara *et al. apud* LIMA, 2003).

A ingestão de aproximadamente 0,5 g de ferro ou 2,5 g de sulfato ferroso produz manifestações de vômitos sanguinolentos e ulcerações do trato gastrintestinal, cerca de uma a seis horas após a ingestão. Nos dias subseqüentes, seguem-se a esses sintomas sinais de choque, acidose metabólica, dano hepático e alterações na coagulação, culminando com falência renal e cirrose hepática (Hillman *apud* LIMA, 2003).

WHO adota a concentração máxima aceitável de 0,3 mg/L, com máximo permitido de 1 mg/L de Fe na água destinada ao consumo humano. A Comunidade Européia, mais restritiva, adotou o valor de 0,05 mg, com máximo de 0,20 mg/L de ferro na água potável (DeZUANE *apud* LIMA, 2003). No Brasil, a Resolução CONAMA N^o. 20 estabelece para água destinada ao abastecimento doméstico o limite de 0,3 mg/L (CONAMA, 1986).

Em relação à ocorrência no ar atmosférico de ambientes ocupacionais, a OSHA fixou o limite para os óxidos de ferro (Fe_2O_3) na forma de poeiras e fumos no valor de 10 mg/m^3 , medido como material particulado total. O valor adotado no Brasil baseia-se no limite sugerido pela Conferência Americana dos Higienistas Industriais (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists* - ACGIH) para os óxidos de ferro, que equivale a 5 mg/m^3 , medido como ferro na forma de material particulado total. Embora prejudicial, a inalação de óxido de ferro na forma de poeira ou fumo não é considerada carcinogênica (NIOSH *apud* LIMA, 2003).

3.5.1.5 Zinco (Zn)

O zinco (Zn) é um dos elementos mais comuns da crosta terrestre e pode ser

encontrado no ar, no solo, na água, e nos alimentos. Ocorre no ambiente principalmente no estado de oxidação Zn^{+2} e pode estar combinado com outros elementos como Cl, O e S para formar compostos de zinco. Em locais de descarte de resíduos, por exemplo, pode ser encontrado como cloreto, óxido, sulfato e sulfeto de zinco (ATSDR, 2005b).

O Zn pode ser liberado no meio ambiente por processos naturais, mas a maioria advém de fonte antropogênica, tais como mineração, produção de aço, queima de carvão e lixo, dentre outros (ATSDR, 2005b). No ar, o Zn está presente como partícula muito fina e se distribui sobre a terra e as águas. Pode se acumular em peixes e outros animais aquáticos, apresentando concentrações de 51 a 1.130 vezes a concentração de Zn presente na água. Em espécies vegetais não foi encontrada concentração acima dos níveis presentes no solo (SILVA ES, 2003).

A exposição ao zinco pode ocorrer por meio de atmosfera contaminada. Em regiões industrializadas da Ucrânia os níveis médios máximos atingiram valores de $0,32 \text{ mg/m}^3$ de ar, entre 1986 e 1998, sendo a concentração máxima permitida de $0,05 \text{ mg/m}^3$ (Gritsan e Babiy *apud* SILVA ES, 2003).

O organismo humano pode absorver o Zn por via digestiva, por meio de água e alimentos, ou pelos pulmões, via respiratória. A quantidade absorvida por via dérmica é pequena. Cerca de 20 a 30% do zinco ingerido pode ser absorvido no trato intestinal, em todas as porções do intestino e em maior grau no duodeno. A concentração de zinco aumenta no sangue e nos ossos rapidamente após a exposição, podendo permanecer nos ossos por muitos dias. O fígado recebe cerca de 40% da dose absorvida, declinando aproximadamente 25% em cinco dias (SILVA ES, 2003). Os músculos e os ossos armazenam cerca de 90% do total de zinco no organismo, 60% e 30% respectivamente.

A exemplo dos demais elementos essenciais, tanto sua ausência quanto sua exposição excessiva podem trazer efeitos nocivos ao ser humano. A deficiência de Zn pode gerar falha no crescimento, retardo na maturidade sexual, doença renal crônica, anemia hemolítica e alguns efeitos menos comuns como infarto do miocárdio, artrite e hipertensão (Goyer *apud* SILVA ES, 2003). Se uma mulher

grávida não absorver zinco suficiente, seu bebê pode crescer de forma atrasada (ATSDR, 2005b).

De acordo com a ATSDR (2005b), uma dieta recomendada contém 11 mg de Zn por dia para homens e 8 mg/dia para mulheres, sendo esse valor aumentado para 12 mg/dia se a mulher estiver grávida ou amamentando.

O efeito respiratório da inalação aguda de óxidos de zinco apresenta-se como dor subesternal, tosse e dispnéia, seguida do impedimento da função pulmonar (SILVA ES, 2003). A intoxicação por cloreto de zinco é mais nociva em humanos e apresenta como sintomatologia dispnéia, tosse, dor pleurítica, pneumotórax e pneumonite aguda pela irritação do trato respiratório (ATSDR, 2005b).

A EPA não classifica o Zn e seus compostos como sendo carcinogênicos para humanos (ATSDR, 2005b).

A EPA estabeleceu que a água de beber não deve conter mais que 5 mg de zinco por litro (5 ppm) devido à possibilidade de alteração no sabor. Nos EUA, qualquer liberação maior que 454 kg de zinco ou de seus compostos no ambiente (ar, água ou solo), deve ser comunicada ao órgão ambiental pertinente. A OSHA definiu um limite máximo para a concentração de cloreto de zinco em ambiente de trabalho (8 horas por dia – 40 horas semanais) de 1 mg/m³, e 5 mg/m³ para óxidos de zinco (ATSDR, 2005b).

3.5.1.6 Elementos do Grupo Platina (PGE)

Desde a introdução dos conversores catalíticos nos Estados Unidos, nos anos 70, e na Europa nos anos 80, tem sido clara a ligação entre seu uso e a crescente concentração dos elementos do grupo platina no meio ambiente (MOLDOVAN *et al.*, 2002). Entretanto, face aos baixos níveis de PGE encontrados nas amostras ambientais (da ordem de pg m⁻³) e à necessidade de técnicas laboratoriais extremamente sofisticadas para analisar essas partículas ultrafinas transportadas pelo ar, o número de estudos sobre o assunto é bastante escasso (MERGET e ROSNER, 2001; RAVINDRA *et al.*, 2004).

Estudos anteriores ao uso dos conversores catalíticos relataram que a concentração de Pt no ambiente estava próxima do limite de detecção da metodologia analítica existente ($0,05 - 1 \text{ pg m}^{-3}$) (RAVINDRA *et al.*, 2004).

ARTELT *et al.* (1999a) realizaram experimento com substância-padrão de PGE em ratos, por instilação traqueal, inalação e via oral (*gavages*). A Pt foi encontrada no sangue, urina, fezes e em todas as partes importantes do organismo (fígado, baço, rim, glândula supra-renal e estômago). Baseado nos níveis de Pt encontrado nos fluídos do corpo, órgãos (exceto pulmão) e fezes, calcula-se que até 16% de Pt ficou retido nos pulmões um dia depois da instilação traqueal e até 30% desse elemento finamente disperso estavam depositados no pulmão e biologicamente disponível até 90 dias depois da inalação.

No ser humano, o nível natural de Pt no sangue varia entre $0,1$ e $2,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (NYGREN *et al.*, 1990). A concentração média de Pt determinada na urina, couro cabeludo, suor, saliva e unhas são, respectivamente, $0,11$; $3,02$; $0,02$; $0,07$ e $19,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. CAROLI *et al.* (2001) avaliaram a exposição ao PGE de 310 crianças de escolas, em Roma, e concluíram que o nível de PGE na urina está fortemente associado à densidade de tráfego na área de residência.

As plantas podem bioacumular PGE antropogênico, dependendo da espécie, do tempo de contato, condições do tempo local e dispersão das formas de compostos de platina (FARAGO e PARSONS, 1983). Da mesma forma, tem sido demonstrado que alguns animais e humanos também podem bioacumular PGE, o que pode causar riscos à saúde.

A toxicidade aguda dos compostos de Pt depende principalmente de sua solubilidade. Sais de Pt solúvel mostraram-se muito mais tóxicos em experimentos com animais, do que os compostos de baixa solubilidade, tais como PtO , PtO_2 e PtCl_2 (MERGET e ROSNER, 2001; MOLDOVAN *et al.*, 2002). O tetracloroplatinato de amônia é relatado como indutor agudo ao envenenamento em ratos (WHO, 2000), enquanto o ácido hexacloroplatínico é altamente nefrotóxico nesses animais (WARD *et al.*, 2000). A Pt metálica foi administrada oralmente em ratos como partículas finas e observaram-se efeitos insignificantes, sendo

considerada biologicamente inerte e não alergogênica (WHO, 1991). O tetracloroplatinato de amônio é considerado corrosivo e compostos de Pt têm causado irritação na pele de coelhos albinos. A absorção nasal de hexacloroplatinato de sódio por macacos *cynomolgus* causou maior incidência de deficiência pulmonar quando comparada ao grupo de controle (BIAGINI *et al.*, 1986). Em todos os testes com compostos de Pt foi observada irritação nos olhos (WHO, 1991).

Alguns compostos de platina, como o agente anti-tumor cisplatina, podem apresentar um elevado potencial mutagênico, enquanto outros, como o tetracloroplatinato de potássio e o tetracloroplatinato de amônio não apresentam evidência dessa atividade ou ainda a manifestam em níveis intermediários (WHO, 1991).

Quanto à carcinogenicidade, não há dados experimentais sobre a atividade da platina e seus compostos, com exceção da cisplatina que foi classificada pelo IARC como um carcinogênico do grupo 2A, isto é, há evidência suficiente para a carcinogenicidade em animais, mas evidências inconclusivas para humanos (WHO, 2000).

Os efeitos toxicológicos da Pt em humanos são confirmados para certos sais complexos de Pt halogenada e para cisplatina e seus análogos (WHO, 1991). A cisplatina e a carboplatina apresentam ainda alguns efeitos colaterais graves, como nefrotoxicidade, neurotoxicidade, ototoxicidade e toxicidade gastrointestinal (OZOLS, 1987). A farmaco-dinâmica, bem como as propriedades tóxicas da cisplatina, é devida à sua estrutura plana específica (*intra-strand DNA cross-linking activity*), ou seja, o mecanismo de ação dos compostos de Pt envolve a interação com o DNA, configurando-se uma lesão de nível molecular (LIPPARD, 1987). Com o aumento da administração e manipulação das drogas anti-neoplasia, há uma preocupação ocupacional do risco à exposição a Pt. Alguns estudos têm indicado aumento mutagênico, aberrações cromossômicas, bem como aumento da perda de cabelo, aumento do número de abortos espontâneos e malformações entre enfermeiras auxiliares que manipulam drogas citotóxicas (NYGREN e LUNDGREN, 1997).

Quanto aos sais halogenados complexos de Pt, há ainda evidências

epidemiológicas de que os efeitos adversos à saúde são caracterizados pela hipersensibilização (LINNETT e HUGHES, 1999; WHO, 1991). Tal sintomatologia é relatada quase exclusivamente em ambientes ocupacionais. Os relatos dos efeitos adversos à saúde ocupacional foram primeiramente observados em 1911, em um estúdio fotográfico pela manipulação de papel tratado com sais complexos de Pt (WHO, 1991). Os sais solúveis de Pt são tóxicos e a exposição crônica é responsável pelo desenvolvimento da “platinose”, que é caracterizada pela hipersensibilidade respiratória e cutânea (WHO, 1991). Aproximadamente 50% dos trabalhadores expostos em uma refinaria, provavelmente desenvolverão uma reação de hipersensibilidade respiratória imediata devido à exposição aos sais de Pt (HUNTER *et al.*, 1945).

Estudos posteriores mostraram em teste-padrão similar à exposição ocupacional, a sintomatologia típica de hipersensibilização aos sais de platina como lacrimejamento, espirros, respiração ofegante, tosse, aperto no peito, urticária e eczema de pele e ataque severo de asma (WHO, 1991). O intervalo de latência inicial da Pt para desenvolver os sintomas varia de poucas semanas a alguns anos (WHO, 1991; RAVINDRA *et al.*, 2004).

A Pt alergogênica é restrita a um pequeno grupo de compostos que estão carregados com ligantes reativos. Os mais reativos são os cloretos e a resposta alérgica aumenta com o aumento do número de átomos de cloro (MERGET e ROSNER, 2001; WHO, 1991; WHO, 2000).

Enquanto vários estudos vêm sendo realizados sobre a hipersensibilização em trabalhadores rotineiramente expostos à Pt, pouca atenção vem sendo dada aos possíveis efeitos da exposição a esse elemento no meio ambiente, proveniente de conversores catalíticos veiculares (WHO, 2000). Estudos ocupacionais mostraram que o risco à saúde mais provável devido à liberação de PGE dos conversores catalíticos veiculares está relacionado à inalação de partículas contendo PGE (GÓMEZ *et al.*, 2002; MERGET e ROSNER, 2001; WHO, 2000).

Dada a ausência de estudos científicos que forneçam a concentração de platina no ar ambiente, MERGET e ROSNER (2001) calcularam um valor orientador

de NOEL (maior dose num estudo de toxicidade para a qual nenhum efeito é observado), baseado no potencial de hipersensibilização respiratória dos sais halogenados de platina, obtendo valores entre 15 - 150 ng m⁻³ de platina total no particulado.

GÓMEZ *et al.* (2002) observaram que a exposição à platina no ar devido ao tráfego está aproximadamente três ordens de grandeza abaixo do NOEL calculado por MERGET E ROSNER (2001). Entretanto, esses valores foram obtidos por meio de estudos ocupacionais considerando efeitos mais imediatos e, segundo os próprios autores Merget e Rosner, partículas ultrafinas de platina podem ser emitidas pelos conversores catalíticos, cujos efeitos biológicos ainda não foram suficientemente estudados, em adição aos efeitos de carcinogenicidade discutidos anteriormente.

As informações sobre a toxicologia do Pd e Rh são escassas. Entretanto, tanto o PdCl₂ como o RhCl₃ apresentaram aumento da incidência de tumor no estudo da carcinogenicidade na água de beber, durante o tempo de vida em ratos (SCHROEDER e MITCHENER, 1971).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos adotados e os materiais necessários à realização dos ensaios para determinação dos metais agregados às partículas inaláveis (PM₁₀), grossas e finas, presentes na exaustão dos veículos automotores. Dentre os procedimentos citam-se a análise gravimétrica, a identificação dos elementos pelo método PIXE - *Particle Induced X-Ray Emission* - e o tratamento de dados.

4.1 DETERMINAÇÃO DE EMISSÕES DOS VEÍCULOS DO CICLO OTTO

4.1.1 Metodologia de Ensaio

A coleta de gases e partículas foi realizada com base na Norma Brasileira (NBR) 6601 de 2005 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2005), que prescreve os métodos para determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado na exaustão dos veículos rodoviários automotores leves, sob condições simuladas de uso, bem como fixa as características mínimas dos equipamentos e materiais laboratoriais, e estabelece o ciclo de condução para execução dos ensaios.

Entretanto, a NBR 6601 considera reduzida a emissão de material particulado na exaustão dos veículos automotores leves do ciclo Otto, e conseqüentemente não estabelece metodologia de coleta e análise para o mesmo, levando em conta apenas os veículos do ciclo Diesel. Sendo assim, buscou-se na literatura internacional (MARICQ e PODSIADLIK, 1999; CADLE *et al.*, 2001; MARICQ *et al.*, 2002; MATHIS *et al.*, 2005) o suporte técnico para o uso da ABNT NBR 6601 e da ABNT NBR 14489 (ABNT, 2000) na coleta de material particulado em veículos do ciclo Otto. Com base nas informações obtidas foram ensaiados no Laboratório de Emissão Veicular da CETESB dois veículos leves com diversos tipos de combustíveis e óleos lubrificantes.

