

**Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública**

**Emissão de Amônia de Veículo Automotor Leve
e sua Importância para a Saúde Ambiental**

Vanderlei Borsari

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Saúde Pública.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

**São Paulo
2014**

Emissão de Amônia de Veículo Automotor Leve e sua Importância para a Saúde Ambiental

Vanderlei Borsari

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Saúde Pública.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

Versão revisada

**São Paulo
2014**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida **exclusivamente** para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da tese/dissertação.

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO

B745e Borsari, Vanderlei
Emissão de amônia de veículo automotor leve e sua Importância para a saúde ambiental / Vanderlei Borsari. – São Paulo, 2014.
176 p. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós Graduação em Saúde Pública, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Área de Concentração: Saúde Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção.
Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>

1.Amônia 2. Emissão veicular 3. Ensaio dinâmométrico 4. Poluentes atmosféricos 5. Saúde ambiental I. Assunção, João Vicente de (Orient.)

CDU 614.71:629.33

Catálogo na fonte: Margot Terada CRB 8.4422


Janus
Universidade de São Paulo
RELATÓRIO DE DEFESA

Aluno: 6134 - 1990286 - 2 / Página 1 de 1

Relatório de defesa pública de Tese do(a) Senhor(a) Vanderlei Borsari no Programa: Saúde Pública, do(a) Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo.

Aos 09 dias do mês de março de 2015, no(a) Sala Lucas Assumpção realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Vanderlei Borsari, apresentada para a obtenção do título de Doutor intitulada:

"Emissão de amônia de veículo automotor leve e sua importância para a Saúde Ambiental"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
João Vicente de Assunção	Presidente	FSP - USP	<u>Aprovado</u>
Maria de Fatima Andrade	Titular	IAG - USP	<u>Aprovado</u>
Paulo Hilario Nascimento Saldiva	Titular	FM - USP	<u>Aprovado</u>
Helena Ribeiro	Titular	FSP - USP	<u>Aprovado</u>
Francisco Emilio Baccaro Nigro	Titular	EP - USP	<u>Aprovado</u>

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Marilene Rosa Silva Pereira _____, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 09 dias do mês de março de 2015.

Maria de Fatima Andrade
Maria de Fatima Andrade

Paulo Hilario Nascimento Saldiva
Paulo Hilario Nascimento Saldiva

Helena Ribeiro
Helena Ribeiro

Francisco Emilio Baccaro Nigro
Francisco Emilio Baccaro Nigro

João Vicente de Assunção
João Vicente de Assunção
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

Aos meus pais, a quem devo tudo.

AGRADECIMENTOS

Sou muito grato às diversas pessoas que gentilmente apoiaram o projeto desta tese. O Professor João Vicente de Assunção, meu orientador, foi um guia extraordinário; bem como os membros da banca, Professora Helena Ribeiro, Professora Maria de Fátima, Professor Francisco Nigro e Professor Paulo Saldiva, que me forneceram conselhos valiosos. Agradeço muito à Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, pela permissão para que eu continuasse meus estudos. Em especial agradeço enormemente à fantástica equipe do Laboratório de Veículos da CETESB (Ferreira, Adilson, Dalma, Edson, Eloy, Antônio, Raphael, Rodrigo, Felipe, Eric, Rafael, Piero e Wanderley), sem a qual nada poderia ter sido feito, assim como aos colegas Silmara Regina, Marcelo Bales e Yoshio Yanagi que me auxiliaram em muitas dúvidas que tive, a Edson Elpídio pela sugestão da idéia original do tema, a Rui de Abrantes cuja iniciativa sempre me inspirou e a Carlos Lacava pelo apoio incondicional que me ofereceu. Devo também à Professora Adalgiza Fornaro e ao Professor Spyros Pandis pela orientação que ofereceram. Também devo muito a todos os professores das disciplinas que tive a oportunidade de cursar. Muito dos ensinamentos recebidos, estão nesta tese. Agradeço ainda à querida Margot pelo trabalho de revisão e de edição das referências e citações. Devo a ela, ao Dante e ao Ranieri grande parte do encorajamento que recebi na elaboração deste trabalho.

BORSARI, Vanderlei. **Emissão de amônia de veículo automotor leve e sua importância para a saúde ambiental**. 2014. 176 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

RESUMO

Introdução - A amônia (NH_3) é um poluente atmosférico cuja emissão é em parte provocada por atividades antrópicas. A geração de energia através da queima de combustíveis é uma dessas atividades, dentro da qual, o setor de transporte e principalmente os veículos automotores rodoviários são uma fonte considerável das emissões de poluentes. Além de afetar diretamente a saúde humana, a amônia participa de reações na atmosfera que geram como poluente secundário, material particulado fino. **Objetivo** - Verificar, em veículo com motor de ignição por centelha (ciclo Otto), os valores da emissão de amônia, utilizando os combustíveis gasool 22 (gasolina contendo 22% em volume de etanol anidro), etanol hidratado carburante (EHC) e gás natural veicular (GNV), com e sem a presença de elemento catalítico (catalisador). **Métodos** - O veículo foi ensaiado em dinamômetro de chassis, seguindo ciclo de condução e amostragem dos poluentes conforme Norma ABNT NBR 6601, para medição da emissão de escapamento, pela Norma ABNT NBR 7024, para medição de autonomia; e seguindo os ciclos de condução congestionamento (NYCC) e agressivo (US-06), adotados pela Agência de proteção ambiental dos EUA (USEPA). Além dos métodos de análise dos gases prescritos nessas Normas, foi utilizado o método FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) para medição de NH_3 e de N_2O . **Resultados** - As emissões de amônia encontradas foram: média de $1,06 \pm 0,03$ mg/km, $1,34 \pm 0,42$ mg/km e $1,22 \pm 0,59$ mg/km antes do catalisador; e de $4,16 \pm 0,65$ mg/km, $3,80 \pm 1,60$ mg/km e $3,88 \pm 0,06$ mg/km nas medições após o catalisador, respectivamente para os combustíveis GNV, EHC e gasool 22.

Os valores médios de emissão de amônia obtidos nos ensaios com a utilização de gasool 22 com teores de enxofre de 50 ppm e 350 ppm foram respectivamente de $3,26 \pm 0,51$ mg/km e $3,88 \pm 0,06$ mg/km. Os valores médios de emissão de amônia para os ciclos FTP-75, NYCC e US-06, foram respectivamente: $4,16 \pm 0,65$ mg/km, $17,30 \pm 3,72$ mg/km e $24,91 \pm 2,71$ mg/km para o combustível GNV; $3,80 \pm 1,60$ mg/km, $11,46 \pm 1,04$ mg/km e $5,47 \pm 0,44$ mg/km para o combustível EHC; e $3,26 \pm 0,51$ mg/km, $9,51 \pm 1,32$ mg/km e $15,82 \pm 2,29$ mg/km para o combustível gasool 22. **Conclusão** - De forma geral a emissão média de amônia medida antes do catalisador foi menor do que a medição efetuada após o catalisador para todos os combustíveis. Não foi detectada diferença significativa entre os valores de emissão de amônia feitos com dois teores diferentes de concentração de enxofre no gasool 22. Em linhas gerais a emissão de amônia mostrou-se dependente da forma de condução do veículo, apresentando valores superiores de emissão em relação ao ciclo de condução urbana (FTP-75), quando o veículo foi ensaiado seguindo os ciclos de condução NYCC e US-06. Em princípio a emissão veicular de amônia pode ser importante na formação de material particulado fino em ambiente urbano, no qual é provável que as fontes tradicionais de emissão de amônia, como as atividades agrícolas, não sejam significativas.

Palavras-chave: Amônia; Emissão veicular; Ensaio dinâmométrico; Poluentes atmosféricos.

BORSARI, Vanderlei. **Ammonia emission from light duty vehicle and its importance for the environmental health**. 2014. 176 p. Thesis (Doctorate in Sciences) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ABSTRACT

Introduction - Ammonia (NH_3) is an air pollutant whose emission is partly caused by human activities. Energy generation by burning fuels is one of those activities. In this area, the transportation sector has in on-road motor vehicles the major source of pollutant emissions. In addition to directly affect the human health, ammonia participates in atmospheric reactions that generate, as secondary pollutant, fine particulate matter. **Objective** - Verify in a vehicle with spark-ignition engine (Otto cycle), the values of ammonia emissions using the fuels gasohol 22, hydrous ethanol fuel (EHC) and compressed natural gas (CNG), with and without the presence of catalytic element (catalyst). **Methods** - The vehicle was tested on chassis dynamometer, following driving cycle and sampling of pollutants prescribed by ABNT NBR 6601 standard, for measuring exhaust emissions, and by ABNT NBR 7024, for measuring autonomy; and following the congestion (NYCC) and aggressive (US-06) driving cycles, adopted by the Environmental Protection Agency of USA (USEPA). In addition to the methods of gas analysis prescribed in these standards, the FTIR (Fourier Transform InfraRed) method was used for the measurement of NH_3 and N_2O . **Results** - Ammonia emissions were: average 1.06 ± 0.03 mg/km, 1.34 ± 0.42 mg/km and 1.22 ± 0.59 mg/km before the catalyst; and 4.16 ± 0.65 mg/km, 3.80 ± 1.60 mg/km and 3.88 ± 0.06 mg/km in measurements after the catalyst, respectively for the CNG, gasohol 22 and EHC fuels. Average values of ammonia emissions from tests with the use of gasohol 22 with

sulfur content of 50 ppm and 350 ppm were respectively 3.26 ± 0.51 mg/km and 3.88 ± 0.06 mg/km. The average values of ammonia emissions for the FTP-75, NYCC and US-06 cycles, respectively, were: 4.16 ± 0.65 mg/km, 17.30 ± 3.72 mg/km and 24.91 ± 2.71 mg/km for the CNG fuel; 3.80 ± 1.60 mg/km, 11.46 ± 1.04 mg/km and 5.47 ± 0.44 mg/km for EHC fuel; and 3.26 ± 0.51 mg/km, 9.51 ± 1.32 mg/km and 15.82 ± 2.29 mg/km for the gasohol 22 fuel. **Conclusion** - In general, the average ammonia emissions measured before the catalyst was lower than the measurements made after the catalyst, for all fuels. There was no significant difference between the emission of ammonia made with two different levels of sulfur concentration in gasohol 22. Broadly the ammonia emission was dependent on the manner of driving of the vehicle, with higher emission values, compared to the urban driving cycle (FTP-75), when the vehicle was tested following the driving cycles NYCC and US-06. In principle vehicular emission of ammonia may be important in the formation of fine particulate matter in an urban environment in which it is likely that traditional sources of ammonia emissions, such as agricultural activities, are not significant.

Key words: Ammonia, Vehicle emission; Dynamometer tests; Atmospheric pollutants.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	O CICLO DE NITROGÊNIO E SEUS COMPOSTOS	17
1.1.1	A química atmosférica e os compostos de nitrogênio	19
1.1.1.1	Amônia (NH ₃)	19
1.1.1.2	Óxido nítrico (N ₂ O)	23
1.1.1.3	Óxidos de nitrogênio	23
1.2	A INTERAÇÃO CARBONO-NITROGÊNIO NO BALANÇO DE GASES DE EFEITO ESTUFA	24
1.3	NH ₃ E SAÚDE AMBIENTAL	28
1.3.1	O impacto da alteração no ciclo do nitrogênio no Ambiente	28
1.3.2	As emissões de amônia e sua relação com a saúde	30
1.3.2.1	A formação de material particulado a partir da amônia	31
1.3.2.2	Material particulado fino – MP 2,5	36
1.3.2.3	Material particulado e saúde pública	39
2	OBJETIVOS	41
2.1	OBJETIVO GERAL	41
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3	HÍPOTHESES E JUSTIFICATIVAS	42
3.1	OS VEÍCULOS E A EMISSÃO DE POLUENTES	49
3.1.1	O atual controle das emissões veiculares	49
3.1.2	As emissões de amônia por veículos automotores leves	53
3.1.3	Inventário da emissão de amônia por veículos Leves	58
3.1.4	Estimativa da contribuição veicular na formação de material particulado fino em área urbana	67
4	MÉTODOS	85
4.1	VEÍCULO A ENSAIAR	85

4.2	MÉTODOS DE ENSAIO	87
4.2.1	Execução do ensaio de emissão de Escapamento	88
4.2.2	Amostragem do gás de escapamento	93
4.3	PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS	97
4.3.1	Arquitetura fatorial	97
4.3.2	Análise e interpretação dos resultados	99
4.4	MEDIÇÕES	99
4.4.1	Quantificação de amônia	100
4.4.2	Quantificação dos demais compostos de Nitrogênio	103
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
5.1	SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS	104
5.2	RELAÇÃO ENTRE A EMISSÃO DE AMÔNIA E OUTROS COMPOSTOS	107
5.2.1	Relação entre a emissão de amônia e de monóxido de carbono	108
5.2.2	Relação entre a emissão de amônia e os compostos de nitrogênio	110
5.2.3	Relação entre a emissão de amônia e de dióxido de carbono	112
5.3	ASSOCIAÇÃO ENTRE A EMISSÃO DE AMÔNIA E AS DEMAIS VARIÁVEIS ESTUDADAS	113
5.3.1	Efeito na emissão de amônia devido aos diferentes combustíveis e a presença de catalisador	113
5.3.2	Efeito da emissão de amônia devido aos diferentes ciclos de condução	117
6	CONCLUSÕES	122
6.1	ATENDIMENTO AOS OBJETIVOS PROPOSTOS	123
6.2	COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS	126
6.3	IMPLICAÇÕES DOS RESULTADOS	129
6.4	RECOMENDAÇÕES	130
7	REFERÊNCIAS	132

ANEXOS

ANEXO 1 - RESULTADOS – DADOS BRUTOS	149
ANEXO 2 - PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO (AMOSTRAGEM E ANÁLISE)	152
ANEXO 3 - VALORES MÉDIOS DA EMISSÃO DOS POLUENTES REGULAMENTADOS E CO ₂	169
CURRÍCULO LATTES	174

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ciclo do Nitrogênio	18
Figura 2 -	Espectro infravermelho da amônia	20
Figura 3 -	Contribuição estimada de NH ₃ , SO ₂ , NO _x e Material Particulado primário, em problemas ambientais em 2020 na Europa	23
Figura 4 -	Variação anual da emissão de amônia em uma instalação de criação de 1000 porcos na Dinamarca	27
Figura 5 -	Produção, crescimento e remoção do aerossol atmosférico	33
Figura 6 -	Distribuição de material particulado conforme seu diâmetro	35
Figura 7 -	Formação de partículas a partir da amônia	36
Figura 8 -	Imagens microscópicas mostrando uma galeria de partículas de sulfato de amônio com três diâmetros de mobilidade	38
Figura 9 -	Composição típica do aerossol fino continental	38
Figura 10 -	Variação da concentração de amônia no ar atmosférico de São Paulo no período de 02 a 14 de agosto de 1999	42
Figura 11 -	Variação na concentração de NO ₂ e NH ₃ nos dias 04 e 05/09/2001 em Araraquara-SP	43
Figura 12 -	Sistema SCR de tratamento de gases de escapamento de motor diesel	52
Figura 13 -	Emissão de amônia e de compostos de nitrogênio em um ensaio de motor equipado com sistema SCR, utilizando o ciclo WHTC	53
Figura 14 -	Comparação dos fatores médios de emissão de amônia medidos em diversos estudos	55
Figura 15 -	Centro expandido da cidade de São Paulo	64
Figura 16 -	Medida de área do Centro Expandido	68
Figura 17 -	Diagrama de um modelo caixa	70

Figura 18 - Evolução da massa de um composto em função do tempo em um modelo caixa.	72
Figura 19 - Variação da concentração de NH_3 em função da altura de mistura	74
Figura 20 - Composição do material particulado $\text{MP}_{2,5}$ amostrado na estação de monitoramento de Cerqueira Cezar, São Paulo em 1996 e 1997	75
Figura 21 – Composição do aerossol para um sistema contendo $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de H_2SO_4 e temperatura de 298 K, e umidade relativa de 30% e 75%	76
Figura 22 – Relação entre a concentração em ppb (razão de mistura), de NO_2 e HNO_2 em experimento conduzido em Marselha, França, em 2001	80
Figura 23 – Resposta na formação de material particulado devido ao sulfato total considerando a concentração de 0 e $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ácido nítrico	82
Figura 24 – Variação do material particulado em função da variação de amônia como função da relação entre as razões de mistura de amônia e ácido nítrico,	83
Figura 25 – Evolução das concentrações médias anuais de $\text{MP}_{2,5}$ na RMSP, interior e litoral do Estado de São Paulo	84
Figura 26 – Ponto de amostragem dos gases de escapamento antes do catalisador	87
Figura 27 – Esquema do Laboratório de Teste de Veículos	88
Figura 28 – Ciclo de condução FTP-75	89
Figura 29 – Ciclo de condução estrada	91
Figura 30 – Ciclo de condução US06	92
Figura 31 – Ciclo de condução NYCC	93
Figura 32 – Esquema de amostragem do gás de escapamento	94
Figura 33 – Diagrama do plano de experimentos	98
Figura 34 – Configuração para análise das amostras no equipamento	

FTIR	102
Figura 35 – Espectro de amônia (49 ppm) diluída em N ₂	103
Figura 36 – Valores médios da emissão de amônia em g/km considerando as variáveis combustível e presença de catalisador	105
Figura 37 – Valores médios da emissão de amônia em g/km, após o catalisador, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível	107
Figura 38 – Relação entre a emissão de NH ₃ e CO	108
Figura 39 – Relação entre a emissão de NH ₃ e NO _x	110
Figura 40 – Relação entre a emissão de N ₂ O e NO _x	111
Figura 41 – Relação entre a emissão de NH ₃ e CO ₂	112
Figura 42 – Gráficos dos efeitos dos fatores, combustível e catalisador sobre a emissão de amônia	115
Figura 43 – Gráfico de interação entre os fatores combustível e catalisador	116
Figura 44 – Gráficos dos efeitos dos fatores, combustível e ciclo de condução sobre a emissão de amônia	120
Figura 45 – Gráfico de interação entre os fatores combustível e ciclo de condução	121
Figura 46 – Esquema de um interferômetro	154
Figura 47 – Aspecto do FTIR Spectrum 100	156
Figura 48 – Tela de ajuste do instrumento	159
Figura 49 – Tela inicial do programa “Spectrum” para a quantificação dos poluentes	160
Figura 50 – Tela para determinação da altura dos picos	162
Figura 51 – Planilha de cálculo	163
Figura 52 – Tela mostrando diversas concentrações de NH ₃	165

Figura 53 – Curva de calibração do FTIR para amônia	166
Figura 54 – Valores médios de emissão de CO ₂ em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível	170
Figura 55 – Valores médios de emissão de THC em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível	171
Figura 56 – Valores médios de emissão de CO em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível	172
Figura 57 - Valores médios de emissão de NOx em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emissões anuais globais estimadas de NH ₃	20
Tabela 2 - Estimativa da emissão troposférica global de NO _x em TgN/ano para o ano 2000	24
Tabela 3 - Sumidouro residual terrestre de carbono acumulado desde a Revolução Industrial (cerca de 1750) e média para os anos 1980, 1990, 2000 e nos últimos 10 anos (até 2011)	25
Tabela 4 - Novos padrões de qualidade do ar do Decreto Estadual n° 59.113/2013	36
Tabela 5 - PROCONVE – Evolução dos limites de emissão de gases de escapamento para veículos leves nacionais	50
Tabela 6 - Emissão de amônia em g/km, em quatro motocicletas de fabricação nacional	56
Tabela 7 - Emissão de amônia, em mg/km de três veículos leves para combustíveis com diferentes teores de enxofre	57
Tabela 8 - Fatores de emissão de NH ₃ , em mg/milha, recomendados pelo modelo MOBILE 6.2	58
Tabela 9 - Fatores de emissão de amônia para automóveis, em g/km, conforme modelo da Comunidade Européia	59
Tabela 10 - Fatores de emissão de amônia em mg/milha, para veículos leves do modelo MOVES da USEPA	61
Tabela 11 - Limites de emissão de hidrocarbonetos para veículos leves nos EUA, em g/km	62
Tabela 12 - Fatores de emissão de amônia em mg/km, para a frota nacional, baseados no modelo MOVES dos EUA	63
Tabela 13 - Concentração média (médias mensais) de poluentes e valores médios de temperatura e umidade relativa, para as estações de monitoramento da CETESB no centro expandido da cidade de São Paulo no ano de 2013	78
Tabela 14 - Valores médios da concentração de HNO ₃ na atmosfera em	

alguns estudos	79
Tabela 15 - Matriz do planejamento fatorial dos ensaios	98
Tabela 16 – Emissão de amônia – Resultados obtidos, emissão em g/km	104
Tabela 17 – Matriz do planejamento fatorial dos ensaios - resultados obtidos, emissão em mg/km	105
Tabela 18 – Emissão de amônia em outros ciclos de condução– Resultados obtidos, emissão em g/km	106
Tabela 19 – Comparação da emissão de poluentes regulamentados nas condições de normalidade e de desregulagem do motor	109
Tabela 20 – Valores obtidos de amônia ordenados conforme os fatores combustível e catalisador	114
Tabela 21 – Tabela ANOVA para os valores de amônia obtidos variando os combustíveis e a presença de catalisador	114
Tabela 22 - Valores médios da emissão de amônia em g/km, nos ensaios com o combustível gasool com dois diferentes teores de enxofre.	117
Tabela 23 – Valores obtidos de amônia ordenados conforme os fatores ciclo de condução e combustível	118
Tabela 24 – Tabela ANOVA para os valores de amônia obtidos variando os ciclos de condução e os combustíveis	119
Tabela 25 - Médias dos resultados de emissão de NH ₃ pelo escapamento de veículos leves, de diversos trabalhos	127
Tabela 26 – Dados brutos dos ensaios realizados conforme Norma NBR 6601, expressos em g/km, exceto autonomia	150
Tabela 27 – Dados brutos dos ensaios realizados conforme ciclos estrada, NYCC e US-06, expressos em g/km, exceto autonomia	151