O primeiro veículo ensaiado foi um veículo de passageiros, leve, a gasolina,

fabricado em 1998, equipado com motor 1,8 L de capacidade volumétrica, torque de 15,1 kgf.m a 4.500 rpm e potência de 78 kW a 5.500 rpm, massa de 1.111 kg e cerca de 67.500 km de uso. Foram utilizados os seguintes combustíveis e óleos lubrificantes:

- Gasolina Padrão para Ensaio - GPE: Gasolina padrão, pura, isenta de álcool, comprada diretamente nas Bases de Distribuição da Refinaria, conforme especificado pela ANP. No laboratório de emissão essa gasolina é acrescida de 22% álcool etílico anidro para testes de emissão de poluentes;
- Gasolina Padrão para Ensaio aditivada - GPE_{ADT} : Gasolina GPE acrescida de aditivo “detergente-dispersante” (450 ml de aditivo para cada 50 L de GPE);
- Gasolina Padrão para Ensaio adulterada - GPE_{ADL} : Gasolina GPE adulterada com 20% de solvente de borracha;
- Gasolina Padrão para Ensaio aditivada e adulterada - $GPE_{ADT\ ADL}$: Gasolina GPE_{ADT} misturada com gasolina GPE_{ADL} (50% de cada);
- Gasolina comercial – $G_{Comercial}$: Gasolina C, comprada em dez postos de combustíveis da RMSP. Foram comprados 5 L por posto e misturados antes do uso;
- Gasolina Premium – $G_{Premium}$: A gasolina especial tem uma octanagem de 95 unidades (IAD – Índice Antidetonante), menor teor de enxofre (30 ppm) e composição que evita o acúmulo de resíduos no motor;
- Óleo lubrificante para motor mineral;
- Óleo lubrificante para motor sintético.

O segundo veículo utilizado foi um veículo utilitário leve, bi-combustível, ou seja, funciona tanto com gasolina, quanto com álcool, fabricado em 2004, equipado com motor 1,6 L de capacidade volumétrica, torque de 14,4 kgf.m a 3.000 rpm e potência de 73 kW a 5.750 rpm, massa de 1.111 kg e cerca de 56.500 km de uso. Foram utilizados os seguintes combustíveis e óleos lubrificantes:

- Álcool Padrão para Ensaio - APE: Álcool etílico hidratado combustível (AEHC) padrão para testes de emissão de poluentes, conforme especificado pela ANP;
- Álcool Padrão para Ensaio aditivado - APE_{ADT} : Álcool APE acrescido de aditivo “detergente-dispersante” (450 ml de aditivo para cada 50 L de APE);
- Álcool Padrão para Ensaio adulterado - APE_{ADL} : Álcool APE adulterado com 7% de água clorada com 2 ppm de cloro livre;
- Álcool Padrão para Ensaio aditivado e adulterado – $APE_{ADT ADL}$: Álcool APE aditivado e adulterado;
- Álcool comercial - $A_{Comercial}$: Álcool etílico hidratado combustível (AEHC) comprado em dez postos de combustíveis da RMSP. Foram comprados 5 L por posto e misturados antes do uso;
- Óleo lubrificante para o motor mineral;
- Óleo lubrificante para o motor sintético.

4.1.1.1 Sistema de Amostragem

A coleta de amostras foi realizada em sistema de diluição de Amostragem de Volume Constante (CVS), onde os poluentes emitidos pelo escapamento são diluídos com ar ambiente filtrado, passam por um túnel de homogeneização e são extraídos por meio de separador ciclônico, tubo venturi e exaustor na condição de vazão crítica (método venturi de fluxo crítico).

O dispositivo de diluição consiste de uma caixa de alumínio dividida em dois estágios. O primeiro estágio destina-se a coleta e filtragem de ar ambiente, composto de três filtros: um pré-filtro, um filtro de hidrocarbonetos e um filtro absoluto. O segundo estágio é composto por um cone de alumínio onde ocorre a mistura dos poluentes da combustão com o ar ambiente, já filtrado.

O túnel de homogeneização, com alta turbulência de fluxo interno, é um tubo de aço inoxidável, que tem a função de promover a mistura e permitir a formação das

partículas ao longo de sua extensão. O sistema de amostragem é apresentado na Figura 17.

No túnel de homogeneização, após o comprimento de dez vezes o diâmetro, foi posicionada a sonda para a coleta de material particulado. A coleta foi realizada por meio de um amostrador de ar ou gases portátil, o MiniVol, cedido pelo Laboratório de Análises de Processos Atmosféricos - LAPAt do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo.

O MiniVol é um equipamento da *Airmetrics* utilizado para monitorar PM_{10} e $PM_{2.5}$. É basicamente composto de uma bomba (com vazão média de 5 L/min.), controlada por um timer programável, um totalizador de tempo que registra o número de horas que a bomba esteve funcionando, e um rotâmetro que indica o fluxo de ar durante o período de amostragem.

Figura 17 – Sistema de amostragem dos poluentes presentes no escapamento de veículos do ciclo Otto.

Fonte: ABNT NBR 6601, 2005. Adaptado.

O princípio de operação do equipamento é a separação de partículas por impatção inercial. A mistura ar-gás de escapamento é direcionada até um

separador de partículas que faz a seleção das que possuem diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}). Em seguida, o fluxo selecionado é separado por impactação nos filtros, em frações grossa e fina.

Em cada ensaio foi utilizado um conjunto de filtros de 47 mm de diâmetro para coletar as frações de partículas (PM_{10}) finas e grossas (Figura 18). A fração grossa foi coletada com filtro de polycarbonato com diâmetro de poro de $8 \mu\text{m}$, enquanto para a fração fina foram utilizados filtros com diâmetro de poro de $0,4 \mu\text{m}$.

Figura 18 – Esquema do amostrador de partículas.

Fonte: AIRMETRICS, 2001; LOPES *et al.*, 2004. Modificado.

4.1.1.2 Ciclo de Condução

Os veículos que atenderam às condições mínimas necessárias², previstas em

² Verificadas as condições visuais do conversor catalítico, cano de descarga e vazamentos de combustível e óleo lubrificante. Atendidas essas exigências, o veículo foi abastecido, óleo lubrificante trocado e os pneus das rodas propulsoras calibrados com uma pressão de $310 \text{ kPa} \pm 20 \text{ kPa}$.

norma, foram abastecidos e tiveram o óleo lubrificante trocado. Em seguida, cada veículo a seu tempo, foi posicionado no dinamômetro de chassi, sem acionamento do motor. Após esse procedimento, foi montado todo o sistema de coleta descrito anteriormente e realizado o pré-condicionamento do veículo a ensaiar.

O pré-condicionamento consiste na realização de um ciclo de condução composto pela fase “transitória” da partida a frio e a fase “estabilizada” até o desligamento do motor, totalizando um percurso de aproximadamente 12,1 km, sem a coleta de poluentes. Ao término do pré-condicionamento, o veículo não pode ser mais ligado até o início do ensaio, que deve ser realizado entre 12 e 36 horas após o pré-condicionamento (ABNT, 2005).

O ciclo de condução estabelecido para o Brasil é idêntico ao ciclo adotado nos Estados Unidos, USFTP-75, e é composto de duas etapas conforme Figura 19, sendo uma com partida a frio e outra com partida a quente, com intervalo de 10 min. ± 1 min. entre elas.

Figura 19 – Ciclo de condução de acordo com a ABNT NBR 6601.
 Fonte: BOSCH, 1993. Modificado.

O ensaio se inicia com a partida a frio na fase “transitória” do ciclo, com duração de 505 segundos. Na segunda fase, o motor está à temperatura de trabalho e o veículo é ensaiado. Nesse ponto, os níveis de emissão estão “estabilizados” e a fase

se estende de 505 a 1.372 segundos. Após esse período o veículo é desligado por 10 minutos, sem coleta de poluentes. Da mesma maneira, para obterem-se as emissões na etapa da partida a quente, o veículo é novamente ensaiado na fase inicial do ciclo.

Entretanto agora, tanto a temperatura do motor quanto os níveis de emissão encontram-se estabilizados. Essa fase se estende de 1.972 a 2.477 segundos (fase quente), encerrando o ciclo.

4.2 DETERMINAÇÃO DE EMISSÕES DOS VEÍCULOS DO CICLO DIESEL

4.2.1 Metodologia de Ensaio

Para a amostragem em veículos pesados, a realização de ensaios em dinamômetros de chassi é dificultada em virtude das grandes cargas envolvidas, além do próprio tamanho dos veículos. Assim, normalmente realizam-se em laboratório, apenas ensaios de motor em um banco dinamométrico, seguindo o ciclo de ensaio de 13 pontos, onde o motor é submetido a 13 condições distintas de teste, sendo cinco na rotação de torque máximo, cinco na rotação de potência máxima e três de marcha lenta. Entretanto, devido às dificuldades técnicas de coleta de partículas e elementos-traço em banco dinamométrico, os ensaios foram realizados em campo, em aceleração livre e marcha lenta.

Foram usados dois veículos utilitários do ciclo Diesel abastecidos com óleo diesel metropolitano coletado em dez postos de combustível da RMSP e óleo lubrificante mineral. As características dos veículos estão descritas abaixo.

- Veículo V_1 - fabricado em 1998, equipado com motor 2,15 L de capacidade volumétrica, torque de 31 kgf.m de 1.600 rpm, potência de 95 kW a 3.800 rpm e cerca de 98.500 km de uso;
- Veículo V_2 - fabricado em 2005, equipado com motor 3,9 L de capacidade volumétrica, torque de 51 kgf.m de 1.500 rpm, potência de 141 CV e cerca de 16.500 km de uso;

Os veículos foram ensaiados sob as seguintes condições:

- Ensaio de aceleração livre

O ensaio é realizado por meio de uma série de acelerações livres, conforme a norma ABNT NBR 13037 (2001), que descreve o método de determinação da opacidade do gás de escapamento de veículos automotores movidos a diesel, em condição de aceleração livre e com utilização do opacímetro. Esse método é utilizado como indicativo do estado de regulagem do motor, para veículos diesel em uso (CETESB, 2006) e apresenta a vantagem de ser um processo simples, sem dinamômetros caros, ou demoradas medições em circuitos de testes.

Inicialmente, o motor é levado da marcha lenta à rotação de corte do combustível. As próprias massas do mecanismo de acionamento atuam como carga para o motor, que percorre dinamicamente todas as situações de carga até a total. Esse ensaio teve origem na necessidade de monitorar as condições de queima do combustível, como um indicador da regulagem do motor e de otimização do consumo, tornando-se uma importante ferramenta para o controle das emissões.

- Ensaio de marcha lenta

Nesse regime, a velocidade angular do motor especificada pelo fabricante deve ser mantida durante a operação do motor sem carga e com os controles do sistema de alimentação de combustível, acelerador e afogador, na posição de repouso. Representa a realidade atual dos centros urbanos devido aos constantes congestionamentos, em especial a encontrada nos ambientes confinados como túneis, onde existem más condições de dispersão de poluentes.

4.2.1.1 Sistema de Amostragem

Em ambos os ensaios acima citados, a coleta de material particulado foi realizada adaptando a sonda coletora diretamente ao cano de descarga dos veículos. Antes do fluxo de poluentes emitidos ser direcionado ao MiniVol e a separação de

partículas realizada da mesma forma descrita para os veículos leves do ciclo Otto, os poluentes passaram por um dispositivo construído para condensar o vapor de água presente na de exaustão. A vazão de amostragem é a do próprio MiniVol (5 a 7 L/min.).

4.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA DO MATERIAL PARTICULADO COLETADO

A análise gravimétrica foi utilizada para determinação da massa de material particulado retido em cada filtro, fino (0,4 μm) e grosso (8,0 μm), de polycarbonato (marca Nuclepore). Antes da pesagem, a massa do filtro foi estabilizada por aproximadamente 48 horas em ambiente climatizado, com temperatura entre 20 e 30°C e umidade relativa entre 25 e 40%. Além disso, foram expostos a uma fonte radioativa de Amerício para neutralizar as cargas elétricas presentes na superfície do filtro, que poderiam alterar os resultados da pesagem. Em seguida, com a utilização de uma balança eletrônica de precisão de 1 μg - marca METTLER, número de série E36943 - foram obtidas as massas dos filtros.

Após a coleta do material particulado, os filtros passaram pelos mesmos procedimentos iniciais de estabilização da massa, e em seguida foram novamente pesados. A quantidade de material particulado depositado foi então determinada por diferença entre a massa final e inicial de cada filtro.

Para o controle de interferências naturais em todos os filtros, no experimento foram utilizados alguns filtros que serviram de brancos.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DA TAXA DE EMISSÃO

A concentração de partículas emitidas foi determinada conforme ABNT NBR 6601 (2005), sendo obtida pela razão da massa coletada em cada filtro pelo volume amostrado. Dessa forma, tem-se que:

$$C = \frac{M_{mp}}{V_{ac}}$$

Onde:

C = concentração em mg/m³;

M_{mp} = massa de material particulado coletado em cada filtro, determinada pela diferença entre as massas final e inicial (M_f-M_i), em mg;

V_{ac} = volume amostrado corrigido em m³. Corresponde a uma pequena amostra coletada com a mesma composição da mistura dos poluentes emitidos com o ar de diluição, nas condições normais de temperatura e pressão (293,15 K e 101,325 kPa). É obtido por:

$$V_{ac} = \frac{V_a \times P_B \times 293,15}{(273,15 + T) \times 101,3} \times \frac{1}{1000}$$

Onde:

V_a = volume amostrado em L, que corresponde à parcela de emissão que passa pela bomba de sucção e pelo filtro de coleta. É obtido somando-se o valor final do rotâmetro (medidor de fluxo) com o valor inicial e posteriormente dividido por dois, sem correção.

P_B = pressão barométrica em KPa;

T = temperatura em °C;

$\frac{1}{1000}$ = fator de transformação de unidades de L para m³.

Após o cálculo da concentração, a taxa de emissão de partículas pode ser obtida por (ABNT NBR 6601, 2005):

$$Te = C \times (V_{ac} + V_{cvs}) \times \frac{1}{D_{percorrida}}$$

Onde:

Te = taxa de emissão em g/km;

V_{cv} = volume total de poluentes do escapamento em m^3 , diluído num fluxo de ar ambiente purificado, amostrado na entrada do CVS e corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (293,15 K e 101,325 kPa);

$D_{percorrida}$ = distância percorrida pelo veículo em km, determinada pelo dinamômetro de chassi.

Segundo a NBR 6601, observa-se que devido ao uso de filtro absoluto no sistema de admissão do ar de diluição, a massa de particulados deste foi assumida igual à zero.

4.5 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Após todos os filtros serem analisados gravimetricamente, a determinação da composição elementar das partículas coletadas foi feita pelo método PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*). Trata-se de um método não destrutivo que possibilita a obtenção de medidas de massa isentas de erros sistemáticos por estar diretamente ligado à determinação do coeficiente de resposta.

O método PIXE baseia-se na espectroscopia de raios-X, onde a amostra é irradiada por um feixe de íons com energia de alguns MeV, produzido por um acelerador nuclear de partículas. O feixe de íons incidente ioniza e desloca os elétrons das camadas eletrônicas internas (K ou L) dos átomos. Quando as vagas resultantes são preenchidas espontaneamente por elétrons mais periféricos, ocorre a emissão de raios-X característicos, que são coletados por um detector de alta resolução, de estado sólido de Si(Li) (PINHO *et al.*, 1979).

A análise PIXE foi realizada no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), com a colaboração do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando-se feixe de prótons com 2,4 MeV de energia. O sistema PIXE instalado no LAMFI é composto por um acelerador Pelletron tipo Tandem, modelo 5SDH, com *stripper* gasoso (nitrogênio), e pode alcançar a tensão máxima no terminal de até 1,7 MV. Limitado pela absorção na janela do detector, o método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos de número atômico maiores que

dez ($Z > 10$), com limite de detecção de $\mu\text{g/g}$ e precisão de 5 a 30% em amostras reduzidas, até o limite inferior de aproximadamente 1 ng/cm^2 de massa (TABACNIKS, 1996).

De acordo com TABACNIKS (1996), o número de raios-X do elemento i (Y_i), com energia característica E_i detectado conforme:

$$Y_i = [\sigma_i(E_{\text{ion}}) \cdot Tl_i \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{s}{\cos\theta} \cdot \frac{N_o}{s \cdot A_i \cdot C_{\text{ion}}}] \cdot C_v \cdot t_i$$

Onde:

$\sigma_i(E_{\text{ion}})$: seção de choque de produção de raios-X do elemento i , por ions de energia E_{ion} ;

Tl_i : absorção de raios-X de energia E_i pelos absorvedores;

ε_i : eficiência intrínseca do detector para raios-X de energia E_i ;

Ω : ângulo sólido do sistema de detecção;

s : seção transversal do feixe;

$\frac{s}{\cos\theta}$: área irradiada da amostra;

N_o : número de Avogadro;

A_i : massa atômica do elemento i presente na amostra;

C_{ion} : carga do ion utilizado;

C_v : carga viva de irradiação;

t_i : espessura do elemento i .

A grandeza entre colchetes é definida como o fator de resposta do sistema PIXE, R_i . Assim, para a quantificação dos elementos presentes numa amostra irradiada faz-se necessário a obtenção da curva de fator de resposta do sistema PIXE, a partir da irradiação de alvos de calibração, com composição e espessura conhecidas. Dessa forma, tem-se:

$$R_i = \frac{Y_i}{C_v \cdot t_i}$$

Onde:

Y_i : integral da área do fotopico para o elemento i do alvo de calibração;

C_v : carga viva de irradiação do alvo de calibração;

t_i : espessura do alvo de calibração, em unidade de massa por unidade de área para o elemento i .

Conhecendo-se o fator de resposta para cada elemento (R_i) e a área total da amostra de interesse (S_a), a massa m_i dos elementos presentes nessa amostra será dada por:

$$m_i = t_i \cdot S_a = \frac{Y_i \cdot S_a}{C_v \cdot R_i}$$

Cada amostra foi irradiada por 600 s com um feixe de H^+ de 2,4 MeV, e uma corrente que variou de 20 nA a 45 nA. Para verificar a possibilidade de identificar alguns elementos-traço adicionais porventura existentes e de interesse ao presente estudo, um grupo de amostras foi irradiado por 1200 s. O resultado, porém, apenas realçou os fotopicos dos metais já identificados anteriormente.

A análise dos espectros de raios-X foi obtida com o auxílio de um programa de ajustes de espectros, o WinQXAS. O programa foi elaborado e patrocinado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) para ajudar os laboratórios do mundo inteiro, em técnicas analíticas de espectroscopia de raio-X, onde são aplicadas análise elementar de amostras diferentes. Esse sistema pode ler espectros de raios X experimentais em formato IAEA (*.spe); gera arquivos de modelo para análise de fotopicos (*.inp); de resultados das áreas dos fotopicos (*.asr , para serem utilizados em análises de concentração); (*.out para impressão); de resultados para gerar gráficos de espectros (*.dmp) (ESTEVAM, 2005).

O programa WinQXAS está disponível para download no endereço <<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php>>.

De forma análoga ao realizado na análise gravimétrica, a quantificação elementar final ocorreu após a subtração dos valores dos filtros brancos.

Na Figura 20 apresenta-se o exemplo de uma análise realizada pelo WinQXAS com os fotopicos de elementos identificados.

Figura 20 – Exemplo de fotopicos dos elementos identificados pelo WinQXAS.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para interpretação dos dados analíticos foram aplicados métodos estatísticos, utilizando o pacote estatístico computacional *STATISTICA* versão 6.0 para Windows, e programas como Excel (Microsoft Office).

4.6.1 Estatística Descritiva

A estatística descritiva baseia-se na análise exploratória das informações sobre as características numéricas da amostra. Para as variáveis quantitativas é comum usar resumos numéricos para as medidas de tendência central e de dispersão (MASSAD *et al.*, 2004).

4.6.1.1 Medidas de Tendência Central

As medidas de tendência central mais comumente empregadas são a média, a mediana e a moda. Sua função é descrever a localização central de uma distribuição. Neste estudo, foi adotada a média amostral, que representa a média aritmética ($\bar{X}$) e é calculada pela relação entre a soma de todas as observações (X_n) e o número de observações (n), representada por:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

A média tem a vantagem de utilizar todos os valores da amostra, entretanto, é muito sensível a valores extremos, que podem influenciar os resultados.

O percentil, outra medida de tendência central utilizada, é o ponto abaixo do qual a porcentagem específica de observações ocorre, ou seja, o n-ésimo percentil é o ponto abaixo do qual estão n% das observações e acima dele, (100 - n%) das observações (MASSAD *et al.*, 2004).

4.6.1.2 Medidas de Dispersão

Segundo MASSAD *et al.* (2004), as medidas de dispersão, como a variância e o desvio padrão, representam o grau de concentração dos valores em torno da medida de tendência central.

A variância (s^2) avalia os desvios das observações em relação à média. É obtida pela soma dos quadrados das diferenças entre cada observação (X_i) e sua média ($\bar{X}$), dividida por $n-1$, onde n é o tamanho da amostra.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

O desvio-padrão (s) é a raiz quadrada da variância. Quanto mais próximo os números forem da média, menor a dispersão e o desvio-padrão.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

4.6.1.3 Gráfico-Caixa (*Box-Plot*)

O gráfico-caixa ou *box-plot* é um diagrama esquemático usado para representar os dados obtidos (média, mediana, percentil, erro padrão, desvio padrão e intervalo de confiança) e indicar valores anômalos (*outliers*) que aparecerão fora do gráfico, quando houver.

Graficamente, o *box-plot* consiste de uma caixa onde o valor central é a média (no caso deste estudo). A altura da caixa é igual à média adicionada e subtraída de um erro padrão. A amplitude dos dados é representada por linha, que correspondem aos limites mínimos e máximos (*lower bound & upper bound*) e indicam o intervalo mínimo e máximo em que a média se encontra. Esses limites foram calculados com 95% de intervalo de confiança (MASSAD *et al.*, 2004).

4.6.2 Análise de Agrupamento

A análise de agrupamento (*clusters analysis*) é uma técnica de análise multivariada aplicada com o objetivo de agregar objetos (amostras ou entidades) que possuam propriedades semelhantes dentro de um conjunto de dados. A partir de um conjunto são calculadas as distâncias entre todos os pontos desse conjunto, formando um agrupamento de dados (objetos) com as menores distâncias calculadas. Sobre os grupos formados são calculadas novamente as distâncias entre eles e formados novos agrupamentos. Este procedimento é repetido até se obter um último nível de agrupando todos os elementos (Gerab *apud* CASTANHO, 1999).

Para melhor visualização espacial dos agrupamentos obtidos os mesmos são representados por uma árvore de agrupamento, também chamada dendograma.

Neste estudo, o grau de associação entre os metais foi definido com a utilização do Método de Ward (método de variância mínima) combinado com a medida de distância euclidiana.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentadas as concentrações e taxas de emissão das partículas coletadas e as concentrações de elementos-traço obtidas pela técnica de espectroscopia de raios-X (PIXE), permitindo com base nessas informações, a discussão dos dados obtidos.

5.1 MASSA DE PARTÍCULAS

5.1.1 Concentração

Nos veículos do ciclo Otto, o material particulado foi coletado com um amostrador MiniVol durante ensaios padronizados em dinamômetro de chassi. A concentração de partículas coletadas no túnel de homogeneização, após os poluentes emitidos pelos veículos, a gasolina e a álcool, serem diluídos com ar ambiente, é apresentada em formato de tabelas no Apêndice B e graficamente, na Figura 21.

Figura 21 – Concentrações de partículas (PM₁₀) nos diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$, nas frações fina e grossa, coletadas em filtros de policarbonato, na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool.

Nota: (*) Número do ensaio para o combustível ensaiado mais de uma vez.

Os dados obtidos foram estatisticamente analisados e na Tabela 11 são apresentados a média, o desvio padrão, a soma, o mínimo, o máximo, o percentil P(25) e o percentil P(75) das concentrações de material particulado (PM₁₀) coletado na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool.

Tabela 11 – Estatística descritiva da soma das frações fina e grossa de partículas (PM₁₀) coletadas na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool.

Veículo	n	Média (mg/m ³)	Desvio Padrão (mg/m ³)	Soma (mg/m ³)	Mínimo (mg/m ³)	Máximo (mg/m ³)	P(25) (mg/m ³)	P(75) (mg/m ³)
Gasolina	9	0,411	0,241	3,702	0,161	0,775	0,223	0,624
Álcool	5	0,142	0,053	0,709	0,077	0,192	0,092	0,182

Nota: n = Número de casos

Para os veículos movidos a gasolina, o P(25) da soma das frações fina e grossa de PM₁₀ observado nas amostras coletadas foi igual a 0,223 mg/m³, o que significa que 25% das concentrações de partículas obtidas foram inferiores a 0,223 mg/m³.

Estão situadas no P(25) as concentrações de PM₁₀ coletado na exaustão do veículo a gasolina quando abastecido com:

- GPE_{ADL} – Concentração: 0,161 mg/m³;
- G_{Comercial} – Concentração: 0,187 mg/m³, e
- GPE_{ADT ADL 2} – Concentração: 0,223 mg/m³.

O P(75), por sua vez, foi igual a 0,624 mg/m³. As concentrações PM₁₀ na exaustão dos veículos abastecidos com G_{Premium} e GPE_{ADT ADL 1} apresentaram os maiores valores de emissão e situaram-se acima do P(75), correspondendo a 0,775 mg/m³ e 0,725 mg/m³, respectivamente.

De acordo com o perfil das concentrações de partículas apresentado na Figura 22, a utilização de G_{Premium} resultou numa emissão superior às demais, provavelmente devido às características especiais do combustível que evitam o acúmulo de resíduos

no motor. Embora tenha sido considerado um valor anômalo, foi mantido no cálculo de emissões.

Quanto ao veículo movido a álcool, nenhuma concentração de PM_{10} coletada na exaustão apresentou desvio acentuado do padrão normal. O P(25) de material particulado (PM_{10}) nas amostras coletadas foi igual a $0,092 \text{ mg/m}^3$, enquanto o P(75) foi equivalente a $0,0182 \text{ mg/m}^3$.

Figura 22 – Perfil das concentrações de partículas (PM_{10}), soma das frações fina e grossa, nas amostras coletadas na exaustão do veículo a gasolina e a álcool.

O estudo mostrou que o veículo a gasolina apresentou maior concentração média de emissão de partículas PM_{10} , correspondente a $0,411 \text{ mg/m}^3$, cerca de três vezes superior à concentração média do veículo movido a álcool, cujo valor foi de $0,142 \text{ mg/m}^3$.

Na Figura 23 é apresentada a concentração média das frações fina e grossa coletadas nos gases de exaustão. O veículo a gasolina apresentou emissão média de

partículas finas equivalente a $0,283 \text{ mg/m}^3$ e de partículas grossas a $0,126 \text{ mg/m}^3$, ou seja, a concentração de partículas finas na emissão do veículo a gasolina correspondeu a aproximadamente 70% da massa total de partículas coletadas.

Para os veículos a álcool, as concentrações médias de emissão de partículas finas e grossas foram de $0,090 \text{ mg/m}^3$ e $0,051 \text{ mg/m}^3$, respectivamente. Assim, nos veículos a álcool, as partículas finas corresponderam a aproximadamente 65% da massa total de partículas coletadas.

Figura 23 – Perfil das concentrações das frações fina e grossa de partículas (PM_{10}) nas amostras coletadas na exaustão do veículo a gasolina e a álcool.

Nos veículos do ciclo Diesel, a coleta de material particulado foi realizada adaptando-se a sonda de amostragem diretamente no cano de descarga do veículo, e a concentração de poluentes emitidos foi determinada no fluxo bruto de emissão, durante ensaios de aceleração livre (AL) e marcha lenta (ML). Na Figura 24

apresenta-se a concentração bruta de partículas coletadas durante os ensaios, que é representada em tabelas no Apêndice B.

Figura 24 – Concentrações de partículas (PM₁₀) nos diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$, nas frações fina e grossa, coletadas em filtros de polycarbonato, na exaustão dos veículos diesel.
Nota: (*) Número do ensaio para o mesmo veículo e condições.

Os dados obtidos nos ensaios com os veículos a diesel foram estatisticamente analisados e na Tabela 12 é apresentada uma síntese dos valores obtidos.

Tabela 12 – Estatística descritiva da soma das frações fina e grossa de partículas (PM₁₀) coletadas na exaustão dos veículos a diesel.

Veículos	n	Média (mg/m ³)	Desvio Padrão (mg/m ³)	Soma (mg/m ³)	Mínimo (mg/m ³)	Máximo (mg/m ³)	P(25) (mg/m ³)	P(75) (mg/m ³)
Diesel	8	20,166	9,547	161,330	12,841	39,005	13,641	26,370

Nota: n = Número de casos.

A concentração média da soma das frações fina e grossa de PM₁₀ foi de 20,166 mg/m³. O veículo a diesel V₁ em ensaio de marcha lenta (V₁ ML) e o veículo V₂ em um dos ensaios em aceleração livre (V₂ AL₁) apresentaram concentrações respectivamente de 28,338 mg/m³ e 39,005 mg/m³, situando-se acima do P(75). A concentração resultante de V₂ AL₁ apresentou um desvio acentuado do padrão

normal de emissão de partículas para essa categoria de veículos, sugerindo possíveis anomalias. Foram avaliados os relatórios dos ensaios e não foi encontrada qualquer irregularidade, sendo o valor mantido nos cálculos.

Conforme o perfil mostrado na Figura 25, observa-se que o veículo a diesel V_1 apresentou emissão média de partículas de $26,370 \text{ mg/m}^3$, aproximadamente 1,5 vezes superior quando comparada à emissão do veículo a diesel V_2 , equivalente a $18,098 \text{ mg/m}^3$. Durante a amostragem, o veículo V_1 chegou a desativar a bomba de amostragem do MiniVol pela colmatção dos filtros de policarbonato.

Figura 25 – Perfil das concentrações de partículas (PM_{10}) soma das frações fina e grossa nas amostras coletadas na exaustão dos veículos a diesel dos tipos V_1 e V_2 .

Após análise da situação, concluiu-se que a emissão superior do veículo a diesel V_1 está associada à tecnologia do veículo e a deterioração de seus componentes com o uso, pois o veículo V_1 foi fabricado em 1998 e acumulou cerca de 98.500 km de uso, enquanto o veículo V_2 , fabricado em 2005, conta com

tecnologia moderna e possui apenas 16.500 km de uso. As emissões apresentadas pelo veículo V_1 estão mais próximas da realidade das emissões nos grandes centros urbanos, pois 70% da frota nacional têm mais de cinco anos de circulação e a metade das emissões totais de poluentes na RMSP procede de apenas 24% da frota, que corresponde à parcela com cerca de 15 anos (SMA, 2002).

A figura 26 apresenta separadamente as concentrações de partículas finas e grossas coletadas nos veículos V_1 e V_2 . Ressalta-se que os valores negativos apresentados com o intervalo de confiança na Figura 26 não tem significado físico.

Figura 26 – Perfil das concentrações das frações fina e grossa de partículas (PM_{10}) nas amostras coletadas na exaustão dos veículos a diesel.

A concentração de emissão de partículas finas na exaustão do veículo a diesel V_1 foi de $18,820 \text{ mg/m}^3$, cerca de 2,5 vezes superior à concentração de partículas grossas, que foi de $7,567 \text{ mg/m}^3$. O veículo a diesel V_2 , por sua vez, apresentou concentração de emissão de partículas finas de $16,236 \text{ mg/m}^3$, 9 vezes superior à de

partículas grossas, correspondente a $1,862 \text{ mg/m}^3$. Desse modo, pode-se concluir que os veículos a diesel com novas tecnologias emitem menos partículas, entretanto, das partículas emitidas, 90% está na fração fina.