SIGLAS E ACRÔNIMOS UTILIZADOS

ABNT –	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFAVEA –	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARLA-32–	Agente Redutor Líquido Automotivo
CAFE–	Clean Air for Europe (Programa Ar Limpo para Europa)
CARB –	California Air Resources Board
CET-	Companhia de Engenharia de Tráfego da cidade de São Paulo
CETESB –	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNRS –	Centre National de La Recherche Scientifique
CONAMA –	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTMs -	Chemistry transport models
CCMs -	Chemistry climate models
DIC –	Detector de ionização por chama (o mesmo que FID, em inglês)
DTGS –	Detector do tipo sulfato de triglicina deuterado
EEA –	European Environment Agency
EGR –	Exhaust Gas Recirculation (recirculação de gases do escapamento)
EHC –	Etanol Hidratado Carburante
EUA-	Estados Unidos da América
FTIR –	Fourier Transform InfraRed (Infravermelho por transformada de Fourier)
FTP –	Federal Test Procedure (Procedimento federal de ensaio dos Estados Unidos da América)
GC –	Gas chromatography (Cromatografia gasosa)
GNV –	Gás Natural Veicular
HEI –	Health Effects Institute

IARC –	International Agency for Research on Cancer
IBAMA –	Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPCC –	Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas)
LDS –	Laser Diode Spectrometer (espectrômetro com diodo a laser)
MCT –	Detector do tipo telureto de mercúrio e cádmio
METRO –	Companhia do Metropolitano de São Paulo
MMA -	Ministério do Meio Ambiente
MOVES-	Motor Vehicle Emission Simulator
MP-	Material particulado
NIAID –	National Institute of Allergy and Infectious Diseases
NIST -	National Institute of Standard and Technology
NDIR –	Non dispersiveinfrared (Infravermelho não dispersivo)
NMHC-	Non Methane Hidrocarbons
NMOG-	Non Methane Organic Gasses
NOAA –	National Oceanic and Atmospheric Administration of U.S
NYCC-	New York City Cycle
PCPV –	Plano de Controle da Poluição Veicular
PM 2,5 –	Particulate Matter 2.5 μ (material particulado de 2,5 μ de diâmetro aerodinâmico)
PROÁLCOOL –	Programa Nacional do Álcool
PROCONVE –	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RMSP-	Região Metropolitana de São Paulo
SCOPE –	Scientific Committee on Problems of the Environment
SCR–	Selective Catalyst Reduction (Redução catalítica seletiva)
SFTP-	Supplementary Federal Test Procedure
UNECE -	United Nations Economic Commission for Europe
UNESCO-	United Nations Educational, Scientific and Cultural

	Organization (Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura)
USEPA –	United States Environmental Protection Agency (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América)
WHO-	World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)
WHTC–	World Harmonised Test Cycle (Ciclo de ensaio harmonizado mundial)

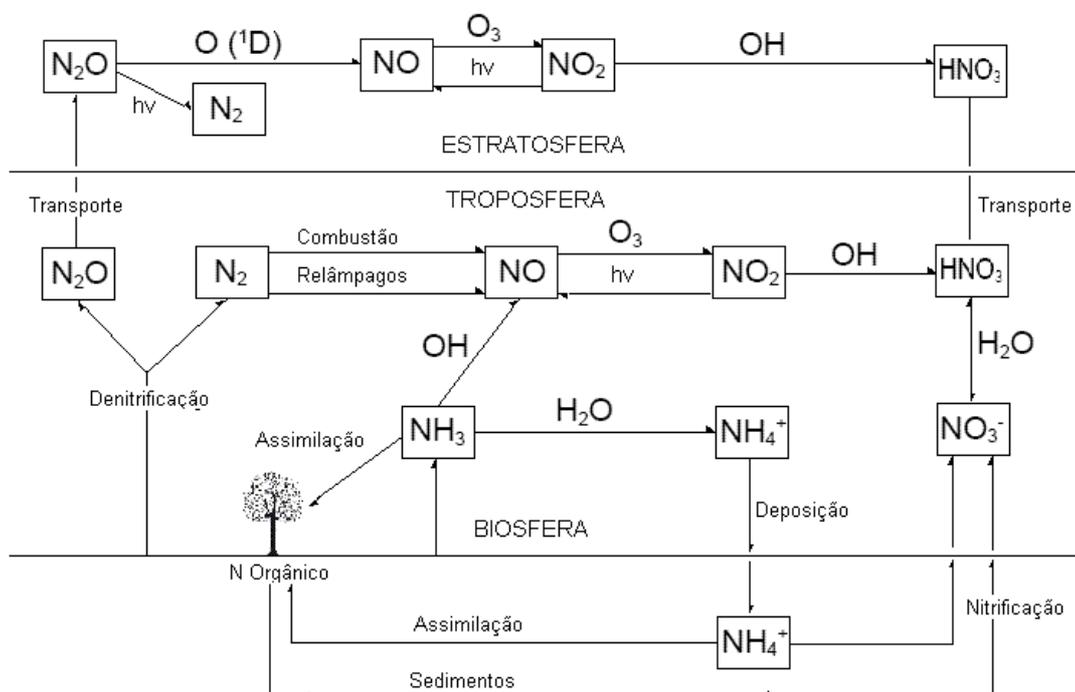
1 INTRODUÇÃO

1.1 O CICLO DO NITROGÊNIO E SEUS COMPOSTOS

O nitrogênio, em sua forma diatômica (N_2) representa cerca de 78%, em uma base molar, do ar no planeta (JACOB, 1999). O nitrogênio, no entanto, é encontrado por toda a Terra e não somente na atmosfera. Ele é transportado entre a atmosfera e a biosfera através do chamado ciclo de nitrogênio, um dos ciclos biogeoquímicos do nosso planeta.

As plantas necessitam de nitrogênio para crescer, mas o nitrogênio presente no ar não pode ser aproveitado diretamente por elas. O N_2 não é útil aos organismos até que seja “fixado”¹, ou convertido em uma forma que possa ser quimicamente utilizada pelos seres vivos. Uma das maneiras disso ocorrer dá-se quando o nitrogênio é transformado no solo, pela ação de bactérias, em uma forma utilizável pelos vegetais. Em condições naturais, o crescimento das plantas é limitado pela quantidade disponível de nitrogênio no solo. Para que pudesse otimizar a produção de alimentos, o ser humano criou meios de introduzir artificialmente o nitrogênio no solo, através da aplicação de fertilizantes nitrogenados (GRUBER; GALLOWAY, 2008). Na Figura 1 é mostrado o ciclo natural do nitrogênio, indicando os mecanismos de transporte dos diferentes compostos de nitrogênio entre os ambientes indicados.

¹ A fixação do nitrogênio se refere à conversão química do N_2 para outro composto de nitrogênio.

Figura 1 - Ciclo do Nitrogênio

Fonte: Jacob (1999), Seinfeld e Pandis (2006) modificado

A ligação tripla da molécula de nitrogênio ($N \equiv N$) faz com que ela seja praticamente inerte. Ela é extremamente estável quimicamente e não está envolvida na química da troposfera ou da estratosfera, até que ocorram transformações que levem ao surgimento de compostos nitrogenados. Os principais meios que levam à fixação do nitrogênio são:

- fixação atmosférica
- fixação biológica
- fixação industrial

A fixação na atmosfera ocorre pela ação de ionização (radiação cósmica ou descargas elétricas) no N_2 . Esse processo leva a formação de óxidos de nitrogênio que terminam se depositando na superfície da terra como nitratos. A fixação biológica se dá pela ação de micro-organismos que são capazes de converter N_2 em amônia, íon amônio (NH_4^+) e compostos orgânicos de nitrogênio. Adicionalmente à fixação natural, atividades humanas têm levado à fixação do nitrogênio através de atividades biológicas e industriais e pela

combustão. Tem aumentado o cultivo de certos vegetais que tem uma relação simbiótica com micro-organismos capazes de fixar o nitrogênio. A fixação industrial se dá principalmente pela produção de amônia para uso em fertilizantes; já a combustão leva à fixação especialmente pela produção de NO_x, embora também tenham como subproduto NH₃ e N₂O.

Resumidamente as reações podem ser escritas como seguem (SEINFELD; PANDIS, 2006):

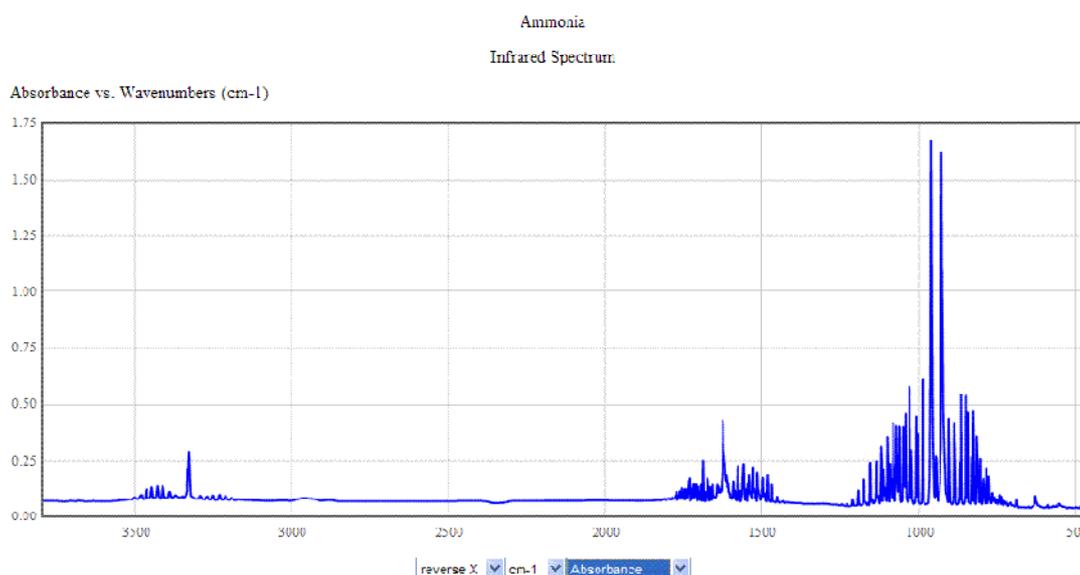
- Amonificação: $RN \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4^+$
- Nitrificação: $NH_4^+ \rightarrow NO_3^- \rightarrow NO_2^-$
- Denitrificação: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$
- Fixação: $N_2 \rightarrow NO$ e NH_3

1.1.1 A química atmosférica e os compostos de nitrogênio

Os principais compostos de nitrogênio na atmosfera são o óxido nitroso (N₂O), o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂), o ácido nítrico (HNO₃) e a amônia (NH₃). Outros óxidos de nitrogênio como NO₃ e N₂O₅, também estão presentes, mas em concentrações muito baixas, muito embora também tenham participação nas reações químicas atmosféricas.

1.1.1.1 Amônia

A amônia é um composto químico constituído por um átomo de nitrogênio (N) e três átomos de hidrogênio (H). Estes átomos distribuem-se numa geometria molecular tetraédrica e a fórmula química do composto é NH₃ (NIST, c2011). Na Figura 2 é mostrado o típico aspecto de um espectro infravermelho da amônia.

Figura 2 – Espectro infravermelho da amônia

Fonte: NIST (c2011)

Depois do N_2 e do N_2O , a amônia (NH_3), é o composto de nitrogênio mais abundante na atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006). Algumas fontes significativas de NH_3 são os dejetos de animais, a amonificação do húmus dos solos seguida pela emissão, as perdas de fertilizantes baseados em NH_3 e as emissões industriais. Na Tabela 1 é mostrada uma estimativa das emissões globais desse composto.

Tabela 1 - Emissões anuais globais estimadas de NH_3

Fonte	Quantidade (Tg N/ano)
Agrícola (animais domésticos, fertilizantes sintéticos, plantações)	30,5
Natural (oceanos, solos, animais selvagens)	10,6
Combustão da biomassa	9,2
Processos industriais e combustíveis fósseis)	0,5
Total	50,8

Fonte: IPCC (2013)

Sutton et al. (2013), estimaram a emissão global de amônia, tendo por base o ano de 2008, como sendo 65 Tg N/ano.

Devido ao fato do NH_3 ser rapidamente absorvido por superfícies como água e solo, seu tempo de residência na baixa atmosfera é estimado em cerca de 10 dias. Deposição úmida e seca são os principais mecanismos de remoção atmosférica do NH_3 . A concentração atmosférica de NH_3 é muito variável, dependendo da proximidade da fonte de emissão. A concentração continental típica varia entre 0,1 e 10 ppb (SEINFELD; PANDIS, 2006). O íon amônio (NH_4^+) é um componente importante do aerossol continental troposférico. Também a reação de NH_3 com ácido nítrico em estado gasoso, gera nitrato de amônio, a principal rota para formar nitrato particulado, conforme a equação:



A reação da amônia com ácido sulfúrico na fase gasosa, igualmente produz material particulado, mas também forma compostos na fase aquosa:



Quando a amônia gasosa encontra a superfície é usualmente absorvida pelo solo onde reage com água e é convertida em sua forma iônica, amônio (NH_4^+). Caso não seja absorvida por plantas ou convertida a nitrato por micróbios, o amônio pode ser revertido a amônia e eventualmente levar à redução do pH do solo. Adicionalmente o suprimento excessivo de nitrogênio no solo pode ser removido sendo levado para águas superficiais ou subterrâneas contribuindo para a eutrofização das águas e mudanças em ecossistemas aquáticos. Em lagos, rios e córregos a eutrofização provoca o crescimento sem controle de plantas aquáticas, podendo mesmo preencher a superfície desses corpos d'água.

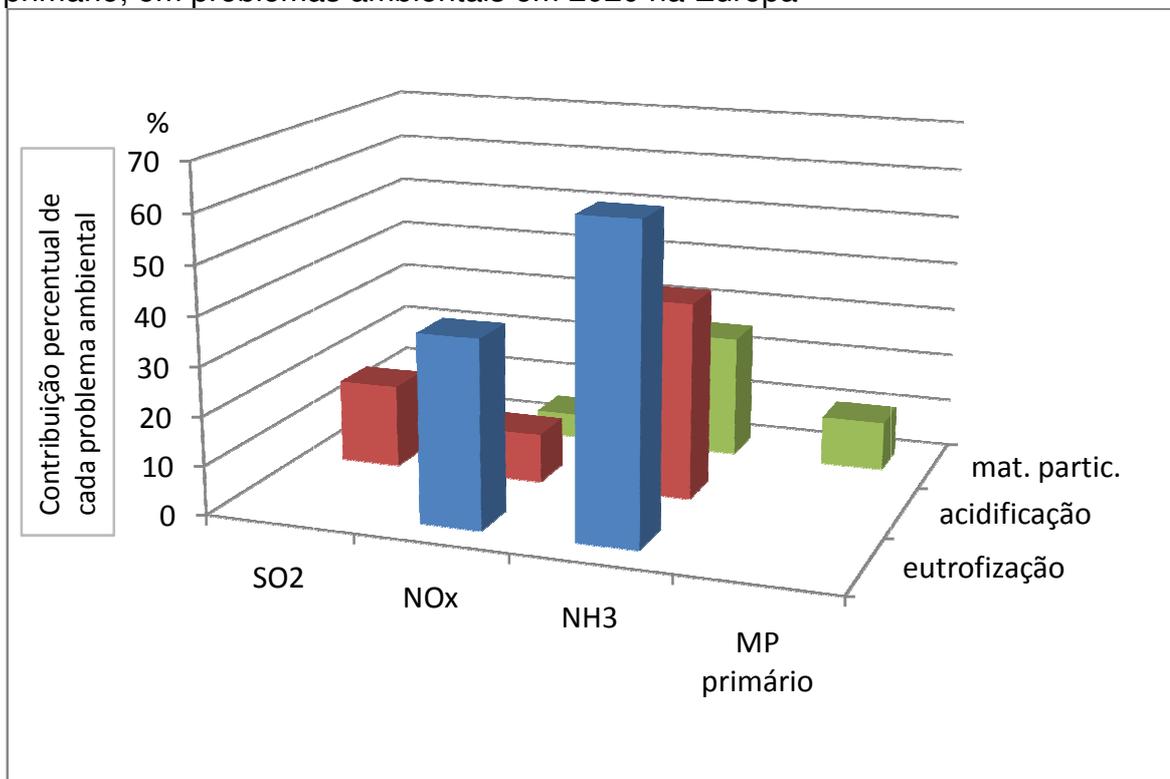
Considerando a presente legislação de controle das emissões atmosféricas vigente na Europa, as emissões de poluentes devem diminuir até o ano de 2020. Deverá ser particularmente grande a diminuição na

emissão de dióxido de enxofre. A emissão de amônia, no entanto, dificilmente mudará (AMANN et al., 2005), já que grande parte da emissão vem de fontes agrícolas de difícil controle.

Na Figura 3 é mostrada também, de acordo com dados do Programa “Clean Air for Europe” (CAFE), que para 2020 é estimado na Europa que a amônia seja o poluente que mais irá contribuir nas questões de acidificação (considerando apenas o aerossol inorgânico), eutrofização e material particulado secundário (SUTTON; REIS; BAKER, 2009). Podemos ver no gráfico que cerca de 45% dos problemas ligados a eutrofização do meio poderão ser atribuídos a emissão de NH_3 . Esse incremento relativo é um reflexo do sucesso de políticas de redução da emissão dos poluentes SO_2 e NO_x . Isso faz com que a redução na emissão de amônia e os seus impactos ambientais associados, apresentem-se como um grande desafio.

Tanto compostos de enxofre, quanto compostos de nitrogênio quando oxidados, podem resultar em deposição atmosférica ácida, conhecida também como chuva ácida. O NH_3 por si só não é um composto ácido, mas ácidos podem ser formados quando o NH_3 é convertido em ácido nítrico por bactérias no solo, ou quando é absorvida pela vegetação levando a um desprendimento de íons H^+ (STRAATEN, 1996).

Figura 3 - Contribuição estimada de NH₃, SO₂, NO_x e Material Particulado primário, em problemas ambientais em 2020 na Europa



Fonte: Sutton, Reis e Baker (2009)

1.1.1.2 Óxido nitroso

O N₂O é uma molécula estável e um gás de baixa reatividade e embora comparado com o CO₂ e o vapor d'água, tenha uma concentração atmosférica muito menor, é um gás de efeito estufa muito influente. Isso se dá devido ao seu tempo de residência na atmosfera ser extremamente longo, cerca de 120 anos de acordo com Seinfeld e Pandis (2006), aliado a sua alta capacidade de absorção de energia. Devido ao seu longo tempo de vida, o N₂O exibe uma concentração mais ou menos uniforme por toda a troposfera. Essa concentração aumentou de cerca de 276 ppb na era pré industrial, para 324 ppb em outubro de 2010 (IPCC, 2013).