5.1.1.1 Comparação entre as Concentrações de Emissão dos Veículos a Gasolina, a Álcool e a Diesel

A realização de ensaios padronizados em um mesmo ciclo de condução permitiria a comparação entre as emissões dos veículos do ciclo Otto e do ciclo Diesel. Todavia, apesar das particularidades e diferenças existentes entre os ensaios realizados nesse estudo, será apresentada a seguir uma proposta de comparação entre as concentrações de emissão de partículas (PM_{10}).

Durante os ensaios realizados, a determinação da concentração de partículas dos veículos a gasolina e a álcool foi realizada com emissão diluída, sendo determinadas as razões de diluição. A concentração bruta de emissão pode ser obtida após utilização da fórmula a seguir:

$$C_{\text{diluida}} = \frac{C_{\text{bruta}}}{\text{Razão de diluição}}$$

Onde:

C_{diluida} : concentração de partículas coletadas no túnel de homogeneização, de acordo com a ABNT NBR 6601 (2005), em mg/m^3 ;

Razão de diluição: determinada conforme ABNT NBR 6601 (2005) em sistema de diluição de amostragem de volume constante (CVS), adimensional.

Para efetuar-se a comparação, na Figura 27, são apresentadas as concentrações de PM_{10} coletadas diretamente no fluxo de exaustão dos veículos a diesel, sem diluição com ar ambiente, e as concentrações estimadas dos veículos a gasolina e a álcool, calculadas conforme fórmula citada acima.

Figura 27 – Concentrações brutas de partículas (PM_{10}) coletadas nos veículos a gasolina, a álcool e a diesel.

Nota: (*) Número do ensaio para o mesmo veículo e condições.

Na Figura 28 é apresentada a concentração média de partículas coletadas nos veículos a diesel, que foi de $20,166 \text{ mg/m}^3$. Observam-se ainda as médias das estimativas de concentrações brutas emitidas pelos veículos a gasolina e a álcool, que foram de $7,085 \text{ mg/m}^3$ e $2,881 \text{ mg/m}^3$, respectivamente.

Neste contexto, ressaltadas as devidas proporções das características dos ensaios e de coleta de material particulado, é possível afirmar que os veículos a diesel apresentaram uma concentração de emissão aproximadamente 7 vezes maior que o veículo a álcool e 3 vezes maior que o veículo a gasolina.

Figura 28 – Perfil das concentrações brutas de partículas (PM₁₀) coletadas nos veículos a gasolina, a álcool e a diesel.

5.1.2 Taxa de Emissão dos Veículos a Gasolina e a Álcool

A coleta nos veículos a gasolina e a álcool foi feita na exaustão do veículo conforme ensaio padronizado pela norma da ABNT NBR 6601 (2005), em dinamômetro de chassi. Esse ensaio permite simular as condições reais de uso do veículo e do motor, como se o veículo estivesse em trânsito normal, permitindo inclusive a determinação da distância percorrida durante cada ensaio e assim expressar a emissão em massa por distância.

As taxas de emissão de PM₁₀ - soma das frações fina e grossa - dos veículos a gasolina e a álcool são apresentadas na Figura 29, com os valores de média de taxa de emissão e intervalos de confiança.

Figura 29 – Perfil das taxas de emissão de PM_{10} dos veículos a gasolina e a álcool.

De acordo com os resultados, os valores médios de taxa de emissão de PM_{10} para os veículos a gasolina e a álcool, correspondem a 6,315 mg/km e 2,212 mg/km , respectivamente. Para os veículos a diesel não pôde ser determinada a taxa de emissão devido às peculiaridades dos ensaios realizados, que foram realizados com os veículos estacionados e não permitem o cálculo da distância percorrida.

Na Tabela 13 são apresentados os valores médios de taxas de emissão e os respectivos valores de média, desvio padrão, soma, mínimo, máximo, P(25) e P(75), de PM_{10} dos veículos a gasolina e a álcool.

Tabela 13 – Estatística descritiva da emissão de PM_{10} dos veículos a gasolina e a álcool.

Veículos	n	Média (mg/km)	Desvio Padrão (mg/km)	Soma (mg/km)	Mínimo (mg/km)	Máximo (mg/km)	P(25) (mg/km)	P(75) (mg/km)
Gasolina	9	6,315	3,682	56,839	2,496	11,831	3,423	9,641
Álcool	5	2,212	0,832	11,058	1,202	3,001	1,449	2,876

Nota: n = Número de casos.

Na Figura 30 é possível visualizar as diferenças entre as taxas de emissão das frações fina e grossa de PM_{10} coletadas na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool.

Figura 30 – Perfil das taxas de emissão das frações fina e grossa de PM_{10} , dos veículos a gasolina e a álcool.

A taxa de emissão média da fração fina do veículo a gasolina foi igual a 4,351 mg/km, praticamente o dobro da taxa correspondente à fração grossa que foi

de 1,964 mg/km. Os limites mínimos e máximos de taxa de emissão foram respectivamente iguais a 2,061 mg/km e 7,802 mg/km para a fração fina e a 0,333 mg/km e 4,028 mg/km para a fração grossa.

Para o veículo a álcool a taxa de emissão média da fração fina foi igual a 1,411 mg/km, praticamente o dobro da taxa correspondente à fração grossa que foi de 0,800 mg/km. Os limites mínimos e máximos de taxa de emissão foram respectivamente iguais a 0,469 mg/km e 1,887 mg/km para a fração fina e a 0,0 mg/km e 1,136 mg/km para a fração grossa.

Ressalta-se que tanto para o veículo a gasolina como para o veículo a álcool, a taxa de emissão média de PM₁₀ fração fina foi aproximadamente o dobro da taxa de emissão média de PM₁₀ fração grossa.

5.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

As concentrações de PM₁₀ coletadas nos filtros de policarbonato, frações fina e grossa, foram submetidas à análise de espectroscopia de raios-X (PIXE) para a identificação de suas composições elementares.

A técnica de espectroscopia de raios-X (PIXE) mostrou-se adequada para a determinação simultânea dos elementos depositados diretamente sobre filtros de policarbonato, descartando a necessidade do pré-tratamento das amostras.

Nas Tabelas 14, 15 e 16, apresenta-se a análise estatística descritiva dos resultados obtidos.

Tabela 14 – Estatística descritiva dos metais presentes nas frações fina e grossa do material particulado amostrado pelo MiniVol na exaustão do veículo a gasolina.

		Material particulado fino				Material particulado grosso			
Elementos		Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desvio padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desvio padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
V E Í C U L O	Al	2,707	2,829	<0,001	6,384	0,458	0,597	<0,001	1,219
	Si	1,130	0,201	0,953	1,581	0,164	0,315	<0,001	0,816
	K	0,048	0,044	<0,001	0,118	0,196	0,437	<0,001	1,271
	Ca	0,971	0,537	0,055	1,864	0,495	0,667	<0,001	1,748
	Cr	0,103	0,292	<0,001	0,827	0,002	0,005	<0,001	0,015
A	Mn	0,024	0,069	<0,001	0,196	0,048	0,067	<0,001	0,171
	Fe	4,692	1,811	1,849	8,015	7,118	7,608	0,436	21,456
	Ni	0,029	0,027	<0,001	0,067	0,105	0,173	0,012	0,529
G A S O L I N A	Cu	0,068	0,049	0,016	0,134	0,171	0,232	<0,001	0,712
	Zn	0,316	0,429	<0,001	0,954	0,386	0,541	<0,001	1,136
	Pt	0,002	0,003	<0,001	0,008	0,002	0,004	<0,001	0,010
	Pb	0,109	0,075	0,013	0,229	0,120	0,066	0,039	0,213

Notas:

Número de amostras = 7

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

Tabela 15 – Estatística descritiva dos metais presentes nas frações fina e grossa do material particulado amostrado pelo MiniVol na exaustão do veículo a álcool.

Elementos	Material particulado fino					Material particulado grosso			
	Média (µg/m ³)	Desvio padrão (µg/m ³)	Mínimo (µg/m ³)	Máximo (µg/m ³)		Média (µg/m ³)	Desvio padrão (µg/m ³)	Mínimo (µg/m ³)	Máximo (µg/m ³)
V E Í C U L O	Al	0,117	0,235	<0,001	0,469	ND	ND	ND	ND
	Si	1,248	0,547	0,911	2,063	0,102	0,205	<0,001	0,409
	K	0,334	0,075	0,254	0,431	0,019	0,038	<0,001	0,075
	Ca	1,452	0,530	0,882	2,157	0,078	0,106	<0,001	0,224
	Cr	ND	ND	ND	ND	0,030	0,059	<0,001	0,118
A	Mn	0,006	0,012	<0,001	0,023	0,007	0,015	<0,001	0,029
	Fe	3,975	0,751	3,112	4,707	1,339	2,031	<0,001	4,327
Á L	Ni	0,098	0,026	0,067	0,123	0,016	0,010	0,004	0,028
C	Cu	0,039	0,026	<0,001	0,058	0,010	0,012	<0,001	0,027
O	Zn	0,066	0,124	<0,001	0,252	ND	ND	ND	ND
O	Pt	ND	ND	ND	ND	0,002	0,002	<0,001	0,004
L	Pb	0,020	0,015	<0,001	0,036	0,019	0,012	0,008	0,031

Notas:

Número de amostras = 4

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

Tabela 16 – Estatística descritiva dos metais presentes nas frações fina e grossa do material particulado amostrado pelo MiniVol na exaustão do veículo a diesel.

		Material particulado fino				Material particulado grosso			
Elementos		Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desvio padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desvio padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
V	Al	3,735	4,531	<0,001	9,169	ND	ND	ND	ND
E									
Í	Si	10,059	13,403	0,805	29,971	ND	ND	ND	ND
C									
U	K	0,441	0,401	0,071	0,847	0,453	0,470	<0,001	0,892
L									
O	Ca	14,646	7,448	4,657	22,151	8,820	7,493	<0,001	18,166
A	Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Mn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Fe	3,224	1,163	2,021	4,607	3,369	6,737	<0,001	13,474
D									
I	Ni	0,316	0,091	0,225	0,422	0,061	0,074	<0,001	0,149
E	Cu	0,530	0,256	0,284	0,850	0,283	0,449	<0,001	0,943
S	Zn	2,301	2,372	0,180	5,197	ND	ND	ND	ND
E									
L	Pt	0,022	0,037	<0,001	0,076	0,098	0,046	0,052	0,151
	Pb	0,233	0,219	0,036	0,512	0,221	0,165	0,066	0,449

Notas:

Número de amostras = 4

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

5.2.1 Análise de Agrupamento de Variáveis

Os resultados das amostras coletadas nos filtros de polycarbonato e definidas pela técnica de espectroscopia de raios-X, foram submetidos à análise de agrupamento de variáveis com o objetivo de determinar a relação entre os metais presentes.

O grau de associação entre os metais foi definido com a utilização do Método de Ward (método de variância mínima) combinado com a medida de distância euclidiana. Os dendogramas (árvores de agrupamento), representados pelas Figuras 31, 32, 33, 34, 35 e 36, mostram graficamente o resultado da análise de agrupamento

e o grau de similaridade entre os metais da fração fina e grossa do PM_{10} obtidos nas campanhas de amostragem realizadas.

O dendograma da fração fina dos metais coletados na exaustão do veículo a gasolina é mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração fina da exaustão do veículo a gasolina.

Após observação do dendograma, nota-se a formação de 3 grupos:

- **Grupo 1:** formado pelos metais K, Mn, Ni, Pt, Cu, Pb, Cr e Zn. Esses metais são encontrados em baixas concentrações e encontram-se na maioria das vezes como impurezas dos combustíveis e óleos lubrificantes.

Segundo CADLE *et al.* (1997), o Zn, por exemplo, é adicionado ao óleo do motor sob a forma de tiofosfato de zinco como componente anti-desgaste e

anti-oxidação. Da mesma forma, o Cu é adicionado como anti-oxidante, podendo estar presente ainda na fração grossa de partículas devido ao desgaste dos rolamentos ou de outros componentes do motor.

Elementos como o Pb e a Pt, podem ser encontrados no combustível e no óleo do motor devido à presença de outros aditivos, sendo que esse último pode ainda ser originário do conversor catalítico. ARTELT *et al.* (1999b) e ZEREINI *et al.* (2001) atribuem a baixa concentração de Pt oriundo do conversor catalítico à tendências de decréscimo de emissão com o envelhecimento.

- **Grupo 2:** formado pelos elementos Si e Ca, que são componentes do aditivo-detergente adicionado ao combustível.

Na investigação da composição dos elementos presentes na exaustão dos veículos a gasolina, Ristovski *et al. apud* MORAWSKA e ZHANG (2002) observaram que Ca, Zn e Fe, foram os elementos encontrados de forma mais abundante, estando presentes no diâmetro de partícula de 0,1 μm . A presença dos mesmos foi associada aos aditivos do óleo lubrificante.

- **Grupo 3:** os elementos Al e Fe se distanciaram dos demais grupos (1 e 2), pois encontram-se em concentrações elevadas em relação aos demais. Os teores desses metais respondem por aproximadamente 73% do teor total de metais presentes na exaustão. O Al é um dos elementos mais comuns na exaustão dos veículos a gasolina, principalmente devido ao uso dos conversores catalíticos com substrato a base de Al_2O_3 . Tendência similar foi apontada por Kitto *et al. apud* HUAG *et al.*, 1994.

No dendograma da fração grossa dos metais coletados na exaustão do veículo a gasolina, Figura 32, o que chama a atenção é que o elemento Fe se distancia dos demais. Os teores desse elemento respondem por aproximadamente 77% do teor total de metais presentes na exaustão.

A elevada concentração de Fe deve-se provavelmente ao processo de corrosão das partes internas do motor e dos dutos, sendo observada durante o ensaio a presença de partícula de corrosão do Fe nos filtros de policarbonato.

Figura 32 – Dendrograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração grossa da exaustão do veículo a gasolina.

Na Figura 33 tem-se o dendrograma da fração fina dos metais coletados na exaustão do veículo a álcool.

Figura 33 – Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração fina da exaustão do veículo a álcool.

Nesse caso, observa-se a formação de 4 grupos:

- **Grupo 1:** formado pelos metais Cr, Pt, Mn, Pb, Cu, Ni e Zn, que foram encontrados em baixas concentrações. Não foram detectadas concentrações mensuráveis dos elementos Cr e Pt após a subtração dos valores de branco, e a presença de Mn foi encontrada em apenas uma amostra, de um total de cinco.

A contaminação por Zn pode ocorrer no processo de produção do álcool, bem como nas etapas de transporte e armazenamento.

Alguns metais, como Cu, Fe, Mn, Zn e Mo, estão relacionados à absorção de micronutrientes presentes no solo e às impurezas de combustíveis e óleos lubrificantes.

- **Grupo 2:** formado pelos elementos Al e K. Após a subtração do branco, o Al foi detectado em concentração mensurável em apenas uma amostra, de um total de cinco.
- **Grupo 3:** formado pelos elementos Si e Ca que foram encontrados em médias concentrações.
- **Grupo 4:** formado pelo elemento Fe que se distanciou dos demais e não se agrupou. Os teores desse elemento respondem por aproximadamente 54% do teor total de metais presentes na exaustão.

A contaminação por Fe, assim como por Zn, pode ocorrer no processo de produção, transporte e armazenamento do álcool.

No dendograma da fração grossa dos metais coletados na exaustão do veículo a álcool, Figura 34, nota-se que o elemento Fe teve comportamento idêntico ao observado no dendograma da fração fina. Os teores desse elemento na fração grossa respondem por aproximadamente 83% do teor total.

Quanto aos demais metais, como Al, Si, K, Ca, Ni, Cu, Zn, Pt e Pb, verifica-se que não houve diferença acentuada no comportamento.