1.1.1.3 Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio, NO e NO₂, estão entre as mais importantes moléculas na química atmosférica. Além de serem eles próprios poluentes, também contribuem na formação do “smog” fotoquímico, devido a sua alta reatividade. O ozônio é um dos poluentes que são gerados na atmosfera pela ação, entre outros compostos, dos óxidos de nitrogênio.

Na Tabela 2 é mostrada uma estimativa por fonte das emissões de NOx no ano de 2000. Nota-se que a fonte predominante é a queima de combustíveis fósseis, incluindo-se aí as fontes móveis.

Tabela 2 – Estimativa da emissão troposférica global de NOx em TgN/ano para o ano 2000

Fontes	Emissões
Queima de combustíveis fósseis	28,3
Queima de biomassa	5,5
Agricultura	3,7
Relâmpagos	3 a 5
Solo com vegetação natural	5 a 8
Total	45,5 a 50,5

Fonte: IPCC (2013)

1.2 A INTERAÇÃO CARBONO-NITROGÊNIO NO BALANÇO DE GASES DE EFEITO ESTUFA

O incremento nas emissões de compostos nitrogenados na atmosfera tem levado ao aumento na deposição de nitrogênio no solo e no oceano. Graças ao efeito fertilizador do nitrogênio no estímulo ao crescimento das plantas, essa deposição pode agir influenciando indiretamente na alteração do ciclo global do carbono. Em 1860 o total de nitrogênio depositado na superfície da Terra foi de 32 milhões de toneladas, quase a totalidade vinda

de fontes naturais de emissão. No início dos anos 1990, o total do nitrogênio depositado havia aumentado para 100 milhões de toneladas. A diferença é totalmente devida a atividades antrópicas (GALLOWAY et al., 2004). Ao longo de grande parte da superfície do planeta, o crescimento das plantas e a acumulação de estoques de matéria vegetal, historicamente têm sido limitado pela escassez de suprimentos de nitrogênio, particularmente nas regiões temperadas e boreais. A atividade humana aumentou substancialmente a deposição de nitrogênio nessas áreas o que leva ao questionamento de quanto do crescimento vegetal poderia ser atribuído a isso. Esse comportamento talvez possa explicar em parte o problema conhecido como "sumidouro residual terrestre" ("residual landsink"), anteriormente chamado de "missing sink". Trata-se de um desbalanço no ciclo de carbono. As emissões antrópicas de CO₂ excedem a quantidade que tem se acumulado na atmosfera a cada ano, o que sugere a existência de um sumidouro desconhecido (VITOUSEK et al., 1997). O valor médio dessa diferença foi estimado em cerca de -1,7 GtC/ano² nos anos 1980 e em -2,6 GtC/ano nos anos 1990 (IPCC, 2007).

No Relatório de avaliação número 5 (AR-5) de 2013, o IPCC publicou novas estimativas para esse sumidouro, resumidas na Tabela 3.

Tabela 3–Sumidouro residual terrestre de carbono acumulado desde a Revolução Industrial (cerca de 1750) e média para os anos 1980, 1990, 200 e nos últimos 10 anos (até 2011)

Período	1750 – 2011	1980 – 1989	1990 – 1999	2000 – 2009	2002 – 2011
	GtC	GtC/ano	GtC/ano	GtC/ano	GtC/ano
Valor	-160±90	-1,5±1,1	-2,6±1,2	-2,6±1,2	-2,5±1,3

Fonte: IPCC (2013)

Nota: A incerteza reportada refere-se a um intervalo de confiança de 90%. A estimativa de 1750 a 2011 e sua incerteza foi arredondada para o valor mais próximo de 5 GtC.

Apesar de ser uma possível explicação para a diferença observada entre as emissões e os sumidouros de carbono, o excesso de nitrogênio

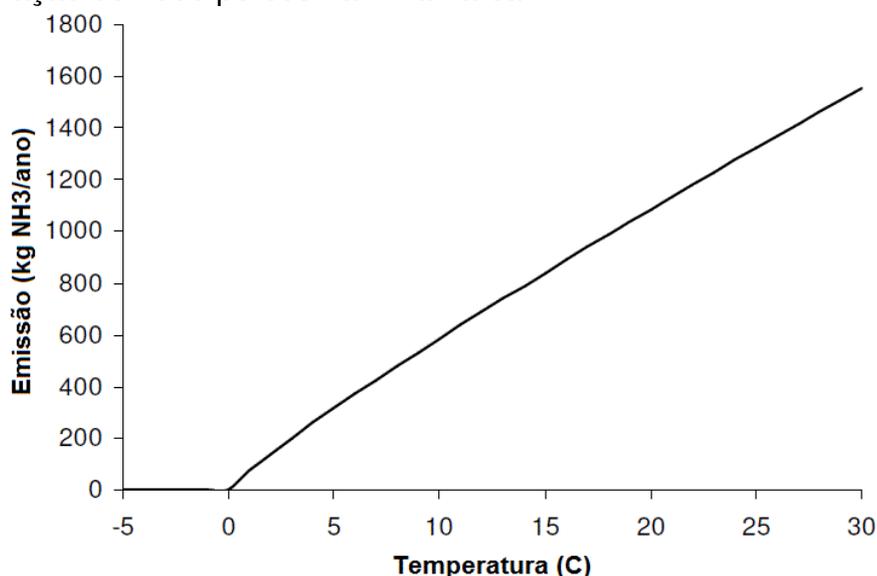
² GtC é a abreviatura de Giga tonelada de Carbono, igual a 10⁹ toneladas do elemento. TgC é a abreviatura de Tera grama de Carbono, igual a 10¹² gramas do elemento.

pode também estimular a decomposição microbiana e conseqüentemente o desprendimento de carbono da matéria orgânica presente nos solos. Há, no entanto uma enorme incerteza associada às estimativas efetuadas, o que só irá melhorar quando se tiver uma compreensão mais completa da fração antrópica da deposição de nitrogênio que realmente é retida nos diversos ecossistemas terrestres.

Sutton et al. (2013), aplicaram um novo paradigma de modelagem, no qual, tanto as emissões quanto a deposição de NH_3 foram calculadas considerando as diferenças meteorológicas espaciais, diurnas e entre as estações do ano. As medições revelaram uma forte correlação entre emissões e variações climáticas. Esse trabalho fez uma estimativa que sugere que um aquecimento de 5°C , aumentaria as emissões em 42%. Juntamente com o incremento devido às atividades antrópicas, a emissão global de NH_3 aumentaria de 65 TgN em 2008 para 132 TgN em 2100.

Skjoth e Geels (2013) sugeriram que as variações meteorológicas ao longo do ano, bem como as variações devidas às mudanças climáticas, afetam substancialmente as emissões de amônia. Isso é particularmente importante nas emissões atribuídas a atividades agrícolas, em especial na criação de animais. Na Figura 4 é mostrada a variação na emissão anual em função da temperatura em uma instalação de criação de suínos na Dinamarca.

Figura 4 - Variação anual da emissão de amônia em uma instalação de criação de 1000 porcos na Dinamarca



Fonte: Skjoth e Geels (2013)

O motivo indicado para esse comportamento é que a volatilização da amônia é muito sensível à temperatura do ar. Os autores sugerem que esse fato seja incorporado aos modelos existentes como CTMs (“Chemistry transport models”) e CCMs (“chemistry climate models”), que ainda não adotam essa abordagem.

Outra relação entre um composto de nitrogênio e os gases de efeito estufa pode estar em uma possível fonte de emissão de N_2O . O óxido nitroso é um importante gás de efeito estufa e se tornou o principal composto responsável pela destruição da camada estratosférica de ozônio (RAVISHANKARA; DANIEL; PORTMANN, 2009). Como explicação para uma suposta fonte não identificada de emissão de óxido nitroso, Rubasinghege et al. (2011), propõem que esteja ocorrendo a formação de óxido nitroso a partir da decomposição de nitrato de amônio por um mecanismo abiótico, que ocorre na presença de luz e umidade. Os autores estimam que esse caminho seja responsável pela produção de 9,3 Gg de N_2O anualmente, apenas na América do Norte.

1.3 AMÔNIA E SAÚDE AMBIENTAL

1.3.1 O impacto da alteração no ciclo do nitrogênio no ambiente e na saúde

Uma grande consequência da alteração antrópica no ciclo do nitrogênio tem sido a mudança regional e global na química da atmosfera, principalmente com o aumento nas emissões de compostos nitrogenados, especialmente o óxido nítrico, os óxidos de nitrogênio e a amônia. Esses gases causam efeitos ambientais tanto enquanto estão presentes no ar, quanto depois, quando através de processos de deposição úmida ou seca, são enviados ao solo. Muitas são as atividades humanas que interferem diretamente na atmosfera. Essencialmente a maioria do nitrogênio gerado pela queima de combustíveis fósseis é emitido para a atmosfera na forma de óxidos de nitrogênio (VITOUSEK et al., 1997). Outras atividades, indiretamente, aumentam a emissão dos compostos nitrogenados para a atmosfera. A fertilização intensiva de solos agrícolas pode aumentar a taxa na qual o nitrogênio, na forma de amônia é volatilizado e liberado no ar. Pode também ocorrer o aumento na velocidade de transformação microbiana de amônio e nitratos no solo, aumentando o desprendimento de óxido nítrico para a atmosfera (GALOWEY et al., 2007).

O resultado é o aumento na concentração atmosférica de um potente gás de efeito estufa que é o óxido nítrico, cujo GWP (sigla em inglês para potencial de aquecimento global – Global Warming Potential) é igual a 298, considerando um horizonte de tempo de 100 anos, segundo o quinto relatório de avaliação do IPCC (2013).

A habilidade de fixar o nitrogênio em larga escala foi e é um inquestionável benefício para a humanidade. Cerca de 40% da dieta diária de proteína vem da utilização de fertilizantes sintéticos. Estimativas sugerem que, ao menos dois bilhões de pessoas não estariam vivas hoje, sem que

tivesse sido desenvolvido o processo “Haber-Bosch”³ (SMIL, 2001). Mesmo assim, em muitas nações ainda há lacunas na utilização de fertilizantes sintéticos, aliado ao esgotamento das reservas de nutrientes no solo, contribuindo diretamente para a disseminação da desnutrição (TOWNSEND et al., 2003). Uma vez que os compostos reativos de nitrogênio são liberados no meio ambiente, seus efeitos nos ambientes aquáticos, terrestres e na atmosfera, podem influenciar o bem estar e a saúde humana de muitas maneiras.

Embora alguns efeitos ambientais decorrentes da fixação do nitrogênio atmosférico sejam bem conhecidos, as conexões entre as alterações do ciclo de nitrogênio e a saúde humana ainda não estão devidamente esclarecidas. Em geral, as consequências para a saúde pública de mudanças no ciclo de nitrogênio, são largamente positivas quando o nível de alteração permanece baixo. Isso acontece, pois o nitrogênio está sendo transferido, via uso de fertilizantes, para o crescimento na produtividade das culturas.

Alterações no ciclo natural do nitrogênio podem influenciar de maneira importante a situação da poluição do ar de várias formas. Estudos mostram uma correlação positiva entre a poluição do ar por material particulado fino e doenças cardiovasculares, respiratórias, asma e aumento geral da mortalidade (POPE et al., 2002).

Compostos reativos de nitrogênio são importantes indutores da poluição do ar por partículas e podem ser mesmo dominantes em algumas regiões. A alta reatividade faz com que esses compostos participem de reações, sendo que algumas delas levam a formação de partículas. Por exemplo, partículas formadas por amônio e nitratos constituem cerca de 65% de todo o material particulado (partículas totais em suspensão) na região sul da Califórnia, EUA (MALM et al., 2002). Outro componente da

³ Processo industrial de produção de amônia, utilizando N_2 e H_2 como reagentes. Desenvolvido por Fritz Haber e Carl Bosch em 1909. A expansão da população mundial de 1,6 bilhões de pessoas, na época, para quase 6 bilhões de pessoas em 2000, provavelmente não teria sido possível sem a síntese da amônia (SMIL, 2001).

poluição do ar, usualmente negligenciado é o pólen. Milhões de pessoas sofrem da febre do feno, rinite e asma alérgica, devido a exposição e sensibilidade ao pólen (NIAID, 2011). A fertilização exacerbada devida ao excesso de nitrogênio disponível tende a aumentar a produção de pólen.

1.3.2 As emissões de amônia e sua relação com a saúde

A poluição do ar aumenta o risco de doenças respiratórias e cardíacas na população. Tanto a exposição eventual quanto a prolongada à poluição do ar tem sido associadas a impactos na saúde. Impactos mais severos tendem a afetar as pessoas que já apresentam alguma enfermidade. Crianças, idosos e pessoas de baixa renda são as mais suscetíveis (WHO, 2014b)

A fonte antrópica primária de poluição do ar por amônia nas cidades são os processos de combustão, a incineração de resíduos e o uso de motores de combustão interna. Fontes industriais de emissão de amônia são plantas químicas, fornos utilizando queima de coque e refinarias. A fonte natural é devida a decomposição biológica anaeróbia (SCHIRMER; QUADROS, 2010).

A amônia como um gás, se inalada, afeta principalmente o trato respiratório superior. Apenas uma pequena porcentagem da dose inalada atinge o pulmão, na concentração inalada.

A amônia em forma de base, ou hidróxido de amônio, dissolve-se na água de membranas mucosas, e rapidamente causa irritação e danos ao trato respiratório. A amônia pode também alterar a fixação de oxigênio pela hemoglobina devido ao aumento do pH do sangue, o que leva a um decréscimo na oxigenação de tecidos e uma diminuição da função metabólica (COLORADO STATE UNIVERSITY, 2008). Desta forma, a presença de amônia na atmosfera pode afetar a saúde humana diretamente, por ser ela própria um composto tóxico, e indiretamente por interagir com outros elementos e facilitar a formação de material particulado, outro

importante poluente atmosférico, notadamente em grandes centros urbanos. Partículas de sais de amônio são passíveis de serem respiradas e se dirigirem aos alvéolos pulmonares causando uma série de problemas respiratórios como asma e bronquite. Essa forma de amônia particulada é encontrada em zonas urbanas onde a amônia gasosa reage quimicamente com outros compostos levando à formação de “smog”. Neste estudo se admitirá que a amônia presente em ambiente urbano, se apresenta em concentração baixa, e que a importância da diminuição na emissão de amônia está relacionada principalmente com a contribuição desse composto na formação de material particulado fino (MP_{2,5} – partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm, chamadas também de partículas finas (USEPA, 2004b), considerado um elemento de risco à saúde humana (HRISTOV, 2011).

1.3.2.1 A formação de material particulado a partir da amônia

Pode-se definir o aerossol como sendo sólidos e líquidos em suspensão no ar, na forma de partículas e que apresentam certo grau de mobilidade (SEINFELD; PANDIS, 2006). O material particulado pode ser composto de uma mistura de poluentes. Origina-se de uma série de fontes e difere em estrutura, tamanho e composição, dependendo da fonte de onde provem.

O diâmetro é normalmente usado como medida do tamanho da partícula, embora a própria definição de diâmetro não seja uniforme. O mais comum, no entanto, é utilizar como descritor do tamanho da partícula, o diâmetro aerodinâmico, que depende da densidade da partícula, e é definido como o diâmetro de uma partícula esférica (assumindo a densidade de 1g/cm³), que tenha a mesma velocidade de deposição da partícula que está sendo medida (JACOB, 1999; HEI, 1997).

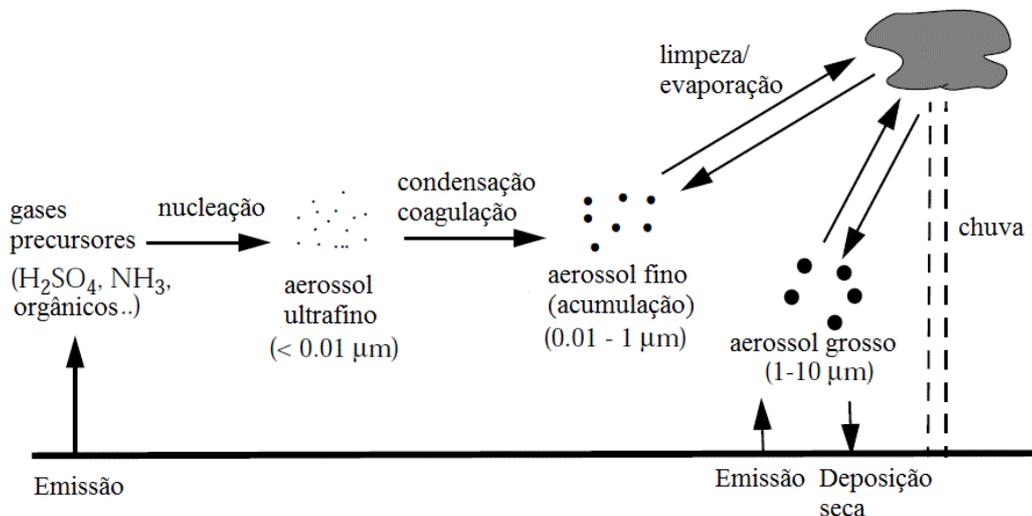
Tanto quando emitidos diretamente como partículas (aerossol primário) ou formado na atmosfera pela conversão gás-partícula (aerossol

secundário), os aerossóis atmosféricos variam seus diâmetros na faixa de alguns nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm).

Um gás precursor típico é o ácido sulfúrico que é produzido na atmosfera via oxidação do dióxido de enxofre, emitido principalmente pela combustão. O ácido sulfúrico tem uma baixa pressão de vapor e na presença de água, se condensa formando partículas de sulfato aquoso. A composição dessas partículas pode então ser modificada pela condensação de outros gases incluindo NH_3 , HNO_3 e compostos orgânicos.

O carbono orgânico representa uma fração importante do aerossol fino e é originado principalmente pela condensação de hidrocarbonetos de origem tanto biogênica quanto antrópica (MAGALHÃES, 2005). Na Figura 5 são mostrados os diferentes processos envolvidos na produção, crescimento e eventual remoção das partículas na atmosfera. As moléculas de gás se situam numa faixa de tamanho entre 10^{-4} e 10^{-3} μm . A aglomeração de moléculas de gás (nucleação) produz aerossol ultrafino na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} μm . Essas partículas ultrafinas crescem então para um tamanho entre 0,01 e 1 μm (aerossol fino) pela condensação dos gases e por coagulação (colisões entre as partículas durante o movimento aleatório). O crescimento além de 1 μm é mais lento, pois as partículas são então grandes o suficiente para que o movimento aleatório ocorra mais devagar, reduzindo a taxa de coagulação. As partículas originárias da condensação de gases tendem a se acumular na faixa de tamanho entre 0,01 e 1 μm , e por isso essa faixa é chamada de moda de acumulação.

Figura 5 – Produção, crescimento e remoção do aerossol atmosférico



Fonte: Jacob (1999)

Costuma-se agrupar as partículas em classes de tamanho, referidas também como modos ou modas. Na Figura 6 é mostrada a típica distribuição, ponderada pelo volume de partículas, em que as mesmas aparecem divididas nas seguintes modas (USEPA, 2004b):

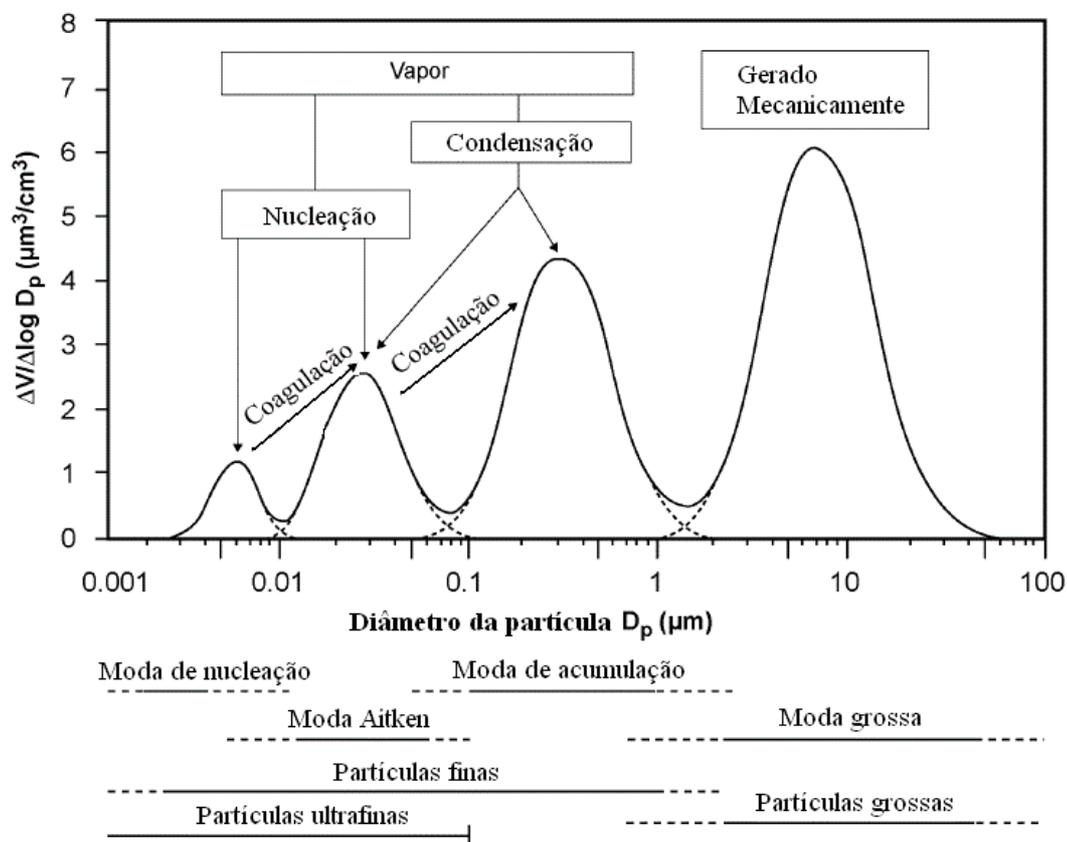
- moda de nucleação, partículas com diâmetro abaixo de cerca de 0,01 μm. O limite inferior no qual o agrupamento de moléculas ou moléculas grandes tornam-se partículas é incerto, devendo estar acima de 0,003 μm,
- moda Aitken⁴, partículas com diâmetro entre 0,01 e 0,1 μm que podem ser resultado do crescimento de partículas menores ou nucleação de altas concentrações de precursores,
- moda de acumulação, partículas com diâmetro de 0,1 até em torno de 1 a 3 μm. As partículas finas incluem as modas de nucleação, Aitken e de acumulação.
- moda grossa, partículas com diâmetro acima do limite superior da moda de acumulação, entre 1 e 3 μm.

⁴ Referência a John Aitken (1839-1919), cientista escocês e um dos fundadores do estudo da ciência dos aerossóis.

Por vezes faz-se referência a partículas ultrafinas, que não constituem uma moda. Usualmente as partículas ultrafinas são definidas como sendo as de diâmetro de $0,1 \mu\text{m}$ ou menos, o que inclui a moda de nucleação e parte da moda Aitken. No entanto, para efeito de medição atmosférica, estabelecimento de padrões de qualidade atmosférica e posterior planejamento de medidas de controle, convencionou-se utilizar a divisão apenas entre partículas de diâmetro até $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$), chamadas de partículas finas ou respiráveis, e de até $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}), chamadas de partículas inaláveis (USEPA, 2004b).

A Resolução CONAMA 03 de 1990 (BRASIL, 1990), estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar para os principais poluentes atmosféricos, entre os quais o material particulado, MP_{10} . Esses padrões permanecem válidos para todo o território nacional. Para o Estado de São Paulo, no entanto, em 23 de abril de 2013, foi publicado o Decreto Estadual nº 59.113 (SÃO PAULO, 2013), que revogou as disposições dos artigos 21, 22, 25, 29 e 30 do regulamento aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 e estabeleceu novos padrões de qualidade do ar para os parâmetros dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), partículas inaláveis (MP_{10}), partículas inaláveis finas ($\text{MP}_{2,5}$), partículas totais em suspensão (PTS), fumaça (FMC), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3).

Figura 6 – Distribuição de material particulado conforme seu diâmetro



Fonte: USEPA (2004b)

Com exceção dos parâmetros monóxido de carbono (CO), partículas totais em suspensão (PTS) e chumbo (Pb), os novos padrões foram estabelecidos para serem atendidos de forma escalonada em quatro estágios, desde uma Meta Intermediária 1 (MI1) até um Padrão Final (PF). Na Tabela 4 são mostrados os novos padrões de qualidade do ar, com seu escalonamento de metas intermediárias até o padrão final.

Tabela 4 – Novos padrões de qualidade do ar do Decreto Estadual n° 59.113/2013

Padrões	CO (ppm)	SO ₂ (µg/m ³)			MP ₁₀ (µg/m ³)		MP _{2,5} (µg/m ³)		PTS (µg/m ³)		FMC (µg/m ³)		Pb (µg/m ³)	NO ₂ (µg/m ³)		O ₃ (µg/m ³)
		8h	24h	MAA	24h	MAA	24h	MAA	24h	MGA	24h	MAA		MAA	1h	
MI 1	9	60	40	120	40	60	20	240	80	120	40	0,5	260	60	140	
MI 2	9	40	30	100	35	50	17	240	80	100	35	0,5	240	50	130	
MI 3	9	30	20	75	30	37	15	240	80	75	30	0,5	220	45	120	
PF	9	20	-	50	20	25	50	240	80	50	20	0,5	200	40	100	

Fonte: São Paulo (2013)

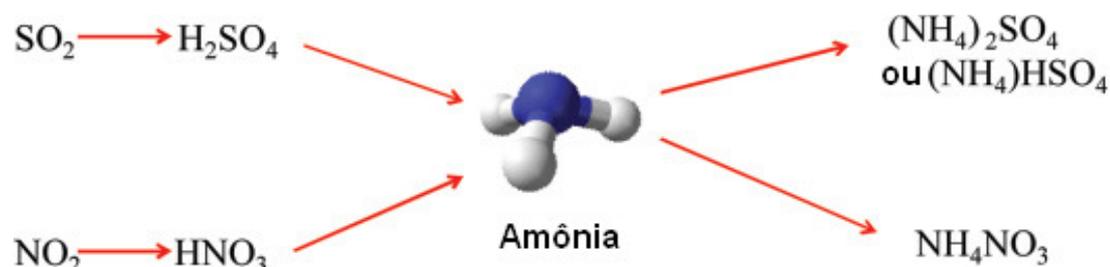
Legenda: MAA – média aritmética anual. MGA – média geométrica anual

O padrão final, ainda sem data definida para implantação, tem por base as recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS), (WHO, 2006).

1.3.2.2 Material particulado fino – MP_{2,5}

Partículas de tamanho muito pequeno podem ser produzidas pela condensação de gases de substâncias que tenham baixa pressão de vapor. Por exemplo, o dióxido de enxofre é oxidado na atmosfera para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄), enquanto o dióxido de nitrogênio (NO₂) é oxidado a ácido nítrico (HNO₃) que por sua vez reage com amônia para formar nitrato de amônia. Nos EUA esse tipo de material particulado secundário é o dominante entre as partículas finas (WHO, 2000). A Figura 7 esquematiza a formação dessas partículas conforme as reações químicas descritas anteriormente.

Figura 7 – Formação de partículas a partir da amônia



Fonte: HRISTOV (2011)

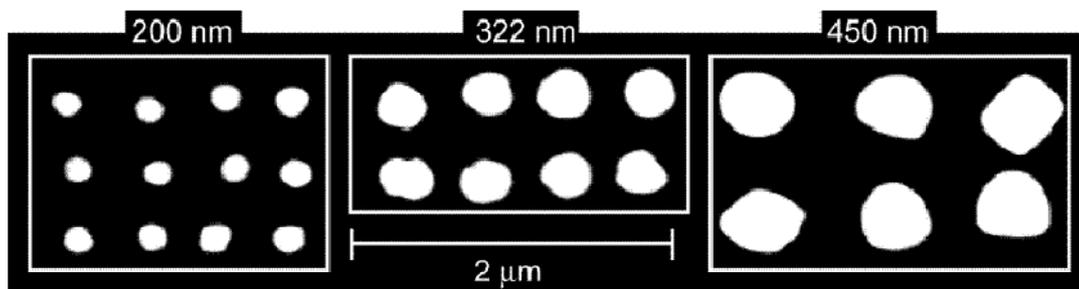
Embora a amônia também reaja com o radical hidroxila, essa reação não é considerada importante sumidouro de amônia na atmosfera (SUTTON, REIS; BAKER, 2009). A principal reação de NH_3 se dá com os ácidos. Aerossol contendo H_2SO_4 (quase todo o H_2SO_4 está na forma de particulado, pois tem uma pressão de vapor muito baixa), e HNO_3 e HCl (gás). As reações dependem da concentração relativa de NH_3 na atmosfera:

- a) Atmosfera pobre em NH_3 : nesse caso não há NH_3 suficiente para neutralizar todo o H_2SO_4 e o aerossol predominante será ácido.
- b) Atmosfera rica em NH_3 : nesse caso, todo o H_2SO_4 reage com NH_3 e o restante de NH_3 pode então reagir com HNO_3 ou HCl , para formar particulado NH_4NO_3 ou NH_4Cl .

Em uma atmosfera rica em amônia, NH_4NO_3 ou NH_4Cl na forma sólida são gerados se os produtos da concentração na fase gasosa $[\text{NH}_3]$ $[\text{HNO}_3]$ ou $[\text{NH}_3]$ $[\text{HCl}]$ excedam valores limite. Esse limite diminui com a temperatura e com o aumento da umidade, isto é, em temperaturas baixas e umidade alta, aumenta a formação de NH_4NO_3 . Devido à emissão de NH_3 ocorrer próxima ao nível do solo, a fração de ácido neutralizado pelo NH_3 diminui com a altura (ERISMAN et al., 1988).

A forma e o tamanho dessas partículas apresentam variação conforme pode ser visto na Figura 8, na qual se vê imagens microscópicas de partículas de sulfato de amônio com três diferentes diâmetros. O que diferencia o tamanho das partículas mostradas é o diâmetro de mobilidade das mesmas, determinado através da movimentação de partículas eletricamente carregadas na presença de um campo elétrico (ZELENIUK; CAI; IMRE, 2006).

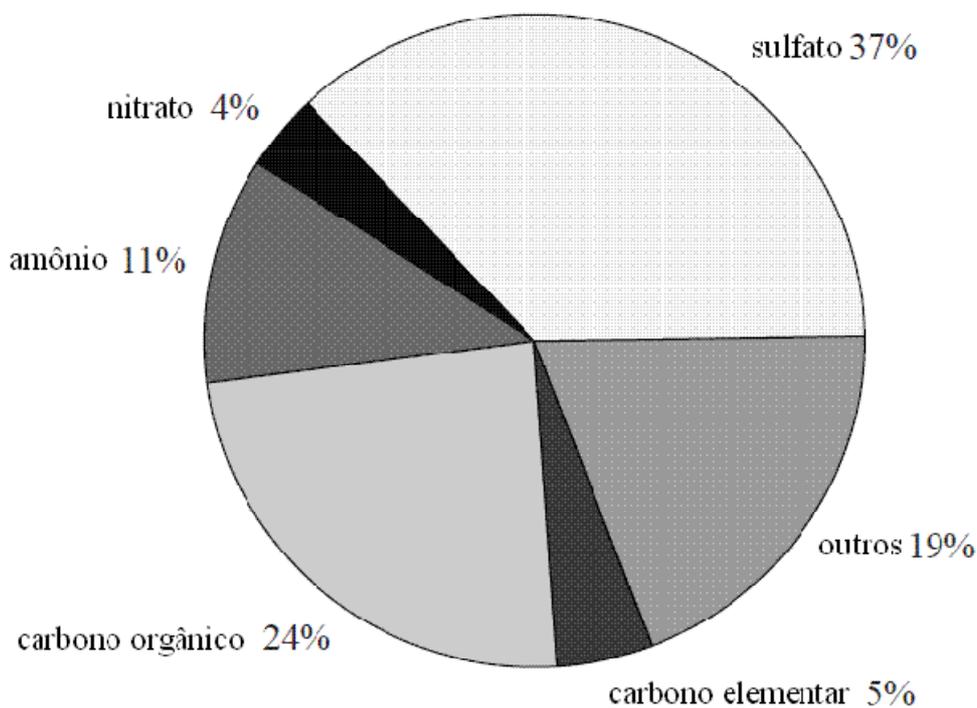
Figura 8- Imagens microscópicas mostrando uma galeria de partículas de sulfato de amônio com três diâmetros de mobilidade



Fonte: Zeleniuk, Cai e Imre (2006)

Na Figura 9 é mostrada uma típica composição do material particulado fino encontrado na baixa troposfera.

Figura 9 – Composição típica do aerossol fino continental



Fonte: Heintzenberg (1989) e Jacob (1999), adaptado

Observando a especificação efetuada no material particulado fino amostrado na cidade de São Paulo (CETESB, 2002), mostrado na Figura 20, embora seja difícil a comparação devido às diferenças nas categorias de

classificação, vemos que em ambos os casos a contribuição de sulfatos e nitratos é significativa. A formação de neblina também está ligada à poluição do ar. Ela ocorre quando a luz solar encontra parte do material particulado fino suspenso. Parte da luz é absorvida e parte é espalhada antes que atinja o observador. Isso reduz a claridade e as cores daquilo que vemos, particularmente durante condições de alta umidade. Os EUA contam com regulamentos para a diminuição da neblina e proteção da visibilidade desde 1999 (USEPA, 2006).

1.3.2.3 Material particulado e saúde pública

O material particulado é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Quando nos referimos ao MP geralmente não especificamos a sua composição química, nos atendo somente à concentração, em massa para uma dada fração estabelecida pelo diâmetro aerodinâmico. Os padrões numéricos são baseados em evidência epidemiológica da associação entre as concentrações por tamanho de partículas, e um excesso de mortalidade ou efeitos cardiorrespiratórios. Estudos epidemiológicos têm incluído o conteúdo de sulfato no MP como uma variável específica nas análises dos efeitos à saúde, mas os resultados não tem se mostrado consistentes (REISS et al., 2007). Não se pode, no entanto descartar uma associação causal do sulfato com o risco à saúde nas concentrações ambientes.

Vários estudos, no entanto, mostram forte relação entre MP e efeitos de curto prazo na saúde como aumento na taxas de morbidade, câncer de pulmão, doenças cardiovasculares e cardiopulmonares. O tamanho das partículas e sua área superficial determinam o potencial de danos biológicos que podem causar. Em geral quanto menor o MP, maior a toxicidade através de mecanismos de estresse oxidativo e inflamação (VALAVANIDIS; FIOTAKIS; VLACHOGIANNI, 2008).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estimou que a poluição do

ar é a causa de aproximadamente quatro milhões de mortes prematuras anualmente em todo o planeta (WHO, 2014a); sendo que dos poluentes considerados pela OMS, o material particulado afeta mais as pessoas do que qualquer outro poluente atmosférico. No mundo é estimado que o material particulado cause cerca de 16% das mortes por câncer de pulmão, 11% das mortes por doenças de obstrução pulmonar e mais de 20% das mortes por doenças cardíacas (WHO, 2014). A poluição por material particulado é um problema ambiental que afeta pessoas em todo o mundo, mas, países com média e baixa renda são os mais prejudicados.

Oberdörster (2000) relatou que mesmo pequenas concentrações podem levar a efeitos danosos, já que as partículas ultrafinas (diâmetro menor que $0,1 \mu\text{m}$) contribuem pouco em termos de massa, mas são muito numerosas, podendo chegar, em atmosferas urbanas, a centenas de milhares por cm^3 . Riva et al. (2011) também indicaram, em experimentos com ratos, que baixas doses de material particulado fino podem levar a inflamação de pulmão. Nesse aspecto, uma tendência pode ser preocupante. Trata-se da opção de se utilizar a tecnologia de injeção direta de combustível em veículos do ciclo Otto. Trata-se de um sistema também conhecido como injeção direta de combustível, no qual o combustível líquido (gasolina, etanol ou suas misturas) é injetado diretamente nas câmaras de combustão do motor. Essa tecnologia leva a um menor consumo de combustível, objetivo cada vez mais importante para os governos. Em contrapartida, ela pode levar a uma emissão significativa de material particulado fino, poluente que até o momento não é motivo de preocupação nesse tipo de veículo.

A International Agency for Research on Cancer (IARC), afirmou (STRAIF; COHEN; SAMET, 2013), baseado em LIM et al (2012), que a exposição a particulado fino contribuiu para que ocorressem 3,2 milhões de mortes prematuras em todo o mundo em 2010, devido principalmente às doenças cardiovasculares, além de 223.000 mortes por câncer de pulmão. Mais da metade dessas mortes por câncer de pulmão, atribuídas ao material particulado fino, aconteceram na China e em países do leste asiático.

Saldiva et al. (1995) estudaram a relação entre a mortalidade de pessoas idosas (mais de 65 anos) e a poluição do ar na RMSP entre 1990 e 1991. Mostraram que um aumento igual a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de MP_{10} leva a um incremento na mortalidade de aproximadamente 13%.

Pope, Ezzati e Dockery (2013) encontraram, em análise de várias áreas metropolitanas nos EUA, uma associação estatisticamente significativa entre a expectativa de vida e a concentração de $\text{PM}_{2,5}$. Mostraram que, controlando variáveis socioeconômicas, demográficas e o hábito de fumar, houve incremento na expectativa de vida associada a diminuição na concentração de material particulado observada durante as décadas de 1980 e 1990.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar, em veículo com motor de ignição por centelha (ciclo Otto), os valores da emissão de amônia, utilizando os combustíveis gasool 22, etanol hidratado carburante (EHC) e gás natural veicular (GNV), com e sem a presença de elemento catalítico (catalisador).

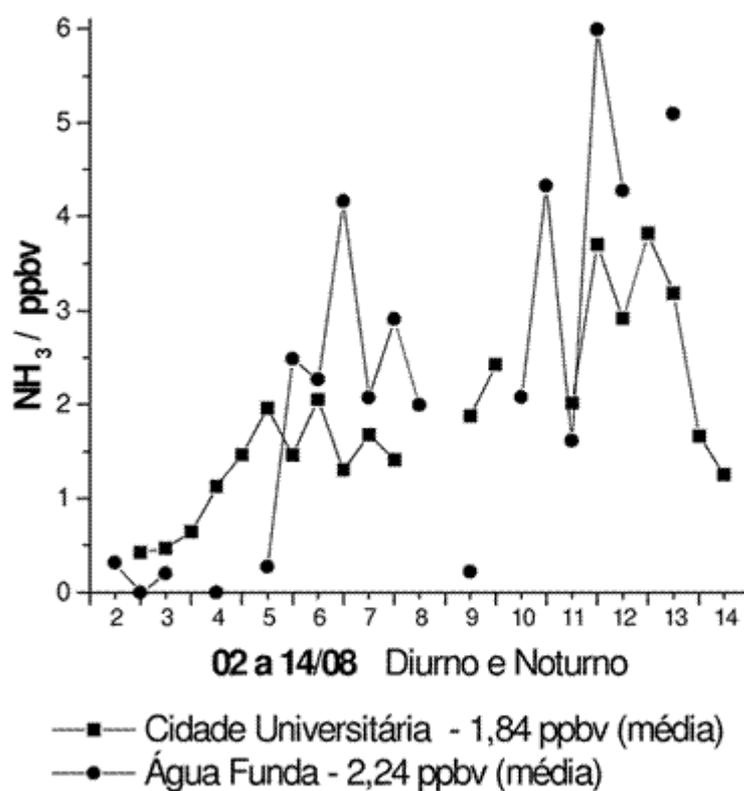
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.2.1 Verificar a existência de relação entre dois teores de enxofre no combustível gasool 22 e a emissão de amônia na amostra ensaiada.
- 2.2.2 Verificar a existência de relação entre a emissão de amônia e dos outros compostos nitrogenados (NO_x e N_2O), na amostra ensaiada.
- 2.2.3 Verificar a existência de relação entre a emissão de amônia e a forma de condução do veículo (ciclo de condução).
- 2.2.4 Estimar a contribuição da emissão veicular de amônia na formação de material particulado fino em um centro urbano.

3 HIPÓTESES E JUSTIFICATIVAS

Segundo Fornaro et al. (2000), até o inverno de 1999, apesar da importância de NH_3 na formação de aerossóis e na neutralização da fase líquida atmosférica, não havia registro da sua determinação na região urbana da cidade de São Paulo. Aquele trabalho encontrou, em dois sítios de amostragem, concentrações que usualmente são típicas de regiões urbanas. Na Figura 10 é mostrada a variação encontrada na concentração de amônia.