Figura 34 – Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração grossa da exaustão do veículo a álcool.

A Figura 35 representa o dendograma da fração fina dos metais coletados na exaustão do veículo a diesel.

Figura 35 – Dendrograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração fina da exaustão do veículo a diesel.

A observação do dendrograma sugere a formação de 3 grupos, com a maioria dos elementos do grupo 2 e 3 pertencendo a mesma origem:

- **Grupo 1:** formado pelos elementos Pt, Mn, Cr, Cu, Pb, Ni e K. Nesse grupo, para os elementos Cr e Mn não foram detectadas concentrações mensuráveis após a subtração dos valores de branco. Os demais elementos, como Pt, Pb, Cu, Ni e K, são encontrados em baixas concentrações, e conforme citado anteriormente, suas presenças devem-se provavelmente à impurezas dos combustíveis e óleos lubrificantes.
- **Grupo 2:** formado pelos elementos Al, Fe e Zn, originalmente presentes na composição do combustível e em aditivos do óleo lubrificante.
- **Grupo 3:** formado pelos elementos Si e Ca, que novamente encontram-se concentrações elevadas em relação aos demais. Os teores desses dois

elementos respondem por aproximadamente 70% do teor total de metais presentes na exaustão.

Em estudos realizados por SHARMA *et al.* (2004) e WANG *et al.* (2003), os teores dos elementos Fe e Ca (elementos da crosta) foram mais elevados que os de Cr, Ni, Pb, Zn e Cd (elementos antropogênicos) e estão diretamente relacionados ao teor de metais presentes no combustível.

No dendograma da fração grossa dos metais coletados na exaustão do veículo a diesel, apresentado na Figura 36 abaixo, os elementos Ca e Fe se distanciaram dos demais. Os teores desses elementos correspondem a aproximadamente 85% do teor total de metais presentes na exaustão do veículo.

Figura 36 – Dendograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Metais coletados na fração grossa da exaustão do veículo a diesel.

5.2.2 Taxa de Emissão dos Metais

Devido às características do ensaio realizado com os veículos do ciclo Otto, que conforme citado anteriormente permitem a determinação da distância percorrida pelo veículo durante o ensaio, pode-se calcular a quantidade de metal emitida por quilometro, representada pela taxa de emissão.

A taxa de emissão dos metais identificados na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool é apresentada na Tabela 23, Apêndice B. Nas figuras 37 e 38 apresentam-se graficamente as distribuições das taxas de emissão, frações fina e grossa, dos metais identificados na exaustão dos veículos a gasolina e a álcool respectivamente.

O veículo a gasolina, apesar de emitir em maior quantidade partículas finas, apresentou emissão de determinados metais predominantemente na fração grossa (Figura 37).

Figura 37 – Distribuição da taxa de emissão, frações fina e grossa, dos metais identificados na exaustão do veículo a gasolina.

A média de Pt obtida nos ensaios do veículo a gasolina foi da ordem de 67,5 ng/km. Os valores obtidos por ARTELT *et al.* (1999a) e Palácios *et al.* (1999b), Moldovan *et al.* (1999) e Rauch *et al.* (2002) apud RAVINDRA *et al.* (2004) foram respectivamente: 9 a 18 ng/km para conversor rodado e 100 ng/km para catalisador

novo; 6 a 8 ng/km; 27 a 313 ng/km e 10,2 ng/km.

Quanto ao veículo a álcool, os metais apresentaram o mesmo comportamento que a distribuição da massa de partículas, concentrando-se em sua maioria na fração fina, conforme pode ser observado na Figura 38.

Figura 38 – Distribuição da taxa de emissão, frações fina e grossa, dos metais identificados na exaustão do veículo a álcool.

Tanto na exaustão dos veículos a gasolina como nos veículos a álcool a presença do Al e do Si tem origem principalmente nos conversores catalíticos uma vez que os motores ensaiados eram de material ferroso, o que sugere a melhora do controle preventivo das emissões de material particulado gerado nos conversores catalíticos.

O Cr nas emissões de veículo a gasolina está presente nas frações fina e grossa e é derivado dos combustíveis e dos óleos lubrificantes utilizados. No veículo a álcool esse metal aparece somente na fração grossa e deve ter origem no óleo lubrificante e no aditivo. Sua presença tanto nas emissões de veículos a gasolina como a álcool requer controle preventivo para evitar a emissão desse metal, que na forma de Cr VI é reconhecidamente carcinogênico por inalação.

6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

O estudo permitiu a caracterização das emissões de partículas (PM_{10}) e metais na exaustão de veículos dos ciclos Otto e Diesel, consideradas as particularidades inerentes aos veículos, combustíveis nacionais e ensaios realizados, ressaltando-se a importância dos resultados relativos aos veículos do ciclo Otto, pela ausência de informações nacionais.

Os resultados mostraram que, sob condições de ensaio padronizado pela ABNT NBR 6601 (2005), o veículo a gasolina apresentou após diluição a maior concentração média de emissão de partículas PM_{10} , correspondente a $0,411 \text{ mg/m}^3$, cerca de três vezes superior à concentração média do veículo movido a álcool, cujo valor foi de $0,142 \text{ mg/m}^3$. As concentrações estimadas no fluxo de emissão sem diluição nos escapamentos dos veículos a gasolina e a álcool foram de $7,085 \text{ mg/m}^3$ e $2,881 \text{ mg/m}^3$, respectivamente. Em termos de taxa de emissão de PM_{10} estes valores médios correspondem a $6,315 \text{ mg/km}$ e $2,212 \text{ mg/km}$, para os veículos a gasolina e a álcool, respectivamente.

A concentração média de partículas coletadas diretamente no fluxo de exaustão dos veículos a diesel, sem diluição com ar ambiente, foi de $20,166 \text{ mg/m}^3$. Neste contexto, ressalvadas as diferenças nas características dos ensaios, da coleta de material particulado e da estimativa de emissão sem diluição dos veículos a gasolina e a álcool, conclui-se que os veículos a diesel apresentaram uma concentração de emissão aproximadamente 7 vezes maior que o veículo a álcool e 3 vezes maior que o veículo a gasolina.

A maior emissão de partículas produzidas pelos veículos do ciclo Diesel em relação aos demais combustíveis está de acordo com o esperado, devido às características de funcionamento desses motores, das quais se ressaltam a ocorrência de combustão com excesso de ar, a auto-ignição do combustível em contato com o ar aquecido pela compressão e a utilização de óleo diesel combustível, que é composto por hidrocarbonetos pesados e possui elevado teor de enxofre. Entretanto, se os veículos Diesel fossem submetidos ao mesmo ensaio padronizado dos veículos Otto seriam esperados valores superiores aos acima citados.

Quanto à menor emissão apresentada pelo veículo do ciclo Otto movido a álcool em relação ao movido a gasolina, as seguintes características do álcool combustível podem ser destacadas:

- é um composto único, mais simples quando comparado com a gasolina, que é constituída pela mistura complexa de hidrocarbonetos (parafinicos, olefinicos, naftênicos e aromáticos), cujas proporções dependem do petróleo e do processo de produção do combustível;
- a ausência de enxofre na composição possibilita combustão com baixíssima formação de partículas, e
- em relação à gasolina, apresenta maior número de octanas e conseqüentemente maior eficiência na combustão.

A média das concentrações da fração fina correspondeu a 70% da concentração total de PM_{10} presente na exaustão do veículo a gasolina, a 65% de concentração total de PM_{10} presente no veículo a álcool e a 83% da concentração total de PM_{10} presente nos veículos a diesel. Assim, o fato de os veículos automotores serem responsáveis por grande parte da emissão de partículas geradas nos centros urbanos e essa emissão concentrar-se predominantemente na fração fina de partículas, reforça a necessidade de controle dessas emissões.

O fato de a taxa de emissão média da fração fina de PM_{10} ser superior à da fração grossa de PM_{10} é de suma importância na tomada de decisões relacionadas a políticas de controle ambiental e de saúde pública nos grandes centros urbanos, uma vez que o metal presente na emissão dos veículos automotores, quando associado às partículas inaláveis finas, pode penetrar de modo profundo no sistema respiratório onde causa danos ao organismo humano, com o agravante de que alguns compostos metálicos, além de apresentarem efeitos carcinogênicos, são também potentes alergogênicos e sensibilizantes (POPE *et al.*, 2002).

No Brasil, o limite máximo de emissão de material particulado para os veículos leves novos do ciclo Diesel é de 0,05 g/km (PROCONVE, 2006). Nos Estados Unidos (EUA), as exigências de controle de poluição ambiental estão cada vez mais restritivas para todas as categorias de veículos. No tocante ao material

particulado, passou a vigorar naquele país, desde 2004 o padrão de emissão para veículos pesados a diesel de 0,0061 g/km (BRANCO e WALSH, 2005).

Embora os veículos do ciclo Diesel emitam reconhecidamente concentrações de partículas superiores às emitidas pelos veículos do ciclo Otto, caso o padrão americano de emissão de material particulado de 0,0061 g/km fosse adotado no Brasil também para veículos do ciclo Otto, cerca 45% dos resultados obtidos neste estudo para o veículo a gasolina, seriam considerados irregulares.

A mesma comparação não pode ser feita com os veículos a diesel devido às peculiaridades dos ensaios realizados, que não permitem a determinação da distância percorrida e consequentemente a determinação das taxas de emissão.

No veículo a gasolina a composição elementar das partículas coletadas mostrou que os metais Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pt e Pb estiveram presentes nas frações fina e grossa de partículas (PM₁₀) emitidas na combustão; no veículo a álcool, de todos esses metais citados, Cr e Pt não foram detectados na fração fina e Al e Zn não o foram na fração grossa; nos veículos a diesel não foram detectados o Cr e Mn na fração fina e Al, Si, Cr, Mn e Zn não o foram na fração grossa. Observa-se que o Pb esteve presente em todos os ensaios realizados nos poluentes da combustão e aparece tanto nas frações de partículas (PM₁₀) fina, como grossa.

As concentrações de Pt identificadas no veículo a gasolina foram da mesma magnitude que as encontradas na literatura internacional. No veículo a álcool foi detectada a presença Pt apenas na fração grossa. Nestes dois veículos não foi identificada a presença de outros metais nobres como Pd e Rh que podem ser originários de conversor catalítico. Todavia, a presença de metais como o Al, o Si e Pt na emissão dos veículos do ciclo Otto sugere a necessidade da realização de um controle preventivo das emissões de material particulado gerado pela utilização de conversores catalíticos.

Quanto aos veículos do ciclo Diesel, foram detectadas concentrações de Pt, possivelmente originada do processo de tratamento da corrente de diesel durante o refino.

A presença do Cr, tanto nas emissões de veículos a gasolina como a álcool requer medidas de controle para evitar a emissão desse metal, que na forma de Cr VI é reconhecidamente carcinogênico por inalação.

A generalização destes resultados deve ser feita com cuidado a fim de evitar eventuais imprecisões que se justificam devido às dificuldades inerentes na determinação dos elementos metálicos diretamente na exaustão dos veículos automotores, às limitações experimentais na determinação de elementos-traço e ao reduzido número de veículos ensaiados frente à frota existente, limitado em função da necessidade de realização de ensaios seguindo o rigor das normas adotadas no Brasil, da infra-estrutura e tempo necessários, do tamanho da amostra representativa e do custo.

A fim de melhorar a confiabilidade e confirmar estatisticamente os resultados faz-se necessária a realização de um maior número de testes, com os combustíveis e veículos ensaiados no mesmo ciclo de condução, de modo a se obter reprodutibilidade e permitir uma análise mais abrangente da grandeza dessas emissões.

Recomendam-se estudos específicos sobre:

- a concentração de metais nos combustíveis: gasolina, álcool e diesel;
- a determinação das taxas de emissão dos veículos a diesel que permitam a comparação das emissões numa mesma base;
- a concentração de Pt, Pd e Rh no ar atmosférico dos grandes centros urbanos, a fim de determinar o impacto dos metais oriundos dos conversores catalíticos na qualidade do ar;

A realização desses estudos possibilitará maior entendimento do problema referente à presença de partículas metálicas no ar atmosférico, propiciando subsídios aos órgãos competentes no estabelecimento de limites de emissão. Determinar a concentração dessas partículas no ar atmosférico, além de permitir o acompanhamento da magnitude e evolução do problema, auxilia na definição de níveis máximos recomendados desses metais no ar, de modo a limitar o impacto dessas emissões na saúde da população.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6601, de 31 de outubro de 2005: Veículos rodoviários automotores leves - Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro, 2005.p.44.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14489, de 29 de maio de 2000: Motor diesel – Análise e determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel – ciclo 13 pontos. Rio de Janeiro, 2000.p.41.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13037: Determinação da opacidade do gás de escapamento de veículos automotores movidos a diesel, em condição de aceleração livre e com utilização do opacímetro em Motor diesel. Rio de Janeiro, 2001.

Abrantes R. Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo Diesel. [Dissertação de mestrado]. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo; 2002.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria ANP N°.309 de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Diário oficial da União. 28 dez 2001.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 36 de 6 de dezembro de 2005. Especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado (AEHC) comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico nº 7/2005. Diário oficial da União. 7 dez 2005.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 15 de 17 de julho de 2006. Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. Diário oficial da União. 19 jul 2006.

Airmetrics. MiniVol Portable air sampler: Operation Manual. 2001.

Allen AG, Nemitz E, Shi JP, Harrison RM, Greenwood JC. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmos. Environ.* 2001; 35:4581-4591.

Alt F, Bambauer A, Hoppstock K, Mergler B, Tölg G. Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1993;346:693-696.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Cartilha do posto revendedor de combustíveis: inclui procedimentos para testes de qualidade de combustíveis e normas para comercialização da mistura diesel-biodiesel (B2). Rio de Janeiro; 2007.

Artelt S, Creutzenberg O, Kock H, Levsen K, Nachtigall D, Heinrich U, Rühle T, Schlögl R. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Sci. Total Environ.* 1999a; 228:219–242.

Artelt S, Kock H, König HP, Levsen K, Rosner. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmos. Environ.* 1999b; 33:3559-3567.

Assunção JV. Controle Ambiental do Ar. In: Philippi Jr A, Romero MA, Bruna GC. Curso de gestão Ambiental. Barueri, São Paulo. 2004:101-154.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry ToxFaQs. Toxicological profile for aluminum. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Set 2006. [acesso em 12 jan 2007]. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry ToxFaQs. Toxicological profile for chromium. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Set 2000. [acesso em 12 jan 2007]. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry ToxFaQs. Toxicological profile for lead. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Set 2005a. [acesso em 12 jan 2007]. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry ToxFaQs. Toxicological profile for zinc. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Ago 2005b. [acesso em 12 jan 2007]. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.

Bergamini MF, Vital SI, Santos AL, Stradiotto. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria e redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. Ecl. Quím. 2006;31:45-52.

Bosch R. Automotive handbook, 3a edição, Stuttgart, Department for Technical Information, 1993.p.852.

Bocsh R. Manual de Tecnologia Automotiva. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 2005.

Branco GM. Tipos de emissão num veículo [Relatório interno da Companhia de

Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB]. São Paulo, 1990.

Branco GM, Walsh MP. Controle da poluição dos veículos a diesel. Uma estratégia para o progresso no Brasil. São Paulo, 2005.

Braun S, Appel LG, Scmal M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. Quím. Nova. 2003;27:472-482.

Brown DM, Wilson MR, MacNee W, Stone V, Donaldson K. Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. Toxicol. Appl. Pharmacol. 2001;175:191-199.

Cadle SH, Mulawa PA, Ball J, Danase C, Weibel A, Sagebiel JC, Knapp KT, Snow R. Particulate emission rates from in-use high-emitting vehicles recruited in Orange County, California. Environ. Sci. Technol. 1997; 31:3405-3412.

Cadle SH, Mulawa P, Groblicki P. In-use light-duty gasoline vehicle particulate matter emissions on three driving cycles. Environ. Sci. Technol. 2001; 35:26-32.

Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Bocca B, Krächler M, Forastiere F, Sacerdote MT, Mallone S. Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children. Spectrochim. Acta Part B. 2001;56:1241–1248.

Castanho ADA. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo [dissertação de mestrado]. São Paulo: Instituto de Física da Universidade de São Paulo; 1999.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2005. São Paulo; 2006.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2006. São Paulo; 2007.

Crapper-McLachlan DR, Lukin WJ, Kruck TPA. New evidence for an active role of aluminum in Alzheimer's disease. Can. J. Neurol. Sci. 1989;16:490-497.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Nº 18 de 06 de maio de 1986. Estabelece o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE. Coletânea de Legislação Ambiental. [Acesso em 21 de maio 2006]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Nº 20 de 18 de julho de 1986. Classifica e Estabelece Padrões de Qualidade das Águas no Território Nacional. Coletânea de Legislação Ambiental. [Acesso em 21 de maio 2006]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Nº 3 de 28 de junho de 1990. Estabelece Padrões de Qualidade do Ar e Amplia o Número de Poluentes Atmosféricos Passíveis de Monitoramento e Controle. Coletânea de Legislação Ambiental. [Acesso em 21 de maio 2006]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>.

Cubelic M, Pecoroni R, Schäfer J, Eckhardt JD, Berner Z, Stüben D. Verteilung verkehrsbedingter edelmetallimmissionen in Böden. In: Ravindra K, Benes L, Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk. Sci. Total Environ. 2004;318:1-43.

Dajoz R. A poluição. II. O panorama das poluições. In: Enciclopédia de Ecologia. Editora da Universidade de São Paulo. 1979: 158-250.

Dauzacker ER, Palombo F. Impacto das futuras especificações na formulação da

gasolina Brasileira. Bol. Téc. PETROBRAS. 2003;46:256-269.

Eduardo M, Menezes RX, Silveira PSP, Ortega NR. Métodos quantitativos em medicina. Editora Manole. Barueri, São Paulo. 2004.

Estevam M. Utilização de softwares em análises espectrais de XRF. Universidade Estadual de Londrina. Publicação Técnica – PT 02/05. Londrina – Paraná. 2005.

Farago ME, Parsons P.J, The uptake and accumulation of platinum metals by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Inorg. Chim. Acta. 1983;79:233–234.

Freitas CU, Pereira, LAA, Saldiva, PHN. Vigilância dos Efeitos na Saúde Decorrentes da Poluição Atmosférica: Estudo de Factibilidade. São Paulo. 2002. [acesso em 9 jan 2006]. Disponível em <URL: http://www.cve.saude.sp.gov.br/htm/doma/doma_vig.htm>.

Gebel T, Lantzsch H, PleBow K, Dunkelberg H. Genotoxicity of platinum and palladium compounds in human and bacterial cells. Mutat. Research. 1997;389:183-190.

Gómez B, Palacios MA, Gómez Z, Sanchez JL, Morrison G, Rauch S, McLeod C, Ma R, Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Bocca B, Schramel P, Zischka M, Petterson C, Wass U. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. Sci. Total Environ. 2002;299:1-19.

Guiguer N. Poluição das águas subterrâneas e solo causado por vazamentos em postos de abastecimento. Ontário. Waterloo Hydrogeologic. 1996.

Hodge VF, Stallard MO. Platinum and palladium in roadside dust. Environ. Sci. Technol. 1986;20:1058-1060.

Huag X, Olmez I, Aras NK. Emissions of trace elements from motor vehicles:

potential marker elements and source composition profile. *Atmosph. Environ.* 1994; 28: 1385-1391.

Hunter D, Milton R, Perry KMA. Asthma caused by the complex salts of platinum. *Brit. J. Ind. Med.* 1945;2:92-98.

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Programa de Controle da poluição do ar por veículos automotores - Proconve. Coleção Meio Ambiente. Série Diretrizes. 2a edição. Brasília; 1998.

IFCQ – International Fuel Quality Center. Gasoline and diesel fuel quality specification. 2005.

Jacob DJ. *Introduction Atmospheric Chemistry*. Princenton University Press, 1999.p.267.

Karman D. Ethanol fuelled motor vehicle emissions: a literature review. Submitted to: Air Health effects Division – Health Canada. 2003. Carleton.

Kittelson DB. Engines and Nanoparticles: A Review. *J. Aerosol Science.* 1998;29:578-588.

Kittelson DB, Arnould M, Watts WF. Review of diesel particulate matter sampling methods. Final report. 1999; Minneapolis, MN.

Kittelson DB, Watts WF, Johnson J. CRC Workshop on Vehicle Exhaust Particulate Emission Measurement Methodology. 2002; San Diego, California.

Kleeman MJ, Schauer JJ, Cass GR. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 2000;34: 1132.

La Rovere EL, Mendes FE, Szwarcfiter L, Mattos LBR, Szwarc A. Avaliação do Proconve - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Ministério do Meio Ambiente, Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente - COPPE/UFRJ; 2002 [acesso em 06 jan 2006]. Disponível em URL:<http://www.lima.coppe.ufrj.br/ev/avaliacao%20proconve.PDF>.

Lee R, Pedley J, Hoobbs C. Fuel quality impact on heavy duty diesel emissions: a literature review. 982649. In: Society of Automotive Engineers. Diesel Emissions. USA. SAE; 1998. p 13-32.

Lima IV. Ferro. In: Azevedo FA, Chasin AAM. Metais – gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu; 2003:99-126.

Linnett PJ, Hughes EG. 20 years of medical surveillance on exposure to allergenic and non-allergenic platinum compounds: the importance of chemical speciation. *Occup. Environ. Med.* 1999;56:191-196.

Lippard SJ. Chemistry and molecular biology of platinum anticancer drugs. *Pure & Appl. Chem.* 1987;59:731-742.

Lopes F, Appoloni CR, Nascimento Filho VF. Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera de londrina empregando a fluorescência de raios x dispersiva em energia (EDXRF). Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. Publicação Técnica – PT 02/04. Paraná; 2004.

Jacobson MZ. Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States. *Environ. Sci. and Technol.* 2007.

Martins CR e Andrade JB. Química atmosférica do enxofre (IV): reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Quím. Nova.* 2002; 25:259-272.

Mathis U, Mohr M, Forss AM. Comprehensive particle characterization of modern

gasoline and diesel passenger cars at low ambient temperatures. *Atmos. Environ.* 2005;39:107-117.

Mavropoulos E. A hidroxiapatita como absorvedor de metais. [Dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999.

Merget R, Rosner G. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Sci. Total Environ.* 2001; 270:165-173.

Milhor CE. Sistema de desenvolvimento para controle eletrônico dos motores de combustão interna - ciclo Otto [dissertação de mestrado]. São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos da USP; 2002.

Moldovan M, Rauch S, Gómez M, Palacios MA, Morrison GM. Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Res.* 2001; 35:4175–4183.

Moldovan M, Placios MA, Gómez MM, Morrison G, Rauch S, McLeod, Ma R, Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Bocca B, Schramel P, Zischka M, Petterson C, Wass U, Luna M, Saenz JC, Santamaría J. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total Environ.* 2002; 296: 199-208.

Morawska L, Zhang JJ. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemos.* 2002; 49:1045-1058.

Morcelli CPR, Figueiredo AMG, Sarkis JES, Enzweiler J, Kakazu M, Sigolo JB. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo. Brazil. *Sci. Total Environ.* 2005; 345:81-91.

Moreira FR, Moreira JC. Efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu

significado para a saúde. *Rev. Panam. Salud Pública.* 2004; 15(2):119-129.

Nelson N, Assunção JV, Toledo MP, Castelli AS. Comparação entre emissões de poluentes de veículos a álcool e a gasolina. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Fortaleza. Brasil. 1981

Nygren O, Vaughan GT, Florence TM, Morrison GMP, Warner LM, Dale LS. Determination of platinum in blood by adsorptive voltammetry. *Anal. Chem.* 1990; 62:1637–1640.

Nygren O, Lundgren C. Determination of platinum in workroom air and in blood and urine from nursing staff attending patients receiving cisplatin chemotherapy. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 1997; 70:209–214.

O'Donnell TV, Welfor DB, Coleman ED, Patroom asthma: New Zealand experience and follow-up. *Am. J. Ind. Med.* 1989; 15:43-49.

Oliveira MF, Saczk AA, Okumura LL. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. *Eclet. Quím.* [online]. 2002, vol. 27, [citado 2007-04-26], pp. 153-160. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000200013&lng=pt&nrm=iso>

Ozols RF, Ostchega Y, Curt G, Young RC. High-dose carboplatin in refractory ovarian cancer patients. *J. Clin. Oncol.* 1987; 5:197-201.

Palombo F. Workshop sobre oportunidades para eficiência de combustíveis em São Paulo; 2004; São Paulo, BR [acesso em 26 jun 2006]. Disponível em: http://www.theicct.org/documents/Palombo_Petrobras_2004_Port.pdf.

Paoliello MMB, De Capitani. Chumbo. In: Azevedo FA, Chasin AAM. Metais – gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu; 2003:353-398.

Paoliello MMB, Chasin AAM. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador. CRA. 2001:144.

Pascalichio AAE. Contaminação por metais pesados. São Paulo: Annablume editora – comunicação; 2002.

Patterson DJ, Henein NA. Emissions from Combustion Engines and their Control. Ann Arbor, Ann Arbor Science publishers Inc.; 1981.

Pearson JK. Improving air quality: progress and challenges for the auto Industry. Society of Automotive Engineers. 2001.

Petrobras Distribuidora S. A. Propriedades do Combustível. [Acesso em 25 jan 2007]. Disponível em: <<http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/alandra.nsf/0/AEAA43E82881834103256CE0063F6EE?OpenDocument>>.

Pinho AG, Montenegro EC, Leite CVB, Baptista GB, Paschoa AS. Potencialidades e possíveis aplicações de um novo método Analítico (PIXE). An. Acad. Brasil. Ciênc. 1979;51(3).

Pope III CA, Dockery DW. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. J. Air & Waste Manag. Assoc. 2006; 56:709-742.

Pope III C A, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. JAMA. 2002;287:1132-1141

Ramade F. A poluição. I. A difusão dos poluentes. In: Enciclopédia de Ecologia. Editora da Universidade de São Paulo. 1979:158-250.

Rangel MC, Carvalho MFA. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da

qualidade do ar. Quím. Nova. 2003; 26:265-277.

Rauch S, Hemond HF, Barbante C, Owari M, Morrison GM, Peucker-Ehrenbrink B, Wass U. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium and rhodium in the northern hemisphere. Environ. Sci. Technol. 2005; 39:8156-8162.

Ravindra K, Bencs L, Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk. Sci. Total Environ. 2004; 318:1-43.

SAE Glossary of Automotive Terms. Second Edition. Society of Automotive Engineers, Inc. 1992.

Salgado PET. Informações Gerais e ecotoxicológicas de material particulado. Centro de Recursos Ambientais – CRA; 2003.

Samara C, Voutsas D. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. Chemos. 2005; 59:1197-1206.

Santana EQ. Determinação de macroelementos, oligoelementos e contaminantes metálicos em própolis por espectrofotometria de absorção atômica em chama e em forno de grafite. [Dissertação de Mestrado]. Araraquara (SP): Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”; 2003.

Santos CR. Alumínio. In: Azevedo FA, Chasin AAM. Metais – gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu; 2003:1-33.

Sawyer RF, Harley RA, Cadle SH, Norbeck JM, Slott R, Bravo HA. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. Atmos. Environ. 2000; 34:2161-2181.

São Paulo (Estado). Decreto nº 8.486, de 08.09.1976, Aprova o Regulamento da Lei nº 997 de 31.05.1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do

Meio Ambiente.

Schäfer F, Van Basshuysen R. Reduced Emissions and Fuel Consumption in Automobile Engines. Society of Automotive Engineers, Inc. Germany; 1995.

Schäfer J, Puchelt H. Platinum group metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. J. Geochem. Explor. 1998; 64:307-314.

Schifer TS, Bogusz Jr. S, Montano MAE. Aspectos Toxicológicos do chumbo. INFARMA. 2005:17.

Schroeder HA, Mitchener M. Scandium, chromium(VI), gallium, yttrium, rhodium, palladium, indium in mice: effects on growth and life span. J. Nutr. 1971; 101:1431-1438.

Secretaria de Estado do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO SMA Nº 31, de 28 de dezembro de 2000, Aprova o Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso - PCPV, para o Estado de São Paulo.

SMA-Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo. Agenda 21 em São Paulo 1992-2002. São Paulo. 2002.

Sedlacek F, Silva Jr. JP, De Martin RT. O desafio da redução de material particulado em motores diesel. In: Anais do IX Congresso e Exposição Internacionais da Tecnologia da Mobilidade; 2000; São Paulo: Society of Automotive Engineers. 2000;01-3254

Silva CS. Cromo. In: Azevedo FA, Chasin AAM. Metais – gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu; 2003:35-66.

Silva ES. Zinco. In: Azevedo FA, Chasin AAM. Metais – gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu; 2003:187-202.

Summers JC, Van Houtte S, Psaras D. Simultaneous control of particulate and NO_x, emissions from diesel engines. Appl. Catal. B: Environ. 1996; 10:139–156.

Takeshita EV. Adulteração da gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos. [Dissertação de mestrado]. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina; 2006.

Tabacniks MH. Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS. Relatório de Pesquisa. Instituto de Física, Universidade de São Paulo. 1996; 17p.

Tomanik E. Modelamento do desgaste por deslizamento em anéis de pistão em motores de combustão interna. [tese de doutorado]. São Paulo: Escola Politécnica da USP; 2000.

Twigg. MV. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. Applied Catalysis B: Environmental; 2006.

Valavanidis A, Salika A, Theodoropoulou A. Generation of hydroxyl by urban suspended particulate air matter. The role of iron ions. Atmospheric Environment. 2000; v.34.p.2379-2386.

Vanz A, Mirlean N, Baisch P. Avaliação da Poluição do Ar por chumbo particulado: Uma abordagem geoquímica. Quím. Nova. 2003;26; 25-29.

Vaz AJ, Lima IV. Imunotoxicologia dos metais. In: Azevedo FA, Chasin AAM. Metais – gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu; 2003:399-414.

Veltz I, Arsac F, Biagianti-Risbourg S, Habets F, Lechenault H, Vernet G. Effects of platinum (Pt⁴⁺) on *Lumbriculus variegatus* Müller (Annelida, Oligochaeta): acute toxicity and bioaccumulation. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1996; 31:63–67.

Volvo – O meio ambiente e a Volvo. [acesso em 15 jan 2007]. Disponível em <http://www.volvo.com/NR/rdonlyres/971A4881-5860-40838492FC715C7D296B/0/env_dialogue_port.pdf>.

Wang YF, Huang KL, Li CT, Mi HH, Luo JH, Tsai PJ. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmos. Environ.* 2003; 37:4637-4643.

Ward JM, Young DM, Fauvie KA, Wolpert MK, Davis R, Guarino AM. Comparative nephrotoxicity of platinum cancer chemotherapeutic agents. In: World Health Organization (WHO). *Air Quality Guidelines – Second Edition*. Regional Office for Europe. Copenhagen, Denmark. 2000. [acesso em 26 jun 2006]. Disponível em: <http://www.euro.who.int/document/aiq/6_11platinum.pdf>.

Wei C, Morrison GM. Platinum analysis and speciation in urban gully pots. *Anal. Chim. Acta.* 1994; 284:587–592.

Whiteley JD, Murray F. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dust and roadside soils from Perth, Western Australia. *Sci. Total Environ.* 2003; 317:121-135.

Wiedemann LSM, d'Avila LA, Azevedo DA. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.* 2005; 16:139-146.

WHO - World Health Organization. *Environmental Health Criteria 125: Platinum*. International Programme on Chemical Safety. Geneva. 1991.

WHO - World Health Organization. *Environmental Health Criteria 194: Aluminium*. International Programme on Chemical Safety. Geneva. 1997.