Figura 10- Variação da concentração de amônia no ar atmosférico de São Paulo no período de 02 a 14 de agosto de 1999

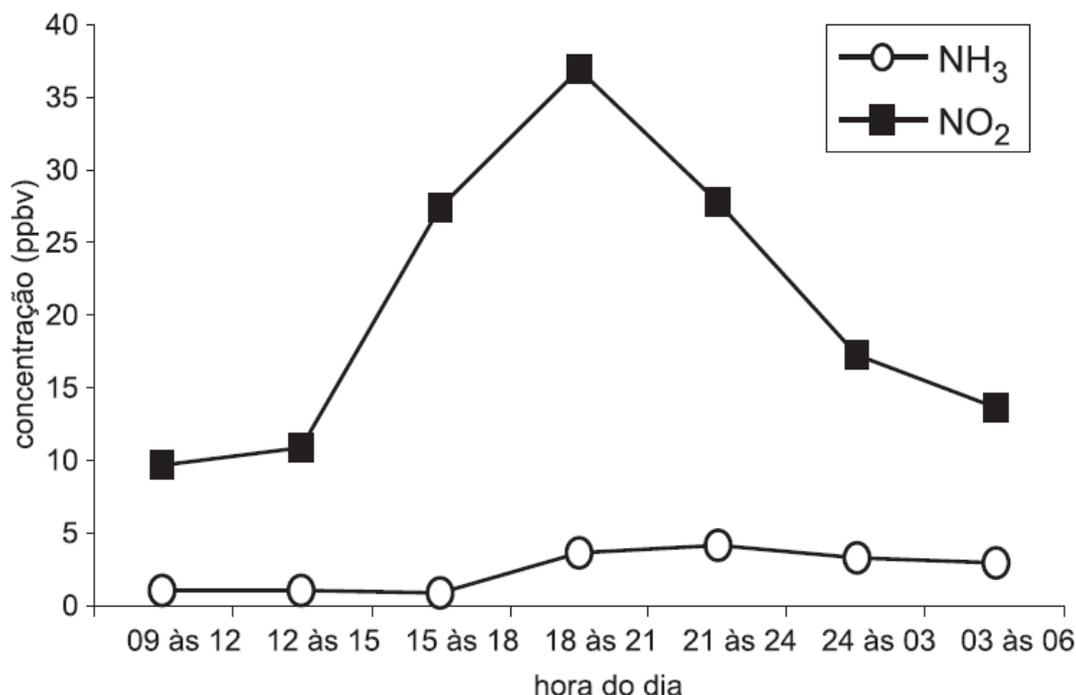


Fonte: Fornaro et al. (2000)

Felix e Cardoso (2004), encontraram em medições em 2001 na região de Araraquara, estado de São Paulo, concentrações variando de 0,5 a 6,0 ppb, em linha com o que se esperava obter em uma região não

industrializada. Na Figura 11 é mostrada a variação na concentração ao longo do dia, sendo que a maior concentração observada foi em princípio associada ao processo de queima da palha de cana na região.

Figura 11 – Variação na concentração de NO_2 e NH_3 nos dias 04 e 05/09/2001 em Araraquara-SP



Fonte: Felix e Cardoso (2004)

Há uma escassez de estudos que tragam medições atmosféricas de amônia em ambiente urbano no Brasil. Phan et al (2013) mediram a concentração de amônia em dois distritos na cidade de Seul na Coreia, entre 2010 e 2011. Encontraram valores médios entre 12,3 e 10,9 ppb de NH_3 e indicaram a emissão veicular como uma das possíveis causas da elevada concentração observada. Como complemento a estudos que incluem medições atmosféricas de amônia, torna-se necessário o desenvolvimento de trabalhos que possam trazer luz à identificação das fontes da amônia, entre as quais a veicular.

A queima de combustíveis fósseis tem aumentado bastante, a fim de suprir o crescimento na demanda de energia. A quantidade global de

combustível fóssil usado por pessoa ficou aproximadamente seis vezes maior nos últimos 75 anos (ANEJA et al., 2001). Grande parte desse combustível é usada no setor de transporte, notadamente por veículos rodoviários. Essa utilização juntamente com o crescimento imenso da frota mundial de veículos, faz com que seja importante o estudo dos poluentes cujos limites ainda não foram estabelecidos. Embora muitos desses poluentes sejam emitidos em quantidades consideradas pequenas em termos percentuais quando comparadas com as emissões dos poluentes convencionais, quando levamos em conta a emissão absoluta, devido ao número elevado de veículos, essas emissões podem se tornar um problema de saúde ambiental.

Para o caso específico da emissão de amônia, os dados disponíveis em literatura internacional foram obtidos em condições bastante diversas das que vivenciamos no Brasil. Talvez a grande diferença seja aquela relativa ao perfil de combustíveis que utilizamos no país. Desde o final da década de 1970, o etanol é utilizado como combustível para abastecimento de veículos leves. Nesse caso é utilizado o etanol hidratado, cujo teor de água é de cerca de 5% em volume. O etanol também é utilizado adicionado à gasolina, gerando o gasool. Nesse caso o etanol utilizado é o anidro, cujo teor de água é de 0,5% em volume. Problemas de produção e abastecimento fizeram com que a produção de veículos movidos exclusivamente a etanol sofresse uma grande queda na década de 1990. A utilização do etanol foi retomada em maior escala a partir de 2003, com o advento do veículo bicombustível (flexível ou “flex”), capaz de utilizar gasool, etanol ou uma mistura de ambos, em qualquer proporção. Também é crescente a utilização de biodiesel, combustível de origem biológica, sintetizado a partir de óleos vegetais, principalmente o óleo de soja ou de gordura animal. Por força de lei, todo o diesel comercial do país já conta com 5% em volume de biodiesel, número que tende a crescer, muito embora ainda enfrente certos obstáculos devido a dificuldades no aumento repentino

da produção aliado à enorme demanda, considerando-se a enorme fatia de utilização de diesel na matriz energética.

Vivemos também um período de mudanças no que tange a qualidade do combustível comercial oferecido, tanto a gasolina quanto o diesel. Um episódio marcante, ocorrido em 2008, foi a sucessão de eventos que levaram a impossibilidade da implantação, a partir de 01/01/2009, da Fase P6 do PROCONVE, voltada ao controle das emissões dos veículos pesados a diesel. Essa descontinuidade em um programa ambiental de sucesso, que vinha atuando sem interrupções desde 1987, provocou reação do CONAMA. Manteve-se a vigência da Fase P6 para os motores/veículos pesados movidos a outros combustíveis que não o óleo diesel (gás natural) e se exigiu a antecipação da etapa seguinte, ainda mais restritiva, para o controle das emissões de veículos pesados a diesel - Fase P7 (CETESB, 2011a). Um dos motivos alegados para esse não cumprimento foi o de que não haveria disponível o diesel com teor de enxofre máximo de 50 ppm, para o funcionamento adequado dos motores homologados para atenderem aos limites do PROCONVE P7. Devido a isso, e motivado por uma ação civil pública, foi firmado um acordo judicial em que as diversas partes envolvidas (IBAMA, PETROBRAS, ANP, ANFAVEA), comprometeram-se a cumprir uma série de exigências, entre elas a do fornecimento de diesel com teor de 50 ppm de enxofre, obedecendo a um cronograma de atendimento, que implicou na disponibilização desse combustível a partir de 2012, em grandes centros urbanos e também em diversas localidades para atendimento remoto da frota de caminhões e ônibus que circulam pelo país. A partir de 2013 o diesel contendo teor máximo de enxofre de 50 ppm teve mais um salto qualitativo e foi substituído pelo de teor máximo de 10 ppm. Dessa forma o abastecimento de diesel para uso rodoviário é feito hoje em apenas dois teores de enxofre: 10 ppm para comercialização em áreas urbanas e para os veículos fabricados a partir de 2012, e de 500 ppm para localidades no interior. Já para a gasolina, atendeu até 2013 a uma especificação que permitia até 800ppm de enxofre em sua composição (ANP, 2001), começou

a ser disponibilizada com um teor de enxofre de no máximo 50ppm a partir de janeiro de 2014 (ANP, 2013, 2013a).

Dado o exposto, foram realizados ensaios com o veículo utilizando gasool, em dois teores de enxofre, a saber, 50 ppm, que é o que se encontra no mercado desde 2014 e 350 ppm que era a concentração usual encontrada até então no gasool comercial.

Este trabalho utiliza essas duas designações (S-50 e S-350) embora os teores medidos das gasolinas utilizadas tenham sido respectivamente de 17 ppm e 322 ppm. As gasolinas utilizadas seguem, respectivamente, as Resoluções nº 6/ 2005 (ANP, 2005) e nº 21/2009 (ANP, 2009), que estabeleceram as especificações das gasolinas de referência a se utilizar em ensaios de emissão e consumo. Tanto o etanol anidro de referência, usado na concentração de $22\% \pm 1\%$ para elaborar o gasool A22, quanto o etanol hidratado, para ensaios de emissão e consumo, seguem a Resolução ANP nº 23/2010 (ANP, 2010).

A Resolução da ANP nº 29/2009 estabelece a especificação do GNV de referência para ensaios de emissão e consumo, com requisitos diversos dependendo se a utilização é para ensaios de veículos leves ou de motores (ANP, 2009a). Esse gás, no entanto, é fornecido apenas em condições especiais de manejo (“palets” especiais com conjunto de cilindros) e seu uso depende de instalações específicas que o Laboratório de Teste de Veículos da CETESB, local utilizado nos ensaios não possui. Nos ensaios foi utilizado o GNV de uso comercial que segue a especificação da Resolução ANP nº 16/2008 (ANP, 2008).

Sabe-se que o enxofre é um elemento envenenador do catalisador automotivo (GANDHI; SHELEF, 1991), diminuindo a sua eficiência. Durbin et al (2004), observaram que havia um incremento na concentração de amônia conforme aumentava o teor de enxofre na gasolina utilizada nos veículos ensaiados no ciclo US-06, não encontrando diferenças quando os ensaios usaram o ciclo FTP-75. Isso usando teores de enxofre de 5, 30 e 150 ppm e apenas quando ensaiados com o ciclo de condução agressivo,

utilizado na legislação americana (US-06). Quando utilizado o ciclo de condução urbana, FTP-75, não foram observadas alterações.

Livingston, Rieger e Winer (2009) concluíram que os veículos que tendem a ter uma emissão maior de amônia são os que têm tecnologia de controle de emissões mais antigas e aqueles que têm uma quilometragem percorrida entre 50.000 e 200.000 km. Também observaram que ciclos de condução mais agressivos estão associados a maiores taxas de emissão de amônia.

É possível que veículos desregulados, qual seja, que apresentem algum tipo de problema no controle de formação de mistura para alimentação do motor, apresentem uma maior emissão de amônia (FRASE; CASS, 1998). Em trabalho realizado na região da South Coast Air Basin (SoCab), que circunda a cidade de Los Angeles, esses autores estimaram uma fração de 15% de veículos desregulados para os modelos ano 1981 em diante. O experimento conduzido em túnel, encontrou um fator de emissão médio de 61 mg/km, quase o dobro do fator utilizado no inventário do estado da Califórnia, de 33 mg/km. Uma possível explicação seria um grau de desregulagem maior nos veículos da frota. A operação de um veículo com mistura rica pode ser causada por falhas no sensor de oxigênio usado para monitorar e ajustar a mistura ar-combustível, que é crítica para o correto funcionamento do catalisador de três vias. Outro motivo poderia ser também uma condução real dos veículos que não seja representada pelo ciclo de condução FTP-75, utilizado nos ensaios laboratoriais para a determinação das emissões.

O programa de inspeção ambiental de veículos em uso da cidade de São Paulo até janeiro de 2014, inspecionou em 2012, 2.646.950 veículos leves do ciclo otto, dos quais 17% foram reprovados em uma primeira inspeção (CONTROLAR, 2012). Nos veículos “flex” e a gasolina, cerca de 40% das reprovações foram devidas a emissão excessiva de CO.

Com essa linha de pensamento, pretendeu-se orientar os trabalhos por um caminho inovador, tendo em vista as condições, tanto em termos de tecnologia existente na frota de veículos nacional, quanto do uso da mesma,

focando nos diferentes combustíveis presentes no mercado brasileiro. Nesse ponto é notório que o país é referência mundial quando se discute a utilização de biocombustíveis, especialmente do etanol.

Para veículos que utilizam esse combustível, praticamente não se encontra na literatura fatores de emissão para diversos poluentes, incluindo a amônia. Mesmo quando o combustível utilizado é a gasolina, as condições nacionais diferem substancialmente, primeiramente devido às características próprias da gasolina brasileira como, por exemplo, a mistura de etanol em sua composição. Outro aspecto a ser considerado é que, ao desenvolver tecnologia de controle de emissões, como os catalisadores, os fabricantes devem fazê-lo de modo a atender aos requisitos legais. Nos veículos “flex”, eles devem atender a diferentes modos de uso, dependendo do combustível utilizado, devendo ser eficientes, qualquer que seja o percentual de cada um dos combustíveis (gasolina e etanol) na mistura usada.

Outro aspecto importante está na análise da resposta específica na emissão de amônia de veículo leve, quando é utilizado como combustível o gás natural veicular – GNV. Embora seu uso não tenha se disseminado, em sua maior parte, tem se dado através da conversão de veículos em uso, através da instalação de um “kit” em um veículo que não foi, originalmente, projetado para isso. Essas conversões tendem a alterar a configuração original dos mecanismos de regulação da formação de mistura ar-combustível presentes no veículo, podendo acarretar em uma modificação no perfil de emissões de poluentes.

Alterações na relação ar-combustível podem também significar uma deficiência na ação do catalisador que não foi projetado originalmente para esse fim. Esse ponto é de muita importância, pois, embora a utilização do GNV seja hoje restrita, espera-se para os próximos anos uma disponibilização crescente desse combustível no mercado, devido ao aumento nas reservas desse insumo, tanto em jazidas próprias quanto em jazidas em que surge associado ao petróleo.

Este trabalho apresenta também, uma estimativa da emissão de amônia por essa fonte específica em um grande centro urbano, como forma

de entender o impacto da mesma na formação de material particulado secundário e as possíveis implicações na saúde pública.

3.1 OS VEÍCULOS E A EMISSÃO DE POLUENTES

3.1.1 O atual controle das emissões veiculares

Diante da gravidade da poluição gerada pelos veículos, a CETESB, durante a década de 80, auxiliou no desenvolvimento das bases técnicas que culminaram com a Resolução nº 18/86 do CONAMA (BRASIL, 1986) que estabeleceu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotor (PROCONVE), posteriormente complementado por outras resoluções. O PROCONVE foi baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos novos atendam a limites máximos de emissão, em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. A ação resultou na obtenção de redução média de cerca de 97% na emissão de poluentes dos veículos leves novos de 2010, em relação ao início do programa (CETESB, 2011a). Na Tabela 5 é mostrado o histórico dos limites de emissão praticados para os veículos leves.

Tabela 5 -PROCONVE – Evolução dos limites de emissão de gases de escapamento para veículos leves nacionais

PROCONVE – limites máximos de emissão (1)					
Ano	Gases de escapamento				Evaporativa (3)(4)
	CO	HC	NO _x	Aldeídos (2)	
	g/km	g/km	g/km	g/km	g/ensaio
1988	24	2,1	2,0	n.a	6,0
1992	12	1,2	1,4	0,15	6,0
	24(6)	2.1(6)	2,0 (6)	0,15	6,0
1997	2,0	0,3	0,6	0,03	6,0
2007	2,0	0,16(5)	0,25	0,03	2,0
2009	2,0	0,05(5)	0,12	0,02	2,0
2014	1,3	0,05(5)	0,08	0,02	1,5

Fonte: CETESB (2011a), adaptado

Notas:

(1) Conforme ciclo de condução da NBR 6601 (ABNT,2012)

(2) Aldeídos detectados pelo método DNPH.

(3) Apenas para veículos gasool 22 (78% gasolina + 22% etanol) ou álcool.

(4) Expresso como propano quando gasool 22 ou corrigido para etanol quando álcool.

(5) (NMHC) hidrocarbonetos não-metano.

(6) Apenas para veículos de carga leves não derivados de automóveis.

A cidade de São Paulo é a capital do estado de São Paulo e principal centro financeiro, corporativo e mercantil da América do Sul. É a cidade mais populosa do Brasil, do continente americano, e de todo o hemisfério sul. Também é a cidade brasileira que conta com a maior frota de veículos, estimada em 4,5 milhões de veículos (CETESB, 2013). O número de veículos nas ruas da cidade de São Paulo tem crescido a uma taxa maior do que o crescimento populacional, devido a vários fatores tais como: aumento da renda familiar, crescimento urbano, falta de investimento em infraestrutura de transporte público e baixa qualidade do mesmo (RIBEIRO; ASSUNÇÃO, 2005).

Embora a emissão de alguns poluentes pelos veículos leves já esteja

regulamentada, existem outros compostos que apesar de considerados poluentes e de existirem estudos epidemiológicos que associem esses poluentes à deterioração da saúde humana e ambiental, ainda não estão regulamentados. Dentre esses poluentes podemos citar os óxidos de enxofre, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, as dioxinas, a amônia, etc.

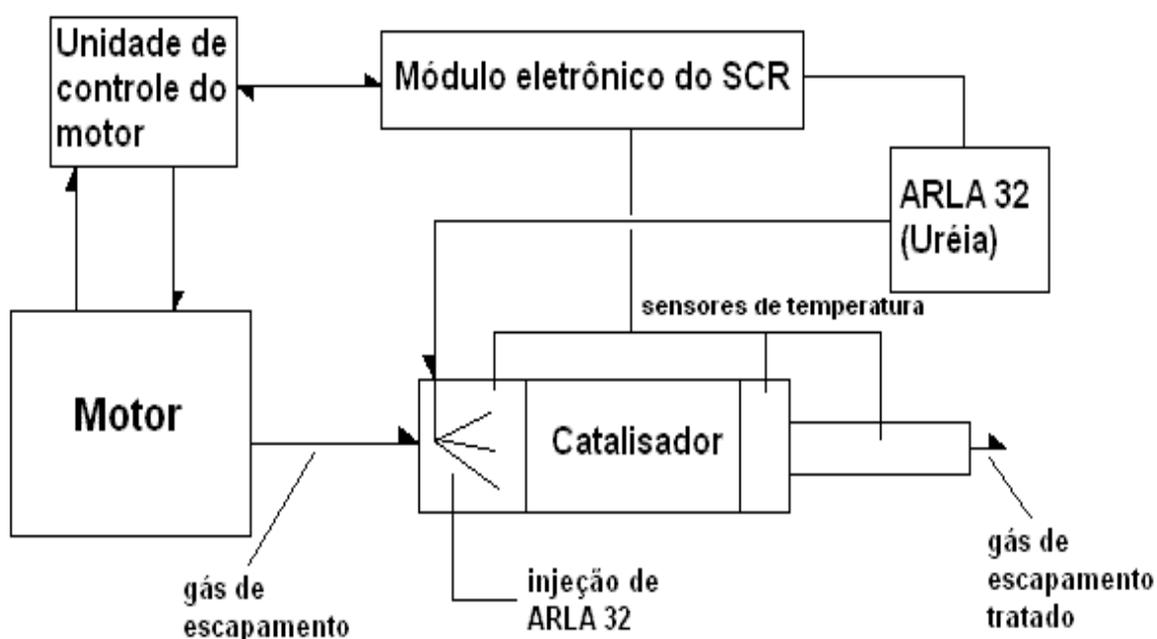
É de fundamental importância a continuidade de estudos e pesquisas de poluentes não regulamentados oriundos dos gases de escapamento de veículos, para que se possa analisar o peso dessas emissões na saúde da população e assim fornecer subsídios na formulação de políticas públicas e na elaboração ou revisão da legislação.