WHO - World Health Organization. *Air Quality Guidelines – Second Edition*. Regional Office for Europe. Copenhagen, Denmark. 2000. [acesso em 26 jun 2006].

Disponível em:http://www.euro.who.int/document/aicq/6_11platinum.pdf.

Zereini F, Wiseman C, Alt F, Messerschmidt J, Müller J, Urban H. Platinum and rhodium concentration in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environ. Sci. Technol.* 2001; 35:1996-2000.

APÊNDICE A

Tabela 17 – Fatores médios de emissão de veículos leves novos¹.

Ano Modelo	Combustível	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	CHO (g/km)	Emissão evaporativa (g/teste)
Pré – 80	Gasolina	54,0	4,7	1,2	0,05	ND
80 – 83	Gasolina C	33,0	3,0	1,4	0,05	ND
	Álcool	18,0	1,6	1,0	0,16	ND
84 – 85	Gasolina C	28,0	2,4	1,6	0,05	23
	Álcool	16,9	1,6	1,2	0,18	10
88	Gasolina C	18.5	1.7	1.8	0.040	23.0
	Álcool	13.3	1.7	1.4	0.110	10.0
89	Gasolina C	15,2 (-46%)	1,6 (-33%)	1,6 (00%)	0,040 (-20%)	23,0 (0%)
	Álcool	12,8 (-24%)	1,6 (0%)	1,1 (-08%)	0,110 (-39%)	10,0 (0%)
90	Gasolina C	13.3 (-53%)	1.4 (-42%)	1.4 (-13%)	0.040 (-20%)	2.7 (-88%)
	Álcool	10.8 (-36%)	1.3 (-19%)	1.2 (0%)	0.110 (-39%)	1.8 (-82%)
91	Gasolina C	11.5 (-59%)	1.3 (-46%)	1.3 (-19%)	0.040 (-20%)	2.7 (-88%)
	Álcool	8.4 (-50%)	1.1 (-31%)	1.0 (-17%)	0.110 (-39%)	1.8 (-82%)
92	Gasolina C	6.2 (-78%)	0.6 (-75%)	0.6 (-63%)	0.013 (-74%)	2.0 (-91%)
	Álcool	3.6 (-79%)	0.6 (-63%)	0.5 (-58%)	0.035 (-81%)	0.9 (-91%)
93	Gasolina C	6.3 (-77%)	0.6 (-75%)	0.8 (-50%)	0.022 (-56%)	1.7 (-93%)
	Álcool	4.2 (-75%)	0.7 (-56%)	0.6 (-50%)	0.040 (-78%)	1.1 (-89%)
94	Gasolina C	6.0 (-79%)	0.6 (-75%)	0.7 (-56%)	0.036 (-28)	1.6 (-93%)
	Álcool	4.6 (-73%)	0.7 (-56%)	0.7 (-42%)	0.042 (-77%)	0.9 (-91%)
95	Gasolina C	4.7(-83%)	0.6 (-75%)	0.6(-62%)	0.025(-50%)	1.6 (-93%)
	Álcool	4.6 (-73%)	0.7 (-56%)	0.7 (-42%)	0.042 (-77%)	0.9 (-91%)
96	Gasolina C	3.8 (-86%)	0.4 (-83%)	0.5 (-69%)	0.019 (-62%)	1.2 (-95%)
	Álcool	3.9 (-77%)	0.6 (-63%)	0.7 (-42%)	0.040 (-78%)	0.8 (-92%)
97	Gasolina C	1.2 (-96%)	0.2 (-92%)	0.3 (-81%)	0.007 (-86%)	1.0 (-96%)
	Álcool	0.9 (-95%)	0.3 (-84%)	0.3 (-75%)	0.012 (-93%)	1.1 (-89%)
98	Gasolina C	0.79 (-97%)	0.14(-94%)	0.23(-86%)	0.004 (-92%)	0,81 (-96%)
	Álcool	0.67(-96%)	0.19(-88%)	0.24(-80%)	0.014 (-92%)	1.33 (-87%)
99	Gasolina C	0.74 (-97%)	0.14(-94%)	0.23(-86%)	0.004 (-92%)	0,79 (-96%)
	Álcool	0.60(-96%)	0.17(-89%)	0.22(-82%)	0.013 (-93%)	1.64 (-84%)
00	Gasolina C	0,73 (-97%)	0,13 (-95%)	0,21 (-87%)	0,004 (-92%)	0,73 (-97%)
	Álcool	0,63 (-96%)	0,18 (-89%)	0,21 (-83%)	0,014 (-92%)	1,35 (-87%)
01	Gasolina C	0,48 (-98%)	0,11 (-95%)	0,14 (-91%)	0,004 (-92%)	0,68 (-97%)
	Álcool	0,66 (-96%)	0,15 (-91%)	0,08 (-93%)	0,017 (-91%)	1,31 (-87%)
02⁽²⁾	Gasolina C	0,43 (-98%)	0,11 (-95%)	0,12 (-95%)	0,004 (-92%)	0,61 (-97%)
	Álcool	0,74 (-96%)	0,16 (-90%)	0,08 (-93%)	0,017 (-91%)	ND

Ano Modelo	Combustível	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	CHO (g/km)	Emissão evaporativa (g/teste)
03 ⁽³⁾	Gasolina C	0,40 (-98%)	0,11 (-95%)	0,12 (-93%)	0,004 (-92%)	0,75 (-97%)
	Álcool	0,77 (-95%)	0,16 (-90%)	0,09 (-93%)	0,019 (-89%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,50 (-98%)	0,05 (-98%)	0,04 (-98%)	0,004 (-92%)	ND
	Flex-Álcool	0,51 (-88%)	0,15 (-90%)	0,14 (-93%)	0,020 (-89%)	ND
04 ⁽⁴⁾	Gasolina C	0,35 (-99%)	0,11 (-95%)	0,09 (-94%)	0,004 (-92%)	0,69 (-97%)
	Álcool	0,82 (-95%)	0,17 (-89%)	0,08 (-93%)	0,016 (-91%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,39 (-99%)	0,08 (-97%)	0,05 (-97%)	0,003 (-94%)	ND
	Flex-Álcool	0,46 (-97%)	0,14 (-91%)	0,14 (-91%)	0,014 (-92%)	ND
05 ⁽⁵⁾	Gasolina C	0,34 (-99%)	0,10 (-96%)	0,09 (-94%)	0,004 (-92%)	0,90 (-96%)
	Álcool	0,82 (-95%)	0,17 (-89%)	0,08 (-93%)	0,016 (-91%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,45 (-98%)	0,11 (-95%)	0,05 (-97%)	0,003 (-94%)	ND
	Flex-Álcool	0,39 (-98%)	0,14 (-91%)	0,10 (-92%)	0,014 (-92%)	ND
06 ⁽⁶⁾	Gasolina C	0,33 (-99%)	0,08 (-96%)	0,08 (-95%)	0,002 (-96%)	0,46 (-98%)
	Álcool	0,67 (-96%)	0,12 (-93%)	0,05 (-96%)	0,014 (-92%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,48 (-98%)	0,10 (-95%)	0,05 (-97%)	0,003 (-94%)	ND
	Flex-Álcool	0,47 (-98%)	0,11 (-95%)	0,07 (-96%)	0,014 (-92%)	ND

Fonte: CETESB, 2006

Notas:

1 – Média ponderada de cada ano-modelo pelo seu volume da produção.

2 – Para os modelos a gasolina predominam motores de 1,0L; para os motores a álcool, de 1,5 a 1,9L.

3 – Para os modelos a gasolina predominam motores de 1,0L; para os a álcool, de 1,0 e 1,8L. Nos veículos tipo *flex fuel*, predominam motores de 1,6 e 1,8L. Parte da produção desses veículos foi ensaiada com gasolina C e parte com álcool carburante.

4 – Para os modelos a gasolina há motores entre 1,0L e 2,0L; para os a álcool, de 1,0L. Nos veículos tipo *flex fuel*, predominam motores de 1,6 e 1,8L. Parte da produção desses veículos foi ensaiada com gasolina C e parte com álcool carburante. As maiores diferenças devido às cilindradas são sentidas no CO₂.

5 – Para os modelos a gasolina há motores entre 1,0L e 2,0L; para os a álcool, de 1,0L. Nos veículos tipo *flex fuel*, predominam motores de 1,0 e 1,8L. Parte da produção destes veículos foi ensaiada com gasolina C e parte com álcool carburante. As maiores diferenças devido às cilindradas são sentidas no CO₂.

6 – Para os modelos a gasolina há motores entre 1,0L e 2,0L; os modelos a álcool foram descontinuados, os valores são de um único modelo 1,8L com produção da ordem de 500 unidades. Para os veículos tipo *flex fuel*, há motores de 1,0 e 2,0L. As maiores diferenças devido às cilindradas são sentidas no CO₂.

nd – Não disponível.

(%) – Refere-se à variação verificada em relação aos veículos de 1985, antes da implementação do PROCONVE.

Gasolina C – 78% gasolina + 22% álcool anidro (v/v)

APÊNDICE B

Tabela 18 – Resultado da análise gravimétrica das massas coletadas nos filtros de polycarbonato, frações fina e grossa, e os respectivos valores de concentração e taxa de emissão, para veículos a gasolina e a álcool.

Veículo	Características dos combustíveis	Óleo lubrificante	Amostra	Massa coletada (mg)	Concentração (C) (mg/m ³)	Emissão (Te) (mg/km)
G	G _{Premium} ³	Mineral	FSP/MV-f 81	0,092	0,511	7,802(F) ¹
			FSP/MV-g 81	0,047	0,264	4,028(G) ²
A	GPE _{ADT ADL} ⁴	Sintético	FSP/MV-f 82	0,095	0,493	7,548(F)
			FSP/MV-g 82	0,045	0,232	3,557(G)
S	GPE ⁵	Sintético	FSP/MV-f 83	0,088	0,452	6,983(F)
			FSP/MV-g 83	0,033	0,172	2,658(G)
O	GPE	Sintético	FSP/MV-f 84	0,065	0,325	5,023(F)
			FSP/MV-g 84	0,023	0,118	1,816(G)
L	GPE	Sintético	CTB/MV 01	0,033	0,199	3,014(F)
			CTB/MV 02	0,022	0,133	2,010(G)
I			CTB/MV 05	0,026	0,141	2,170(F)
N	GPE _{ADT ADL}	Sintético	CTB/MV 06	0,015	0,082	1,252(G)
			CTB/MV 09	0,026	0,140	2,163(F)
A	GPE _{ADL}	Mineral	CTB/MV 10	0,004	0,021	0,333(G)
			CTB/MV 15	0,025	0,133	2,062(F)
	G _{Comercial} ⁷	Mineral	CTB/MV 16	0,010	0,053	0,825(G)
			CTB/MV 21	0,030	0,155	2,397(F)
		Mineral	CTB/MV 22	0,015	0,077	1,198(G)
Á	A _{Comercial}	Mineral	CTB/MV 25	0,021	0,120	1,887(F)
			CTB/MV 26	0,011	0,063	0,989(G)
L	APE _{ADT} ⁸	Mineral	CTB/MV 29	0,023	0,119	1,866(F)
			CTB/MV 30	0,014	0,073	1,136(G)
C	APE _{ADL} ¹¹	Mineral	CTB/MV 33	0,015	0,077	1,201(F)
			CTB/MV 34	0,000	0,000	0,000(G)
O	APE _{ADT ADL} ¹²	Sintético	CTB/MV 43	0,011	0,030	0,469(F)
			CTB/MV 44	0,023	0,063	0,980(G)
O	APE ¹³	Sintético	CTB/MV 47	0,020	0,106	1,633(F)
L			CTB/MV 48	0,011	0,058	0,898(G)

Notas:

1 – (F): partículas (PM₁₀) fração fina.

2 – (G): partículas (PM₁₀) fração grossa.

3 – G_{Premium}: Gasolina especial tem uma octanagem de 95 unidades (IAD – Índice Antidetonante), menor teor de enxofre (30 ppm) e composição que evita o acúmulo de resíduos no motor

4 – GPE_{ADT ADL}: Gasolina Padrão para Ensaio aditivada e adulterada.

5 – GPE: Gasolina Padrão para Ensaio acrescida de 22% álcool etílico anidro.

6 – GPE_{ADL}: Gasolina Padrão para Ensaio adulterada com 20% de solvente de borracha.

7 – G_{Comercial}: Gasolina comercial Gasolina C.

8 – GPE_{ADT}: Gasolina Padrão para Ensaio aditivada.

- 9 – A_{Comercial}: Álcool comercial.
- 10 – APE_{ADT}: Álcool Padrão para Ensaio aditivado.
- 11 – APE_{ADL}: Álcool Padrão para Ensaio adulterado.
- 12 – APE_{ADT ADL}: Álcool Padrão para Ensaio aditivada e adulterada.
- 13 – APE: Álcool Padrão para Ensaio, álcool etílico hidratado combustível (AEHC) padrão para testes de emissão de poluentes.

Tabela 19 – Resultado da análise gravimétrica das massas coletadas nos filtros de polycarbonato, frações fina e grossa, e os respectivos valores de concentração, para veículos a diesel.

Veículo	Combustível	Tipo de veículo	Ensaio	Amostra	Massa coletada (mg)	Concentração (C) (mg/m ³)
V	D	V1 ³	Marcha lenta	CTB/MV 77	0,491	27,175(F) ¹
E	I			CTB/MV 78	0,021	1,162(G) ²
Í	E		Aceleração livre	CTB/MV 79	0,212	10,429(F)
C	S			CTB/MV 80	0,284	13,972(G)
U	E	V2 ⁴	Marcha lenta	CTB/MV 81	0,422	14,373(F)
L	L			CTB/MV 82	0,024	0,817(G)
O			Marcha lenta	CTB/MV 83	0,401	13,152(F)
S	C			CTB/MV 84	0,022	0,721(G)
	O		Marcha lenta	CTB/MV 57	0,358	12,193(F)
D	M			CTB/MV 58	0,019	0,647(G)
I	E		Marcha lenta	CTB/MV 59	0,399	13,590(F)
E	R			CTB/MV 60	0,02	0,681(G)
S	C		Aceleração livre	CTB/MV 61	0,814	32,765(F)
E	I			CTB/MV 62	0,155	6,239(G)
L	A		Aceleração livre	CTB/MV 63	0,333	11,342(F)
	L			CTB/MV 64	0,056	2,066(G)

Notas:

1 – (F): partículas (PM₁₀) fração fina.

2 – (G): partículas (PM₁₀) fração grossa.

3 – V1: veículo diesel fabricado em 1998, equipado com motor 2,15 L de capacidade volumétrica, torque de 31 kgf.m de 1.600 rpm, potência de 95 kW a 3.800 rpm e cerca de 98.500 km de uso.

4 – V2: veículos diesel fabricado em 2005, equipado com motor 3,9 L de capacidade volumétrica, torque de 51 kgf.m de 1.500 rpm, potência de 141 CV e cerca de 16.500 km de uso.

Tabela 20 – Concentrações dos elementos-traço identificados pelo PIXE nas partículas (PM₁₀) emitidas na exaustão dos veículos a álcool, a gasolina e a diesel.