A resolução CONAMA 403 de 11/11/2008 (BRASIL, 2008), definiu novos limites de emissão para veículos automotores pesados novos (PROCONVE P-7). Para atendimento aos limites impostos para a emissão de NO_x, os veículos terão de ser equipados com redução catalítica seletiva (“selective catalytic reduction– SCR”) que emprega uréia como fonte de amônia para agir como redutor do composto NO_x presente nas emissões de escapamento. Essa solução de uréia no Brasil tem a designação de agente redutor líquido automotivo (sigla ARLA-32). A especificação dessa solução, que contém uma concentração entre 31,8 e 33,2 % de uréia em água, é regida pela Instrução normativa do IBAMA, número 23 de 11 de julho de 2009 (IBAMA, 2009). O sistema SCR vem sendo utilizado em fontes fixas há muito tempo e mais recentemente passou a ter destaque nas fontes móveis devido ao estreitamento dos limites regulamentos para a emissão de NO_x. Nesse sistema a amônia derivada da uréia decomposta, reduz NO e NO₂ a nitrogênio elementar e água, em um catalisador, através das reações:



Os sistemas SCR variam muito entre si em termos de parâmetros de projeto, incluindo misturadores de uréia, estratégia de dosagem, tipo de catalisador, e tecnologias de controle de emissões acopladas, como filtros de material particulado, catalisadores de oxidação e soluções pré-exaustão, como a recirculação de gases de escapamento (exhaust gas recirculation – EGR). Na Figura 12 é mostrado um diagrama de funcionamento de um sistema SCR de uso automotivo.

Figura 12 – Sistema SCR de tratamento de gases de escapamento de motor diesel



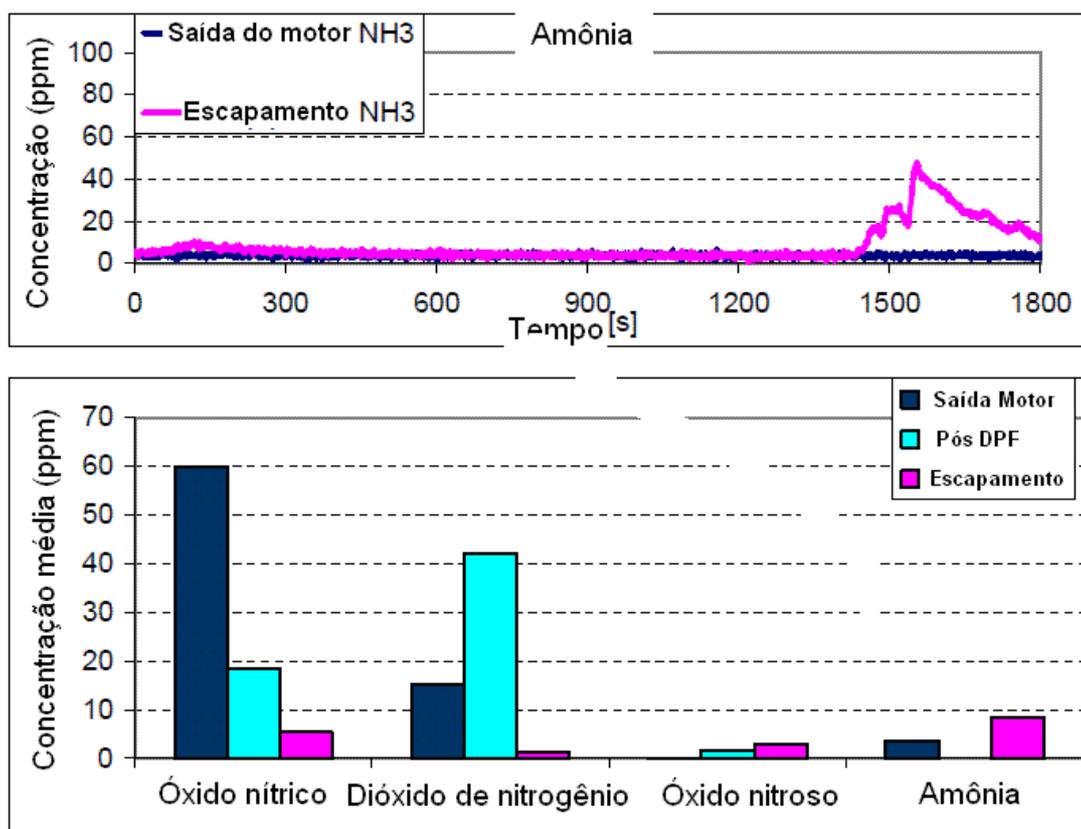
Fonte: EAA (2011), adaptado

Uma parte da amônia, no entanto, acaba por não participar da reação de redução do NOx e é liberada nos gases de escapamento, fenômeno conhecido como “ammonia slip”. Diante disso, a resolução CONAMA 403/2008 (BRASIL, 2008), estabeleceu também um limite máximo para a emissão de amônia de 25 ppm (valor médio) medida durante o ciclo dinâmico de ensaio dos motores. Na Figura 13 (MAY et al., 2007) é mostrada a emissão de amônia de um motor ensaiado utilizando o ciclo

dinamométrico harmonizado mundial (World Harmonised Test Cycle – WHTC), que é utilizado em homologações de novos modelos na Europa a partir de 2014. Nota-se um nível médio na concentração de amônia durante o ciclo de cerca de 10 ppm, atingindo picos de 40 ppm.

No Brasil, os veículos equipados com essa tecnologia começaram a circular em janeiro de 2012. Seria útil que se conduzissem estudos de campo para se determinar o real comportamento desses veículos quanto à emissão de amônia para que se possa analisar o possível impacto ambiental desse fenômeno.

Figura 13 – Emissão de amônia e de compostos de nitrogênio em um ensaio de motor equipado com sistema SCR, utilizando o ciclo WHTC



Fonte: May et al.(2007)

3.1.2 As Emissões de Amônia por Veículos Automotores Leves

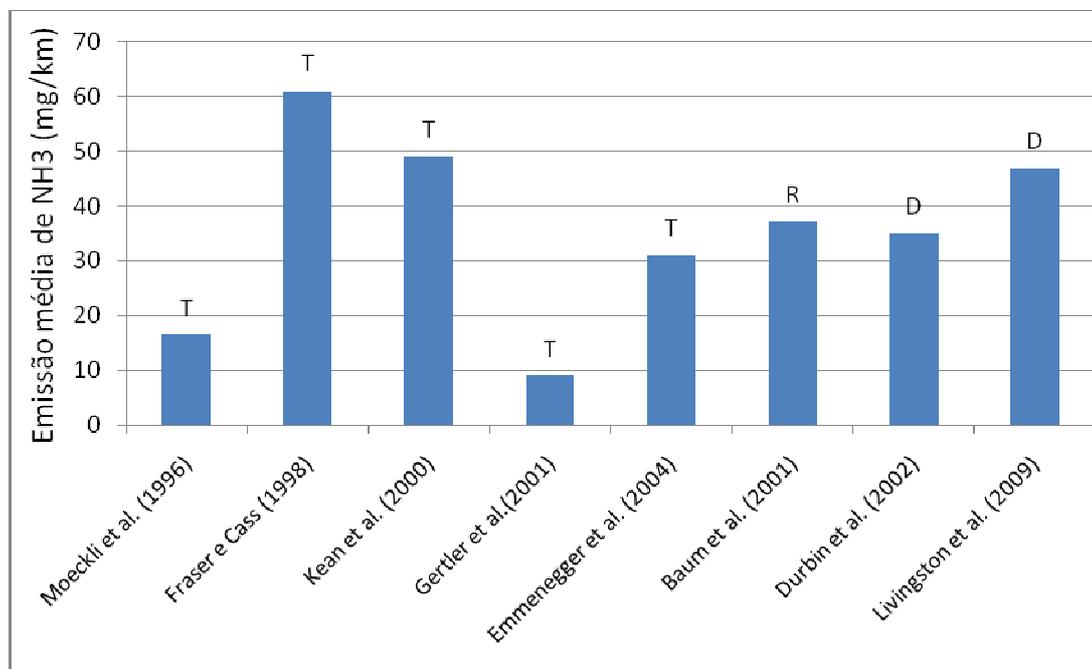
Estudo utilizando dados obtidos por meio de medições por satélite, criando um mapa global das emissões de amônia, mostrou que as emissões

reportadas até então estavam subestimadas. O estudo cita que a amônia é particularmente emitida nos processos de produção de fertilizantes, avicultura e pecuária, mas outra fonte importante de emissão é a veicular (CNRS, 2009).

A Agência Ambiental do EUA estima que aproximadamente 8% das emissões de amônia em 2007, sejam provenientes de fontes móveis (USEPA, 2014). Essa estimativa, no entanto não leva em conta a distribuição espacial das emissões de amônia e o potencial para que a emissão devida às fontes móveis seja maior em densas áreas urbanas.

Uma correta estimativa da emissão de amônia por veículos é importante inclusive para o estabelecimento de estratégias para redução da emissão de material particulado. Existem estudos internacionais mostrando as emissões automotivas de amônia utilizando medições efetuadas em túneis, por sensoriamento remoto e em ensaios dinamométricos. Esses estudos apontam para certas limitações em suas conclusões, principalmente, devido às metodologias de medição utilizadas e a representatividade dos veículos ensaiados. Na Figura 14 é mostrada a comparação da emissão de diferentes estudos recentes.

Figura 14 - Comparação dos fatores médios de emissão de amônia medidos em diversos estudos



Fonte: autores apud Livingston, Rieger e Winer (2009).

Legenda: T = medições em túnel, R = medições em sensoriamento remoto, D = medições em ensaios dinamométricos.

As diferenças nos fatores de emissão obtidos nesses estudos são provavelmente devidas a diferenças na frota dos veículos estudados (categorias de veículos, tecnologias de controle das emissões, modos de condução, presença e envelhecimento de catalisadores), e nos métodos de medição. Adicionalmente, as emissões devidas a momentos de partida a frio dos veículos podem afetar os resultados, e essas emissões não são medidas em experimentos realizados em túnel ou com sensoriamento remoto; aparecendo apenas em experimentos laboratoriais. Embora a utilização de catalisadores de três vias tenha levado a uma considerável redução na emissão de poluentes, a atividade dos mesmos tem sido a responsável pela maior emissão de amônia por veículos (GANDHI; SHELEF, 1991). A formação de amônia é atribuída à reação de óxido nítrico com o gás hidrogênio produzido pela reação do CO com água (LIVINGSTON; RIEGER; WINER, 2009):



Os resultados dos estudos disponíveis foram obtidos preponderantemente em veículos movidos a gasolina. Um dos fatores apontados como influenciador na emissão de amônia é o teor de enxofre presente nesse combustível. Mejia-Centeno et al. (2007), relatam que em geral a remoção do enxofre da gasolina, aumenta a formação de NH_3 e diminui a formação de N_2O .

Em 2012 e 2013 surgiram os primeiros estudos da emissão automotiva de amônia por veículos feitos no Brasil. Penteado, Daemme e Melo (2012) efetuaram medições de amônia em quatro motocicletas, duas delas ano 2009 e uma, ano 2010, equipadas com injeção eletrônica de combustível e com catalisador e uma quarta motocicleta ano 2003 equipada com sistema de carburador mecânico sem a presença de catalisador; todas elas movidas a gasolina. Foi empregado um analisador FTIR, com amostragem do gás de escapamento bruto, em pontos antes e depois do catalisador. Os resultados obtidos estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Emissão de amônia em g/km, em quatro motocicletas de fabricação nacional

Motocicleta	Deslocamento volumétrico (cm ³)	Ano	Tecnologia	Emissão antes catalisador	Emissão após catalisador
1	300	2009	Inj./cat.	0,0003	0,0682
2	125	2009	Inj./cat.	0,0003	0,0036
3	125	2010	Inj./cat.	Não efetuada	0,0046
4	125	2003	carburador	-----	0,00008

Fonte: Penteado, Daemme e Melo (2012)

Daemme et al. (2013), também encontraram um aumento substancial na emissão de amônia após o catalisador, em ensaio em uma motocicleta a

gasolina, com motorização de 300 cm³. A emissão, antes do catalisador foi de 0,732 mg/km e após o catalisador foi de 87,441 mg/km. No mesmo ensaio, o veículo foi equipado com um catalisador adicional do tipo utilizado em sistemas SCR, para redução de NOx, principalmente em veículos movidos a diesel. Após esse segundo catalisador, a emissão de amônia foi reduzida para 48,996 mg/km, indicando um possível uso adicional e inovador para esse tipo de tecnologia.

Daemme et al. (2014), realizaram estudo para tentar encontrar correlação entre o teor de enxofre nos combustíveis e a emissão de amônia. Embora tenham observado certa tendência de aumento na emissão de amônia quando se diminuiu o teor de enxofre na gasolina (nos ensaios em motocicletas e em um automóvel), indicam a necessidade de novos estudos devido ao pequeno número de veículos ensaiados. Já para dois veículos comerciais leves movidos a diesel que foram ensaiados, o comportamento foi inverso, com diminuição da emissão de amônia juntamente com a diminuição do teor de enxofre no diesel. Note-se que os veículos diesel não eram equipados com catalisadores. Na Tabela 7 são mostrados os resultados obtidos nesse trabalho para os veículos leves ensaiados.

Tabela 7 – Emissão de amônia, em mg/km de três veículos leves para combustíveis com diferentes teores de enxofre

Veículo	Combustível	Odômetro (km)	Deslocamento volumétrico (cm ³)	Ano	Emissão de amônia (mg/km) x teor de enxofre	
					superior	inferior
1	gasolina	125.560	1000	2005	4,643	5,822
2	diesel	25.552	3200	2004	6,010	5,713
3	diesel	10.719	2800	2012	1,967	1,190

Fonte: Daemme et al., (2014)

Notas: Teor de enxofre na gasolina: superior 800 ppm, inferior 50 ppm
Teor de enxofre no diesel: superior 500 ppm, inferior 10 ppm

3.1.3 Inventário de emissão de amônia por veículos leves

Devido à escassez de fatores de emissão específicos para a realidade nacional, optou-se por utilizar uma aproximação baseada nos fatores presentes nos principais modelos para confecção de inventários, desenvolvidos pela agência ambiental dos EUA. Os fatores de emissão de amônia por veículos do modelo utilizado pela USEPA chamado MOBILE, em sua versão número 6.2, são baseados em dados antigos, da década de 1980, mas que, até o ano de 2004 eram considerados ainda válidos por aquele órgão. Na Tabela 8 são mostrados esses fatores.

Tabela 8 - Fatores de emissão de NH₃, em mg/milha, recomendados pelo modelo MOBILE 6.2

Descrição do veículo	Fator de emissão (mg/milha)
Veículo leve a gasolina sem catalisador	7,0
Veículo leve a gasolina com catalisador de oxidação	15,128
Veículo leve a gasolina com catalisador de 3 vias	101,711
Motocicleta	11,265
Veículo pesado a gasolina	45,062
Veículo leve a diesel	6,759
Veículo pesado a diesel	27,037

Fonte: USEPA (2004a)

Outra fonte importante de fatores de emissão de veículos é o modelo oficial da Comunidade Européia. Esse modelo apresenta fatores de emissão de amônia para automóveis de passeio a gasolina, variando conforme as fases de atendimento da legislação européia, denominadas “Euro”, publicadas na forma de Diretivas da Comunidade. As fases e os anos em que suas prescrições entraram em vigor são: Euro 1 a partir de 1993, Euro 2 em 1996, Euro 3 em 2000, Euro 4 em 2005, Euro 5 em duas etapas, etapa a em 2009, e etapa b em 2011, e Euro 6 a partir de 2014. Apesar do Guia para elaboração de inventário ser atualizado até 2012, ele traz, para o poluente

amônia, apenas fatores para os veículos que atendam até a fase Euro 4 (EMEP/EEA, 2009).

Na Tabela 9 podem-se ver os fatores que são especificados conforme a fase de atendimento. Para outros poluentes, os fatores são separados pelo deslocamento volumétrico do motor do veículo, fazendo distinção entre motores com menos de 1,4L, entre 1,4 e 2,0L e maiores de 2,0L. Para a amônia, no entanto não há essa distinção.

Tabela 9 – Fatores de emissão de amônia para automóveis, em g/km, conforme modelo da Comunidade Europeia

Tecnologia	Fator de emissão (g/km)
Pré-legislação	0,0025
Euro 1	0,0731
Euro 2	0,0958
Euro 3	0,0276
Euro 4	0,0276

Fonte: EMEP/EEA (2009)

A adoção desses fatores, no entanto, encontra limitações. O protocolo de ensaios adotado na Europa difere consideravelmente do adotado no Brasil (que segue a legislação dos EUA), especialmente no que diz respeito ao ciclo de condução dinamométrico. É possível que esses fatores se originem de medições em ensaios desse tipo, embora o documento citado não traga rastreabilidade a referências que foram utilizadas para gerar esses fatores, o que fragiliza o seu uso. Dessa forma esse trabalho optou pela utilização dos fatores mais atuais utilizados nos EUA, e descritos a seguir.

A partir de 2001, a USEPA iniciou o desenvolvimento de um novo programa para modelagem de emissões veiculares, denominado "*Motor Vehicle Emission Simulator*" ou MOVES. A partir de 2010, o MOVES começou a substituir oficialmente o MOBILE. Segundo a USEPA, o MOVES consolida todo seu conhecimento relativo à emissão de fontes móveis e sua extensa base de dados com milhões de resultados experimentais (FIGUEIREDO, 2013).

O MOVES já traz uma atualização incluindo várias fontes de pesquisas mais recentes. Uma delas é pesquisa do CE-CERT, centro de pesquisas da universidade da Califórnia (Center for Environmental Research and Technology (CE-CERT) of the University of California). Foi ensaiada uma série de veículos de diferentes idades medindo-se a concentração segundo a segundo (no ensaio com o ciclo FTP-75). O MOVES separa os fatores por modo de operação (bins) dependendo da velocidade de operação do veículo (marcha lenta e desaceleração, entre 0 e 25 mph (milhas por hora), 25 a 50 mph, mais de 50 mph). Fizeram também ensaios com o ciclo US-06 (complemento do SFTP – Supplemental Federal Test Procedure) que utiliza velocidades e acelerações mais agressivas. São utilizados também estudo mais recente (e-60)⁵ do que o do CERT (que encerra com veículos 2001) e um “*paper*” da SAE (Society of Automotive Engineers), SAE 830987⁶ para os veículos mais antigos. A metodologia utilizada é explicada em detalhes em USEPA (2012). Ao final os fatores são os da Tabela 10. O MOVES prevê também algum aspecto relativo à deterioração das emissões de amônia conforme a idade do veículo. Assim, dependendo do ano base utilizado na confecção de um inventário, o fator de emissão pode mudar já que um mesmo ano-modelo de veículo pode estar em um nível de deterioração diferente. As observações na Tabela 10 indicam esses valores.

⁵ DURBIN et al., 2003.

⁶ HARVEY et al., 1983.

Tabela 10 - Fatores de emissão de amônia em mg/milha, para veículos leves do modelo MOVES da USEPA

Programa	E-60	CE-CERT			SAE 830987		
Faixa de idade	>2001	96-01	92-95	81-91	81-83	75-80	<1975
Fator de emissão	14 (1)	43 (2)	83 (3)	37	101	15	11

Fonte: USEPA (2012)

Notas:

(1) para veículos com 6 a 9 anos, o fator é 17 mg/milha; para mais de 10 anos é 21mg/milha

(2) para veículos com mais de 10 anos, o fator é 65 mg/milha

(3) para veículos com mais de 10 anos o fator é 91 mg/milha

Nos EUA, até o ano de 1975, os automóveis não eram equipados com catalisadores. Entre 1976 e 1980, por conta da obrigação de atendimento à legislação local, os veículos passaram a contar com o catalisador de oxidação, uma versão mais simples desse mecanismo de controle de emissões. Nesse tipo de catalisador ocorre apenas a oxidação do CO e HC, sendo inoperante para a redução do NOx. A partir de 1981 os automóveis foram todos fabricados utilizando catalisador de três vias.

Para utilizar esses fatores na realidade brasileira é preciso fazer uma correlação entre os agrupamentos por ano-modelo para os EUA e a estratificação da frota nacional. Optou-se por fazer essa comparação através dos limites legais de emissão do poluente HC (ou NMHC e NMOG)⁷ nos dois países. Essa opção foi feita por esse poluente ter sido o que mais teve restrições ao longo do tempo, passando por várias modificações. Na Tabela 11 são apresentados os limites de emissão de HC para os EUA, conforme USEPA (2013). Esses limites não são aplicados para o Estado da Califórnia que pratica legislação própria.

⁷ Non Methane Organic Gases. Somatório do NMHC e a emissão de aldeídos, cetonas e alcoóis, ajustados segundo um fator de reatividade.

Tabela 11 – Limites de emissão de hidrocarbonetos para veículos leves nos EUA, em g/km

Ano/modelo	Emissão (g/km)
Pré-controle	5,5 (1) (2)
1973 - 1974	2,1 (2)
1975 – 1979	0,93 (2)
1980 – 1993	0,25 (2)
1994 – 2003	0,19 (3)
2004 →	0,056 (3) (4)

Fonte: USEPA (2007)

Notas:

- (1) Valor estimado. Até 1972 os procedimentos de ensaio eram diferentes do atual, adotado em 1975.
- (2) Valores expressos em hidrocarbonetos totais (THC).
- (3) Valores expressos em gases orgânicos não metano (NMOG)
- (4) Nessa fase os limites são divididos em vários “bin”, cada um correspondendo a um “air pollution score” de 0 a 10. Foi escolhido para essa comparação o limites do “bin” 5, por ser um valor médio.

A comparação se baseia na principal tecnologia de controle de emissões veiculares, o catalisador. Para atendimento ao PROCONVE, os veículos leves no Brasil começaram a ser equipados com catalisador a partir de 1992. Algumas montadoras, no entanto, optaram por introduzir os sistemas de injeção eletrônica de combustível em substituição aos carburadores mecânicos, o que, para o atendimento à fase 2 do PROCONVE era, para muitos modelos, o suficiente, evitando o uso do catalisador. A partir de 1997, os limites se tornaram de tal forma restritos, que induziram a utilização em todos os veículos dos catalisadores de três vias. Na elaboração do primeiro inventário brasileiro de emissões por veículos automotores, elaborado pelo Ministério do Meio Ambiente, com a participação de diversas outras organizações, optou-se por considerar que até 1994 os veículos não utilizavam catalisador e a partir de 1995 todos eles eram equipados com essa tecnologia (MMA, 2011). Essa aproximação foi baseada no fato de entre 1992 e 1996, entre os três maiores fabricantes de automóveis no país, dois deles utilizavam em grande parte dos veículos o carburador e o catalisador (sistema por vezes conhecido como “open-loop”), quais sejam,

as empresas FIAT e Volkswagen. A empresa General Motors (GM), optou por introduzir a injeção eletrônica de combustível, sem a utilização de catalisadores.

A partir daí pode-se adaptar a tabela dos fatores do MOVES para a realidade nacional. Tomando por base a linha de idade de 10 a 19 anos (para facilitar e usar uma idade média de toda a frota), e comparando as tecnologias a partir da comparação entre os limites de HC, e transformando em mg/km, temos os fatores expressos na Tabela 12:

Tabela 12 – Fatores de emissão de amônia em mg/km, para a frota nacional, baseados no modelo MOVES dos EUA

Ano modelo	Fator (mg/km)
Até 1994	23
1995 a 2004	57
2005 a 2008	40
2009 em diante	13

Fonte: o autor

Deve-se levar em conta que os dados oriundos do modelo MOVES são para veículos a gasolina somente, não espelhando a realidade brasileira de uso de combustíveis em veículos leves. Isso indica a necessidade da realização de estudos específicos de determinação de fatores de emissão para a frota brasileira.

O primeiro passo para se chegar a uma estimativa da contribuição da emissão de amônia por veículos é delimitar a área onde se pretende que seja feita essa estimativa. Dentro da área urbana conhecida como Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) encontra-se uma área denominada Centro Expandido da cidade de São Paulo (Figura 15). É uma área da cidade localizada ao redor do centro histórico, e delimitada pelo chamado minianel viário, composto pelas marginais Tietê e Pinheiros, mais as avenidas Salim Farah Maluf, Afonso d'Escragnoille Taunay, avenida dos Bandeirantes, Juntas Provisórias, Presidente Tancredo Neves, Luís Inácio

de Anhaia Melo e o Complexo Viário Maria Maluf (CET, [2014]).

Devido ao fato desta ser a área onde há a maior concentração de circulação de veículos, dentro dela vigora, desde 1997, uma restrição municipal à circulação de automóveis em função do número final das placas. Conhecida popularmente como "rodízio", essa restrição recebe formalmente o nome de Operação Horário de Pico.

Figura 15 – Centro expandido da cidade de São Paulo



Fonte: CET ([2014])

Definida a área é preciso fazer uma estimativa da frota circulante naquele espaço, neste caso a frota de veículos leves. Paiva (2009) estimou a circulação na área, baseado na pesquisa realizada pela Companhia do Metropolitano de São Paulo (METRO), denominada Pesquisa Origem e Destino (OD), cuja última versão foi realizada em 2007 (METRO, 2008). Considerando apenas a frota de veículos leves, mas excluindo os táxis, em 2007 circulavam nessa região, por dia, aproximadamente 840.000 veículos. Algumas aproximações foram feitas, pois a pesquisa original investiga o número de viagens, em vários modais, e não o número de veículos.

A quantificação da emissão total de amônia pela frota de veículos leves pode ser feita através da metodologia utilizada no inventário efetuado pela CETESB. Essa metodologia está explicitada em detalhes no Relatório de Emissões Veiculares (CETESB, 2013), e em grande parte adota a metodologia criada na confecção do 1º inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários (MMA, 2011).

A emissão de amônia será dada pela mesma equação utilizada no cálculo da emissão dos poluentes regulamentados do inventário do Estado de São Paulo (CETESB, 2013), que é:

$$E_{NH_3} = \sum_{ij} F_{cir_{ij}} \times IU_{ij} \times FE_{NH_3_{ij}}, \text{ onde:} \quad (7)$$

E_{NH_3} é a emissão de amônia na região de estudo

$F_{cir_{ij}}$ é a frota circulante de idade i e tipologia j

IU_{ij} é a intensidade de uso dos veículos de idade i e tipologia j

$FE_{NH_3_{ij}}$ é o fator de emissão de NH_3 conforme a idade

Como premissa, o cálculo leva em consideração uma correspondência da frota da área do centro expandido, em termos de intensidade de uso e idade, com a frota total da cidade de São Paulo, estimada no cálculo do inventário estadual das emissões dos poluentes regulamentados. Foi usada aqui a proporção entre os diferentes veículos da frota paulistana, tomando por base a frota do ano de 2008 para que ficasse em linha com a estimativa de circulação no centro expandido que foi feita com base em dados do ano de 2007. Os fatores de emissão são os estimados conforme detalhado anteriormente. Para os poluentes regulamentados é considerada a piora na emissão ocasionada pelo desgaste natural dos motores e dos sistemas de controle de emissão dos veículos. Para a amônia, no entanto, não se tem informações que permitam introduzir um ajuste desse tipo. Também não está sendo considerada a eventual variação de emissão ocasionada por deficiência na manutenção dos veículos.

O resultado final é uma emissão de amônia da frota de automóveis leves no centro expandido de 1.119 toneladas no período de um ano. Para obter a emissão em base diária, irá se assumir que ao invés dos usuais 360 ou 365 dias de um ano, que a emissão nos fins de semana tende a ser menor, pela diminuição do tráfego. Há de se considerar, no entanto que essa emissão não é nula aos fins de semana. Assim optou-se por desconsiderar apenas um dos dias de um fim de semana, o que resulta numa subtração de 52 dias, e de mais oito dias que representariam os feriados. Assim, considerando-se os 300 dias em um ano, estima-se a emissão de NH_3 em 3,73 toneladas por dia.

Para se ter uma idéia da importância dessa emissão, podemos compará-la com a emissão veicular de outro composto de nitrogênio, os óxidos de nitrogênio (NO_x), expresso como o somatório do óxido nítrico e do dióxido de nitrogênio, ambos poluentes e substâncias precursoras de outro poluente também de importância crescente em ambientes urbanos, o ozônio. A emissão de NO_x , considerando as mesmas premissas de frota e circulação e utilizando-se a metodologia e os fatores de emissão de CETESB (2013), no centro expandido da cidade de São Paulo, é de 5.095 toneladas por ano, o que significa uma emissão de amônia de cerca de um quinto da emissão de NO_x .

Neste ponto acredita-se que, encontra-se justificada a importância do estudo do poluente amônia, através da quantificação de sua emissão na região considerada. O malefício em potencial proveniente da amônia, nesse caso em particular, poderia ser atribuído à contribuição desse composto na formação de material particulado fino, através de reações químicas na atmosfera. Uma série de estudos cita a relevância da amônia na formação secundária de partículas atmosféricas e suas consequências à saúde (SUTTON; REIS; BAKER, 2009; POPE et al., 2002; MALM et al., 2002; LIVINGSTON, 2008; GONG et al., 2013). Uma determinação da porção de amônia que participa da formação de particulado fino em um dado local e a quantificação da concentração desse composto é um trabalho de alta complexidade que demanda a utilização de modelos matemáticos

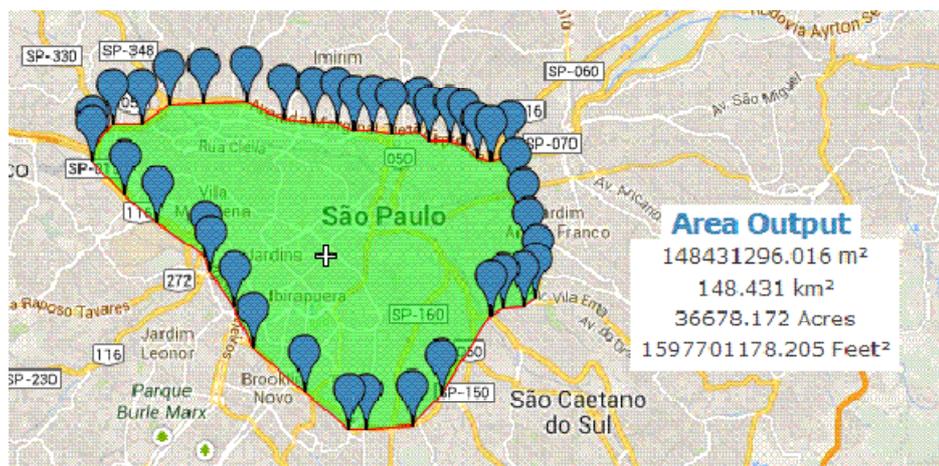
computacionais, o que extrapola os objetivos deste trabalho. No entanto, dada a importância dessa resposta, tentar-se-á a seguir, mesmo que de forma um tanto quanto imprecisa, e considerando os dados disponíveis, estimar-se, ou ao menos conseguir certa aproximação, da contribuição específica da emissão veicular de amônia na formação de material particulado fino no centro expandido da cidade de São Paulo.

3.1.4 Estimativa da contribuição veicular na formação de material particulado fino em área urbana

Um primeiro passo é o de determinar a concentração da emissão calculada no item anterior, na área do centro expandido.

O centro expandido tem uma área de cerca de 150 km², (10% do Município de São Paulo e 2% da Região Metropolitana) mas concentra cerca de 55% do total de veículos que circulam por dia no município e 40% do total de veículos que circulam na Região Metropolitana (PAIVA, 2009). Esse número foi conferido pela utilização de ferramenta de medição de área superficial, que trabalha sobre um mapa da prestadora de serviços de internet “Google”. A medição é feita por aproximação poligonal e é tanto mais precisa quanto maior o número de lados do polígono. Utilizando-se um polígono de 38 lados ao longo do perímetro externo da área (Figura 16), o valor informado pelo aplicativo foi de 148,43 km², muito próximo do obtido em Paiva (2009).

Figura 16 – Medida de área do Centro Expandido



Fonte: FreeMapTolls (c2014)

Para fazer uma estimativa da distribuição dessa emissão na região proposta, é preciso considerar o volume de atmosfera que será ocupado por essa emissão. Para isso é preciso introduzir o conceito de camada limite atmosférica ou camada limite planetária. A camada limite “é a parte da troposfera que é diretamente influenciada pela presença da superfície da Terra, e responde aos forçantes superficiais com uma escala de tempo de uma hora ou menos” (STULL, 1998 apud MALHEIROS; DIAS, 2004). Um dos principais parâmetros da camada limite atmosférica é a sua altura que, além de outras aplicações, é fundamental na análise e modelagem da qualidade do ar, pois determina qual é o volume disponível para a dispersão de contaminantes na atmosfera. Essa altura é por vezes chamada de altura de mistura, já que é onde ocorre a maioria das reações químicas troposféricas, e é variável de acordo com as condições meteorológicas como vento, temperatura, umidade e turbulência atmosférica, e em geral menor no período noturno (GALICHIO, 2011). Em estudo realizado em 2013, Ribeiro et al. (2013), fizeram medições da camada limite planetária na cidade de São Paulo, tanto no inverno quanto no verão, em um período de 10 dias em cada uma das estações. Em cada uma das campanhas foram obtidos 80 perfis verticais de temperatura, umidade, velocidade e direção do vento. O experimento mostrou uma altura de mistura alcançando cerca de 1200 metros durante o dia e chegando a não mais que 250 metros à noite.

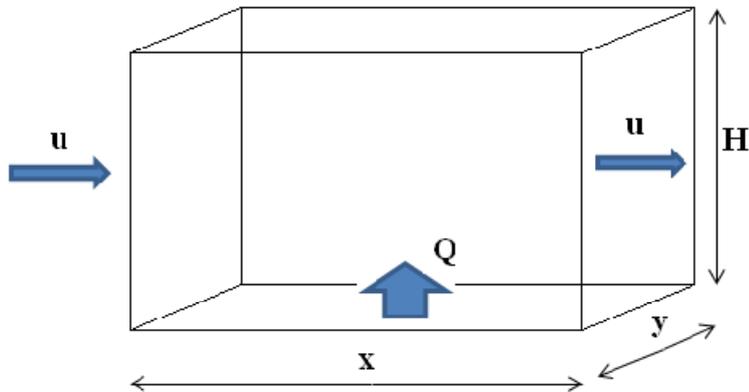
Landulfo et al. (2010) estimou para a RMSP no período de inverno, uma altura da camada limite variando de 1000 a 2300 metros de máxima e de 50 a 300 metros de mínima. Outra fonte de variação na altura da camada limite é a topografia. Dentro do centro expandido da cidade de São Paulo existe uma variação considerável de altitude. Como aproximação e para efeito único desta estimativa, a fim de se poder estabelecer um volume de ar para essa região e estimar a concentração de poluentes devido à emissão calculada, irá adotar-se o valor de 750 metros como sendo a altura de mistura. Uma estimativa da variação da concentração em função da mudança na altura de mistura também foi feita e é apresentada mais à frente.

Uma vez obtido esse valor pode-se utilizá-lo como dado de entrada no mais simples dos modelos matemáticos, usualmente chamado de modelo caixa (“box-model”), e que são utilizados para predizer a concentração final de um poluente em uma dada região do espaço. O modelo conhecido como Euleriano⁸, assume que os poluentes são distribuídos uniformemente no interior de um paralelepípedo (caixa ou “box”). O poluente presente no “box” provém da fonte interna, da contribuição externa transportada pelo vento ou flui através do topo em consequência da variação de altura do box, que geralmente coincide com a altura da camada limite (MOREIRA; TIRABASSI, 2004).

O modelo Euleriano estabelece uma caixa representando uma região da atmosfera, na qual a produção, o consumo e a deposição de um composto ocorrem seguindo uma equação de continuidade que descreve o transporte de uma quantidade conservada, no caso a massa, que permanece constante. O modelo é baseado então na conservação da massa no interior de um volume descrito como o produto da altura pelo comprimento e largura da caixa (Figura 17).

⁸ A palavra Euleriano se refere a Leonhard Paul Euler (1707-1783), cientista suíço que emprestou seu nome a uma constante matemática (número “e”, aproximadamente igual a 2,71828), base dos logaritmos neperianos. A solução matemática de um modelo euleriano implica na aplicação de uma fórmula exponencial cuja base é o número “e”.

Figura 17 - Diagrama de um modelo caixa



Fonte: Seinfeld e Pandis (2006), modificado.

A equação de balanço de massa para a concentração c_i de um composto i é (SEINFELD; PANDIS, 2006):

$$\frac{d}{dt}(c_i x y H) = Q_i + R_i x y H - S_i + uH y + (c_i^0 - c_i), \text{ onde:} \quad (8)$$

Q_i é a taxa de emissão da massa do composto i em kg/h,

S_i é a taxa de remoção do composto i em kg/h,

R_i é a taxa de produção química em kg/m³/h,

c_i^0 é a concentração de fundo do composto i ,

u é a velocidade do vento em m/s

A equação pode ser simplificada dividindo-se ambos os termos por $x.y$:

$$\frac{d}{dt}(c_i H) = q_i + R_i H - s_i + u \frac{H}{x} + (c_i^0 - c_i), \quad (9)$$

As taxas de emissão e remoção do composto passam a ser expressas como emissão horária por área e expressas na unidade kg/m²/h (q_i e s_i).

Os termos à direita da equação correspondem a mudanças na concentração do composto i como resultado da emissão, reações químicas, deposição e advecção que é a transmissão pelo deslocamento da massa atmosférica da caixa, no sentido horizontal.

A relação entre o comprimento da caixa e o vento prevalente é igual ao tempo de residência do ar na área (τ_r):

$$\tau_r = \frac{x}{u}$$

Num primeiro momento, como simplificação e considerando que a remoção do composto é devida apenas à advecção, podemos escrever a equação da variação da concentração como sendo:

$$\frac{dci}{dt} = \frac{qi}{H} + \frac{c_i^0 - ci}{\tau_r}$$

Na condição inicial, $t = 0$, $ci = ci(0)$. Integrando ambos os termos da equação teremos:

$$ci(t) = ci(0)e^{-t/\tau_r} + \left(\frac{qi\tau_r}{H} + c_i^0\right)(1 - e^{-t/\tau_r}) \quad (10)$$

O tempo τ_r é o tempo de “limpeza” da caixa, ou seja, o tempo requerido para que todo o ar seja limpo do composto em questão, após as emissões se interromperem. Esse tempo é conhecido como tempo de vida ou tempo de residência, e embora nas equações acima tenha sido considerado apenas como o tempo devido ao fluxo de ar (ou seja, quando consideramos que trabalhamos com um composto inerte), numa aproximação mais realista, ele é a razão da massa (m) do composto e a taxa total de remoção do mesmo, que é a soma da perda pelo fluxo de ar (lu), das perdas por reações químicas (L) e das perdas por deposição (D), expressas na unidade kg/s (JACOB, 1999):

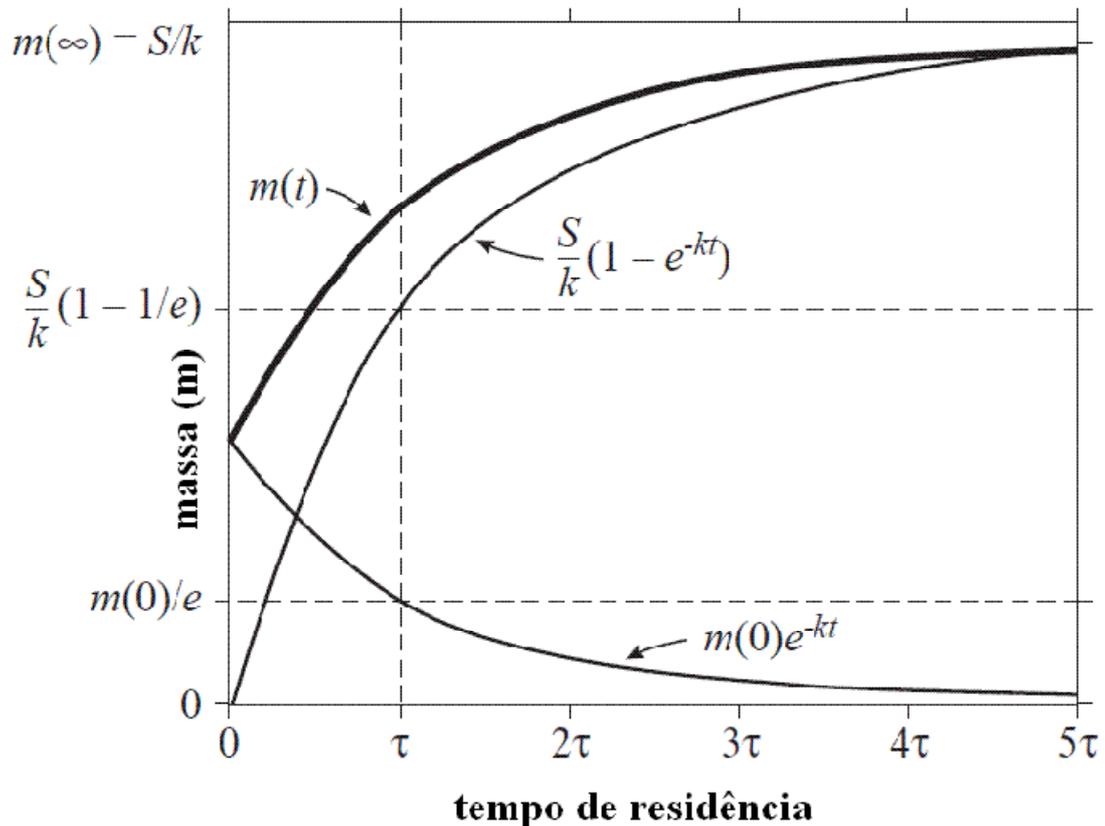
(11)

$$\tau_r = \frac{m}{lu + L + D}$$

A evolução da concentração do composto é a soma de duas contribuições: a condição inicial que decai exponencialmente com um tempo

τ_r , e a contribuição devido à emissão e às perdas. Na Figura 18 é mostrada de forma genérica a evolução da massa m de um composto em função do tempo.