PI totais	Combustível	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pt	Pb
Veículos		(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹	(µg/m ³) ¹
G A S O L I N A	G _{Premium}	4,916	1,173	0,668	7,211	0,364	0,104	0,787	0,015	0,131	29,471	0,112	0,309	1,760	0,361	ND	0,300
	GPE _{ADT ADL}	5,577	1,969	0,996	5,575	0,223	0,044	0,923	0,000	0,040	17,130	0,064	0,318	2,081	0,436	0,005	0,440
	GPE 1	6,837	1,639	1,221	6,051	ND	1,389	2,155	0,827	0,367	15,502	0,064	0,291	1,713	0,464	0,004	0,406
	GPE 2	7,515	0,953	ND	1,753	ND	0,008	0,055	ND	ND	6,970	0,038	0,022	ND	0,190	0,002	0,070
	GPE 3	0,220	1,581	0,837	4,433	ND	0,041	2,294	ND	0,042	12,672	0,577	0,747	0,029	1,752	0,003	0,162
	GPE _{ADL}	0,253	1,044	0,212	2,283	ND	0,110	0,715	ND	ND	4,573	0,095	0,065	0,000	1,513	0,008	0,123
	G _{Comercial}	ND	0,953	0,565	4,690	ND	0,169	1,191	ND	ND	5,873	0,067	0,109	0,035	1,442	0,013	0,188
	GPE _{ADT}	ND	1,042	0,663	2,783	ND	0,085	3,612	ND	ND	2,285	0,060	0,051	ND	1,370	ND	0,141
Á L C O O L	A _{Comercial}	ND	1,063	0,409	1,398	ND	0,306	1,459	ND	0,023	5,603	0,128	0,058	0,013	1,696	ND	0,026
	APE _{ADT}	ND	0,911	0,129	0,694	ND	0,344	0,882	ND	ND	4,623	0,097	0,050	ND	1,555	ND	0,045
	APE _{ADT ADL}	ND	1,364	0,510	3,329	ND	0,506	2,246	0,118	0,029	7,919	0,143	0,061	0,252	0,918	0,004	0,029
	APE	0,469	2,063	0,506	0,848	ND	0,254	1,532	ND	ND	3,112	0,088	0,027	ND	1,805	0,002	0,055
D I E S E L	Diesel _(V1 ML)	ND	4,723	2,122	50,164	ND	1,014	31,967	ND	ND	3,717	0,422	0,850	3,273	15,616	0,128	0,448
	Diesel _(V1 AL)	5,772	29,971	5,001	50,808	ND	0,894	35,954	ND	ND	16,024	0,454	1,562	0,180	13,061	0,151	0,260
	Diesel _(V2 ML)	9,169	0,805	ND	34,567	ND	0,847	4,657	ND	ND	2,021	0,259	0,284	0,553	8,760	0,066	0,147
	Diesel _(V2 AL)	ND	4,738	3,303	53,962	ND	0,818	21,287	ND	ND	4,607	0,374	0,556	5,197	9,751	0,132	0,961

Notas:

1 – a 293,15 K e 101,3 kPa.

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

Tabela 21 – Concentrações dos metais identificados pelo PIXE na fração fina das partículas inaláveis, na exaustão dos veículos a álcool, a diesel e a gasolina.

PI fina	Combustível	Óleo	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pt	Pb
Veículos		lubrif.	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹
G A S O L I N A	G _{Premium}	Mineral	4,784	1,173	ND	0,787	ND	ND	8,015	0,023	0,134	0,625	ND	0,148
	GPE _{ADT ADL}	Sintético	4,399	1,153	ND	0,679	ND	ND	4,894	0,004	0,132	0,954	0,005	0,229
	GPE 1	Sintético	5,619	1,146	0,118	1,284	0,827	0,196	4,507	ND	0,109	0,888	0,004	0,193
	GPE 2	Sintético	6,384	0,953	0,008	0,055	ND	ND	6,231	ND	0,022	ND	ND	0,013
	GPE 3	Sintético	0,220	1,581	0,041	1,198	ND	ND	4,016	0,048	0,035	0,029	0,003	0,078
	GPE _{ADL}	Mineral	0,253	1,044	0,080	0,715	ND	ND	4,042	0,067	0,038	ND	0,008	0,084
	G _{Comercial}	Mineral	ND	0,953	0,053	1,191	ND	ND	3,982	0,055	0,061	0,035	0,003	0,096
	GPE _{ADT}	Mineral	ND	1,042	0,085	1,864	ND	ND	1,849	0,042	0,016	ND	ND	0,034
Á L C O O L	A _{Comercial}	Mineral	ND	1,063	0,306	1,459	ND	0,023	4,707	0,123	0,058	0,013	ND	0,018
	APE _{ADT}	Mineral	ND	0,911	0,344	0,882	ND	ND	4,489	0,086	0,048	ND	ND	0,036
	APE _{ADT ADL}	Sintético	ND	0,956	0,431	2,157	ND	ND	3,593	0,115	0,049	0,252	ND	0,001
	APE	Sintético	0,469	2,063	0,254	1,308	ND	ND	3,112	0,067	ND	ND	ND	0,024
D I E S E L	Diesel (V1 ML)	Mineral	ND	4,723	0,123	22,151	ND	ND	3,717	0,422	0,850	3,273	0,076	0,301
	Diesel (V1 AL)	Mineral	5,772	29,971	0,071	17,787	ND	ND	2,550	0,359	0,619	0,180	ND	0,036
	Diesel (V2 ML)	Mineral	9,169	0,805	0,847	4,657	ND	ND	2,021	0,259	0,284	0,553	ND	0,081
	Diesel (V2 AL)	Mineral	ND	4,738	0,723	13,990	ND	ND	4,607	0,225	0,368	5,197	0,011	0,512

Notas:

1 – a 293,15 K e 101,3 kPa.

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

Tabela 22 – Concentrações dos metais identificados pelo PIXE na fração grossa das partículas inaláveis, na exaustão dos veículos a álcool, a diesel e a gasolina.

PI grossa	Combustível	Óleo	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pt	Pb
Veículos		lubrif.	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ¹
G A S O L I N A	G _{Premium}	Mineral	0,132	ND	0,104	ND	0,015	0,131	21,456	0,089	0,175	1,136	ND	0,152
	GPE _{ADT ADL}	Sintético	1,178	0,816	0,044	0,245	ND	0,040	12,236	0,060	0,186	1,127	ND	0,211
	GPE 1	Sintético	1,219	0,493	1,271	0,871	ND	0,171	10,995	0,064	0,182	0,824	ND	0,213
	GPE 2	Sintético	1,131	ND	ND	ND	ND	ND	0,739	0,038	ND	ND	0,002	0,057
	GPE 3	Sintético	ND	ND	ND	1,097	ND	0,042	8,656	0,529	0,712	ND	ND	0,084
	GPE _{ADL}	Mineral	ND	ND	0,031	ND	ND	ND	0,531	0,028	0,027	ND	ND	0,039
	G _{Comercial}	Mineral	ND	ND	0,116	ND	ND	ND	1,891	0,012	0,048	ND	0,010	0,092
	GPE _{ADT}	Mineral	ND	ND	ND	1,748	ND	ND	0,436	0,017	0,035	ND	ND	0,108
Á L C O O L	A _{Comercial}	Mineral	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,896	0,004	ND	ND	ND	0,008
	APE _{ADT}	Mineral	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,134	0,011	0,002	ND	ND	0,009
	APE _{ADT ADL}	Sintético	ND	0,409	0,075	0,089	0,118	0,029	4,327	0,028	0,012	ND	0,004	0,028
	APE	Sintético	ND	ND	ND	0,224	ND	ND	ND	0,020	0,027	ND	0,002	0,031
D I E S E L	Diesel (V1 ML)	Mineral	ND	ND	0,892	9,816	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,052	0,146
	Diesel (V1 AL)	Mineral	ND	ND	0,823	18,166	ND	ND	13,474	0,095	0,943	ND	0,151	0,223
	Diesel (V2 ML)	Mineral	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,066	0,066
	Diesel (V2 AL)	Mineral	ND	ND	0,095	7,298	ND	ND	ND	0,149	0,188	ND	0,121	0,449

Notas:

1 – a 293,15 K e 101,3 kPa.

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

Tabela 23 – Taxa de emissão dos elementos-traço identificados pelo PIXE nas partículas (PM₁₀) emitidas na exaustão dos veículos a álcool, a gasolina.

PI totais	Combustível	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pt	Pb
Veículos		(µg/km) ¹	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)	(µg/km)
G A S O L I N A	G _{Premium}	75,024	17,901	10,195	110,04	5,555	1,587	12,011	0,229	1,999	449,76	1,709	4,716	26,860	5,509	ND	4,578
	GPE _{ADT ADL}	85,460	30,172	15,262	85,429	3,417	0,674	14,144	ND	0,613	262,49	0,981	4,873	31,889	6,681	0,077	6,742
	GPE 1	105,70	25,341	18,878	93,557	ND	21,476	33,319	12,787	5,674	239,68	0,990	4,499	26,485	7,174	0,062	6,277
	GPE 2	115,98	14,708	ND	27,054	ND	0,123	0,849	ND	ND	107,57	0,586	0,340	ND	2,932	0,031	1,080
	GPE 3	3,325	23,898	12,652	67,008	ND	0,620	34,675	ND	0,635	191,54	8,722	11,291	0,438	26,483	0,045	2,449
	GPE _{ADL}	3,918	16,169	3,283	35,358	ND	1,704	11,073	ND	ND	70,823	1,471	1,007	ND	23,432	0,124	1,905
	G _{Comercial}	ND	14,734	8,735	72,511	ND	2,613	18,414	ND	ND	90,801	1,036	1,685	0,541	22,294	0,201	2,907
	GPE _{ADT}	ND	16,130	10,263	43,080	ND	1,316	55,913	ND	ND	35,372	0,929	0,789	ND	21,207	ND	2,183
Á L C O O L	A _{Comercial}	ND	16,754	6,446	22,034	ND	4,823	22,995	ND	0,362	88,307	2,017	0,914	0,205	26,730	ND	0,410
	APE _{ADT}	ND	14,248	2,018	10,854	ND	5,380	13,794	ND	ND	72,303	1,517	0,782	ND	24,320	ND	0,704
	APE _{ADT ADL}	ND	21,376	7,993	52,171	ND	7,930	35,199	1,849	0,454	124,10	2,241	0,956	3,949	14,387	0,063	0,454
	APE	7,213	31,728	7,782	13,042	ND	3,906	23,561	ND	ND	47,861	1,353	0,415	ND	27,760	0,031	0,846

Notas:

1 – a 293,15 K e 101,3 kPa.

ND: Após a subtração dos valores de branco, não foi detectada nenhuma concentração mensurável.

GLOSSÁRIO

BATIDA DE PINO: designado como auto-ignição ou detonação. Quando a combustão é anormal, uma parte da mistura ar-combustível (dentro da câmara de combustão) que não queimou, entra em ignição espontaneamente, causando um aumento na pressão no cilindro. A principal consequência disso é o surgimento de um som metálico bastante característico.

BICO INJETOR: equipamento que injeta o combustível nos cilindros do motor.

BIELA: Num motor, a energia mecânica gerada à custa da queima do combustível é transmitida aos êmbolos que efetuam movimentos alternativos. Estes têm de ser transformados em movimentos rotativos. O elemento mecânico que transforma o movimento alternativo em rotativo é a cambota (virabrequim ou eixo de manivelas). A biela não é mais do que o componente mecânico que serve para transmitir ou transformar o movimento retilíneo alternativo em circular contínuo (<http://www.xl.pt/autopedia/motores/biela.shtml>).

CÂMARA DE COMBUSTÃO: local onde ocorre a queima do combustível. Também conhecido como cilindro (PATTERSON e HENEIN, 1981).

CÂNISTER: reservatório para adsorção de vapores de combustível veicular (NBR 6601, 2005).

CATALISADOR: substância que acelera uma reação química, mas não sofre mudanças químicas durante este processo. Na aplicação no controle das emissões veiculares, os catalisadores são classificados como catalisador de oxidação (oxida os HC e CO), catalisador de redução (reduz os NO_x), ou catalisadores de três vias (promove, simultaneamente, a oxidação dos HC e do CO contidos nos gases de escapamento e reduz os NO_x) (SAE, 1992).

DESCONTAMINAÇÃO DO ÓLEO DE CÁRTER: procedimento utilizado para que os gases contaminantes do óleo do cárter sejam recirculados através do sistema de recirculação dos gases do cárter e queimados na câmara de combustão.

EMIÇÃO EVAPORATIVA DE COMBUSTÍVEL: substâncias emitidas para a atmosfera provenientes de evaporação de combustível pelos respiros, tampas e conexões do reservatório, carburador ou sistema de injeção de combustível e sistemas de controle de emissão (CONAMA RESOLUÇÃO Nº 18/86).

FULIGEM: partículas, incluindo aerossóis provenientes da combustão incompleta, presentes no gás de escape de motores do ciclo Diesel e que produzem obscurecimento, reflexão e/ou refração da luz (CONAMA RESOLUÇÃO Nº 18/86).

GÁS NO CÁRTER: substâncias emitidas para a atmosfera, provenientes de qualquer parte dos sistemas de lubrificação ou ventilação do cárter do motor (CONAMA RESOLUÇÃO Nº 18/86).

NMHC (HIDROCARBONETOS EXCETO METANO): hidrocarbonetos existentes em uma amostra de gás, excluído o metano (CH_4).

I/M: Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso, caracterizados pela inspeção periódica da emissão de poluentes atmosféricos, ruído e itens relacionados com a segurança veicular (CONAMA RESOLUÇÃO Nº 07/93).

MARCHA LENTA: regime de trabalho em que a velocidade angular do motor, especificada pelo fabricante e o motor deve estar operando sem carga e com os controles do sistema de alimentação do combustível, acelerador e afogador, na posição de repouso (CONAMA RESOLUÇÃO Nº 18/86).

MODA: em estatística descritiva, a moda é o valor que detém o maior de observações (frequência), ou seja, o valor ou valores mais frequentes.

OCTANAGEM: a octanagem da gasolina é definida pelo número de octanas. O número de octanas é usado para avaliar a gasolina, sem se preocupar com a sua composição química. O combustível em teste é comparado com dois hidrocarbonetos puros escolhidos como referência: o primeiro é o isoctano, altamente resistente à explosão, e ao qual é arbitrariamente dado o número 100; o outro produto é o n-heptano com baixa resistência e, por convenção, igual a zero. Medidas do número de

octano podem ser feitas usando um motor de referência chamado CFR (*Cooperative Fuel Research*). É um motor que tem só um cilindro e é resistente a explosões.

OPACIDADE: absorção de luz sofrida por um feixe luminoso ao atravessar uma coluna de gás de escapamento, expressa em porcentagem entre os fluxos de luz emergente e incidente.

PISTÃO: Peça cilíndrica conhecida também por êmbolo. Os êmbolos recebem a energia da queima da mistura carburante transformando-a em energia mecânica ao percorrerem o seu movimento descendente (<http://www.xl.pt/autopedia/motores/pistao.shtml>).

PONTO MORTO INFERIOR: Posição mais baixa do êmbolo dentro do cilindro. Situação em que o volume disponível é máximo (http://www.xl.pt/autopedia/motores/pt_morto_inf.shtml).

PONTO MORTO SUPERIOR: Posição mais alta do êmbolo dentro do cilindro. Situação em que o volume disponível é mínimo (http://www.xl.pt/autopedia/motores/pt_morto_sup.shtml).

QUEIMA ESTEQUIOMÉTRICA: é a reação de oxidação teórica que determina a quantidade exata de moléculas de oxigênio necessárias para efetuar a completa oxidação do combustível.

SMOG: originou-se da junção das palavras inglesas *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina) e descreve condições de poluição do ar em que há redução significativa da transparência na atmosfera (redução da visibilidade), provocada pela presença de partículas e de gases. (ASSUNÇÃO, 2004)

TAXA DE COMPRESSÃO: razão entre os volumes do cilindro quando o pistão está entre o Ponto Morto Inferior (PMI) e o Ponto Morto Superior (PMS). Taxa = $\text{Volume}_{(\text{PMI})} / \text{Volume}_{(\text{PMS})}$ (BOSCH, 2005).

VEÍCULO LEVE: veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou de uso misto, com capacidade para transportar até doze passageiros ou com massa total máxima igual ou inferior a 2800 quilogramas (CONAMA RESOLUÇÃO N° 18/86).

VEÍCULO PESADO: veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou de uso misto, com capacidade para transportar mais que doze passageiros ou com massa total máxima superior a 2800 quilogramas (CONAMA RESOLUÇÃO N° 18/86).