Figura 18 - Evolução da massa de um composto em função do tempo em um modelo caixa.



Fonte: Jacob (1999)

S é o somatório da emissão e da produção química do composto no interior da caixa por outras reações que não a emissão direta, o que neste caso não estamos considerando. A constante k , que é a taxa de remoção do composto, é o inverso do tempo de residência ($k = 1/\tau$).

Eventualmente a massa alcança um valor chamado de estado estacionário

Como para isso terá transcorrido um tempo muito maior que o tempo de residência, podemos desprezar as parcelas exponenciais e então escrever a equação final de aproximação da concentração do composto em

um modelo caixa como:

$$c_i(t) = \left(\frac{q_i \tau_r}{H} + c_i^0 \right) \quad (12)$$

Como estimativa da velocidade do vento foi utilizado o valor médio das médias mensais obtidas nas onze estações de monitoramento da CETESB, na região RMSP, onde o parâmetro é medido, durante o ano de 2013. A fonte foi o aplicativo “QUALAR”, disponível para consulta no sítio da CETESB na internet (CETESB, 2014). O valor obtido foi de 1,85 m/s. O comprimento x é de aproximadamente 12,25 km, considerando que a área da caixa (150 km²) é de um quadrado. Assim temos que $\tau_r = 12.250 \text{ m} / 1,85 \text{ m/s}$. $\tau_r = 6622 \text{ s}$.

O valor de q_i é igual a emissão de amônia dividida pela área considerada ou seja:

$$q_i = \frac{Q}{\text{área}} = \frac{3,73 \text{ t/dia}}{150 \text{ km}^2} = 0,288 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2} / \text{s} \quad (13)$$

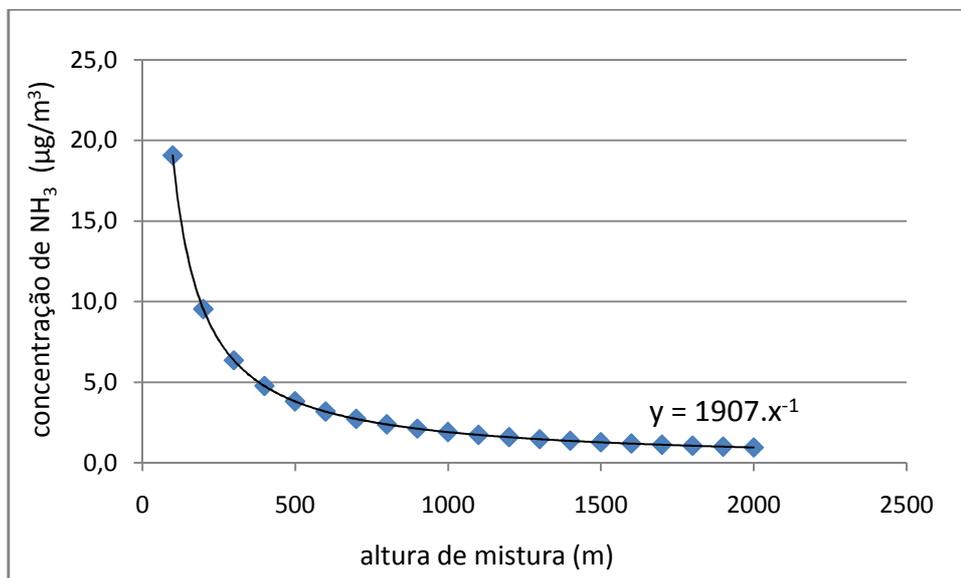
E o valor da concentração de amônia é:

$$c_i = \left(\frac{0,288 \times 6622}{750} + c_i^0 \right) = 2,54 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} + c_i^0 \quad (14)$$

Ou seja, cerca de 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ acima da concentração de fundo (que é desconhecida), o que equivale a aproximadamente 3,6 ppb⁹. A partir da equação desenvolvida, é possível desenhar a variação dessa concentração em função da altura de mistura, o que é mostrado na Figura 19. Nota-se que a variação na concentração é tanto mais sensível quanto menor a altura de mistura.

⁹ A conversão é baseada na seguinte equação para temperatura de 25°C e 1 atmosfera de pressão: $X \text{ ppm} = (Y \text{ mg/m}^3)(24.45)/(\text{peso molecular})$

Figura 19 – Variação da concentração de NH_3 em função da altura de mistura



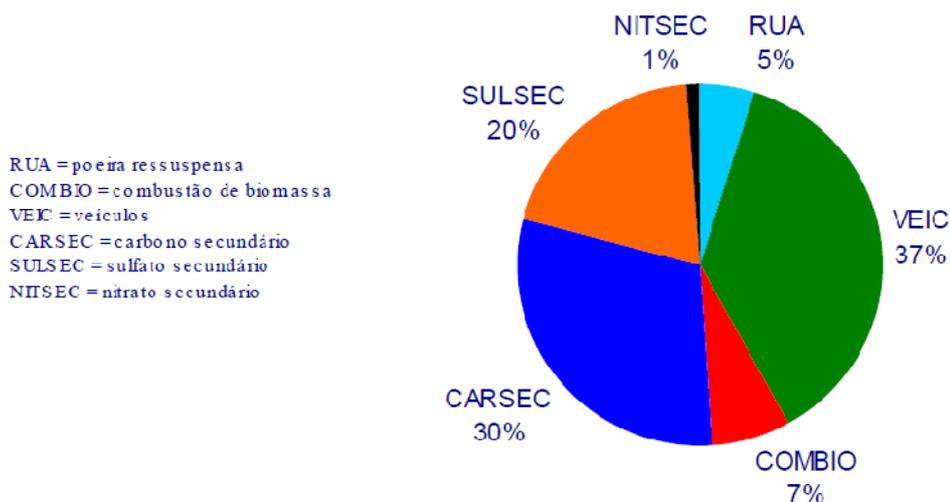
É preciso lembrar que essa estimativa não leva em consideração as transformações físico-químicas que certamente ocorrem com o composto, principalmente a deposição e as reações que levam a amônia a participar da formação de outros compostos. A partir dessa estimativa da contribuição da emissão automotiva na concentração de amônia na atmosfera, será feita uma nova estimativa, desta vez para se obter uma primeira aproximação de quanto dessa emissão pode reagir com outros compostos e dar origem a material particulado fino.

Por ser o principal gás alcalino na atmosfera, a amônia também neutraliza os compostos ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl). Nesse processo de neutralização, os compostos ácidos são transformados em sais de amônio (sulfato de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bissulfato de amônio – NH_4HSO_4 , nitrato de amônio – NH_4NO_3 e cloreto de amônio – NH_4Cl), que formam parte do $\text{MP}_{2,5}$. Essa neutralização é chamada também de processo de conversão de gás para partícula (BAEK et al., 2004; BEHERA; SHARMA, 2012).

Baseada em medições realizadas em 1996 e 1997, com amostragem na estação de monitoramento Cerqueira Cesar, a CETESB apresentou resultado de estudo de modelo receptor – balanço químico de massa, em

que são estimadas as contribuições das diversas fontes na formação das partículas de $MP_{2,5}$ (CETESB, 2002). Na Figura 20 são mostrados esses resultados.

Figura 20 – Composição do material particulado $MP_{2,5}$ amostrado na estação de monitoramento de Cerqueira Cesar, São Paulo em 1996 e 1997



Fonte: CETESB (2002)

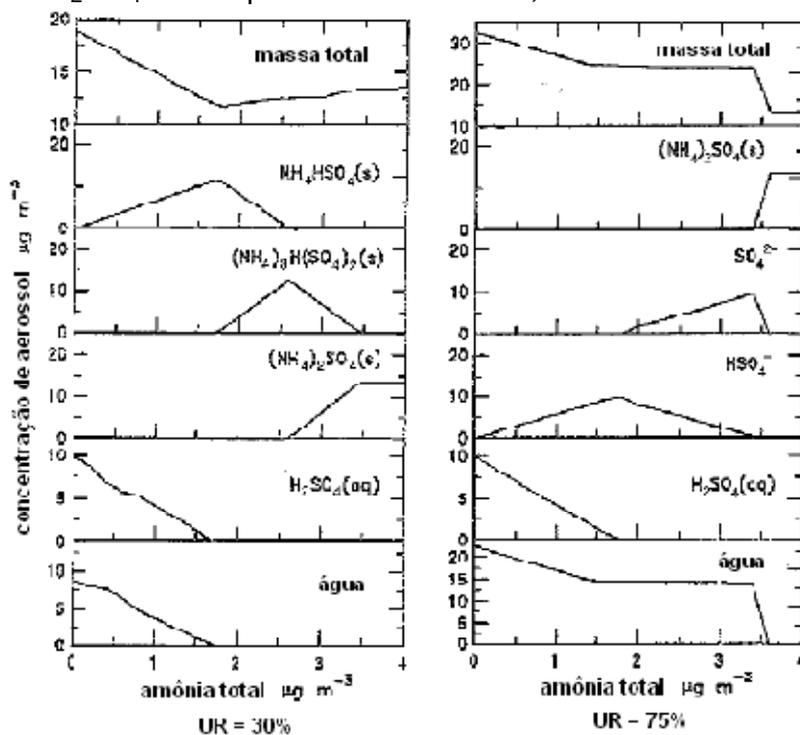
A contribuição dos sulfatos secundários foi significativa nas amostras (20%). Esses aerossóis secundários se formam na atmosfera a partir do SO_2 emitido em atividades de combustão, como é o caso da queima de combustíveis em veículos. Andrade et al.(2012) determinaram que em amostragem de $MP_{2,5}$ na cidade de São Paulo, cerca de 15 % era constituído de íons SO_4 e NH_4 . Segundo Hristov (2011), é de se supor que quase a totalidade do sulfato e do nitrato presente no $MP_{2,5}$ sejam sulfatos e nitratos de amônio. Encontra-se em curso na CETESB medições atmosféricas na cidade de São Paulo, tanto de amônia quanto de especiação do material particulado, fato que brevemente deve fornecer informação relevante sobre o assunto.

Para se determinar quanto de material particulado pode ser formado em função da concentração de amônia, é preciso certo grau de conhecimento da disponibilidade de outros compostos. Antes que o

processo de transformação de gás para partícula ocorra, H_2SO_4 e HNO_3 são formados pela oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) e dos óxidos de nitrogênio (NO_x) (SHARMA et al., 2007), tornando imperativo que se estude o sistema no mínimo com os compostos NH_3 , H_2SO_4 e HNO_3 .

Para um ambiente com baixa disponibilidade de NH_3 , o ácido sulfúrico existe como aerossol na forma de H_2SO_4 . Conforme a disponibilidade de NH_3 aumente, H_2SO_4 é convertido a HSO_4^- e finalmente se há uma abundância de NH_3 , para SO_4^{2-} e seus sais. Na Figura 19 é mostrado esse comportamento em duas situações: de baixa (30%) e de alta umidade relativa (75%), para um valor fixo de H_2SO_4 disponível e igual a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A massa total de aerossol devida a alteração na concentração de amônia no sistema é mostrada nos gráficos superiores da Figura 21.

Figura 21 – Composição do aerossol para um sistema contendo $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de H_2SO_4 e temperatura de 298 K, e umidade relativa de 30% e 75%.



Fonte: Seinfeld e Pandis (2006)

Poderia se esperar que um aumento na disponibilidade de NH_3 resultaria necessariamente em um aumento proporcional da massa de

aerossol, mas esse não é o caso para ambientes com baixa concentração de amônia (razão molar amônia/ácido sulfúrico menor que 1). No caso da umidade relativa de 30%, o aumento de NH_3 nessa faixa resulta em uma redução do H_2SO_4 aquoso. O aerossol total então diminui por conta da perda de água atingindo um mínimo para uma concentração de amônia de $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A partir desse ponto um aumento na concentração de amônia leva a um aumento na massa total de aerossol. Essa resposta não linear na mudança da massa de aerossol total, devido a alterações em um precursor é por vezes encontrada na termodinâmica do aerossol atmosférico.

Se considerarmos somente a interação entre ácido sulfúrico e amônia, em uma atmosfera com baixa disponibilidade de amônia (razão molar $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ menor que 0,5), partículas devem existir principalmente como solução de H_2SO_4 . Para atmosferas com razão molar $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ entre 0,5 e 1,5, as partículas serão principalmente de bissulfato. Apenas quando a razão molar $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ficar acima de 2 alguma amônia poderá existir na fase gasosa (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Até aqui se considerou que a amônia disponível reagia apenas com o ácido sulfúrico já que essa é a reação atmosférica preferencial (BAEK; ANEJA, 2004; GONG et al., 2013).

Considerando a reação também com ácido nítrico, uma vez que a amônia neutralizou o ácido sulfúrico disponível, havendo um excesso de amônia, se iniciará a reação com o primeiro composto. Assim pode-se definir se o ambiente é rico ou pobre em amônia, tomando em conta a relação da mesma com o sulfato disponível:

- a) Pobre em amônia: nesse caso não há NH_3 suficiente para neutralizar o sulfato disponível, então o aerossol existente tenderá a ser ácido. O produto entre NH_3 e HNO_3 também tenderá a ser baixo e o nitrato de amônio será baixo ou mesmo zero. Isso acontece quando a concentração total de amônia é menor que o dobro da concentração de sulfato,

- b) Rico em amônia: nesse caso a amônia que não reagir com sulfato estará disponível para reagir com nitrato para formar NH_4NO_3 . Isso se dá no caso em que a concentração total de amônia é maior que o dobro da concentração de sulfato.

Em resumo, quando a concentração de amônia está baixa, ácido sulfúrico e bissulfato são os principais constituintes do aerossol. Conforme aumenta a concentração de amônia, o nitrato de amônio começa a se tornar significativo na composição do aerossol (SHARMA et al., 2007). Como dito anteriormente, um cálculo mais exato para um sistema como esse normalmente é realizado com a utilização de modelos termodinâmicos computacionais.

É possível, no entanto fazer uma simples aproximação através do uso de diagramas que resumam os resultados desses modelos. Para isso é preciso saber a concentração de alguns compostos na parcela de atmosfera considerada, além de informações de umidade e temperatura. Algumas dessas informações foram obtidas através do aplicativo “QUALAR” (CETESB, 2014), em dados gerados em estações de monitoramento localizadas no interior da área em estudo, e são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentração média (médias mensais) de poluentes e valores médios de temperatura e umidade relativa, para as estações de monitoramento da CETESB no centro expandido da cidade de São Paulo no ano de 2013.

Parâmetro	NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Umidade relativa (%)
Valor	41	4	20	20,4	70

Fonte: CETESB (2014)

É preciso também uma estimativa das concentrações dos ácidos nítrico e sulfúrico na atmosfera estudada. O SO_2 emitido pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado na forma de gotas de H_2SO_4 e depois na forma de partículas neutralizadas

como o sulfato de amônio. Essa conversão apresenta uma química complexa e dependente de variáveis tais como a concentração de O₃, NO_x e ácido nítrico (MARTINS; ANDRADE, 2002). Como forma de aproximação e simplificação, foi considerado que todo o SO₂ disponível se transformasse em ácido sulfúrico através da seguinte reação (CARDOSO; FRANCO, 2002):



O que implica que cada micrograma de SO₂ irá gerar aproximadamente 1,5 microgramas de H₂SO₄. Assim teremos uma concentração aproximada de 6 µg/m³ de ácido sulfúrico.

Para a concentração de ácido nítrico não foram encontrados na literatura valores específicos para a cidade de São Paulo.

A Tabela 14 sumariza os resultados obtidos em alguns estudos, um dos quais realizado no Estado de São Paulo, embora não em ambiente urbano.

Tabela 14 – Valores médios da concentração de HNO₃ na atmosfera em alguns estudos.

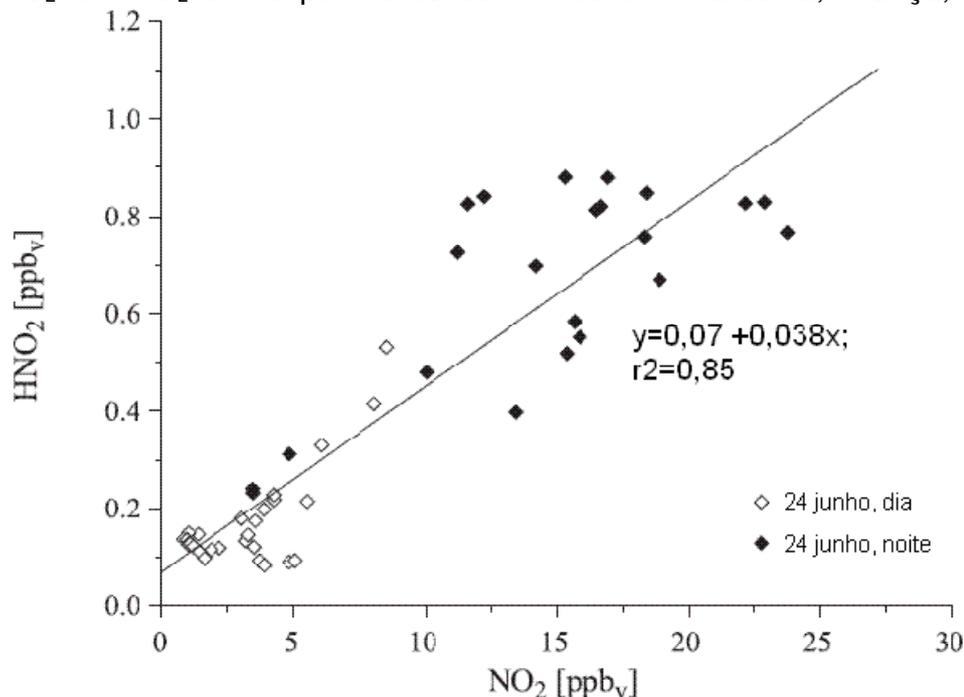
Estudo	Valor de HNO ₃ em µg/m ³	Local / Região
ROCHA et al., 2003	1,0	Araraquara, SP / estrada
ACKER et al., 2005	3,8	Marselha, França / urbana
CHIWA et al., 2008	1,54	Mt. Gokurakuji, Japão / urbana
SONG et al., 2011	1,55	Lyndhurst, NJ, EUA / estrada

Fonte: as citadas

Acker et al. (2005) apresenta uma relação empírica obtida através da concentração de NO₂ e de HNO₂ (ácido nitroso), que é formado na reação do dióxido de nitrogênio e água: 2NO₂ + H₂O → HNO₃ + HNO₂ (Figura 22).

Através dessa reação temos que a relação em massa entre os ácidos nítrico e nitroso é de 1,34.

Figura 22 – Relação entre a concentração em ppb (razão de mistura), de NO_2 e HNO_2 em experimento conduzido em Marselha, França, em 2001



Fonte: Acker et al. (2005)

Considerando a concentração média de $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2 em São Paulo (cerca de 22ppb) e aplicando a equação sugerida, obtem-se 0,91 ppb de HNO_2 ($1,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) o que, multiplicado por 1,34 nos dá um valor de 2,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de HNO_3 .

A quantidade de amônia necessária para neutralizar o sulfato existente ($6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) será igual a $6 / (2 \times 17/98) = 17,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Como estimamos a concentração de amônia devida exclusivamente à emissão dos automóveis como sendo igual a $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, toda ela será utilizada na reação com o ácido sulfúrico, não restando amônia disponível para gerar algum nitrato.

Então a quantidade de bissulfato gerada a partir da amônia pode ser conseguida através da seguinte reação:

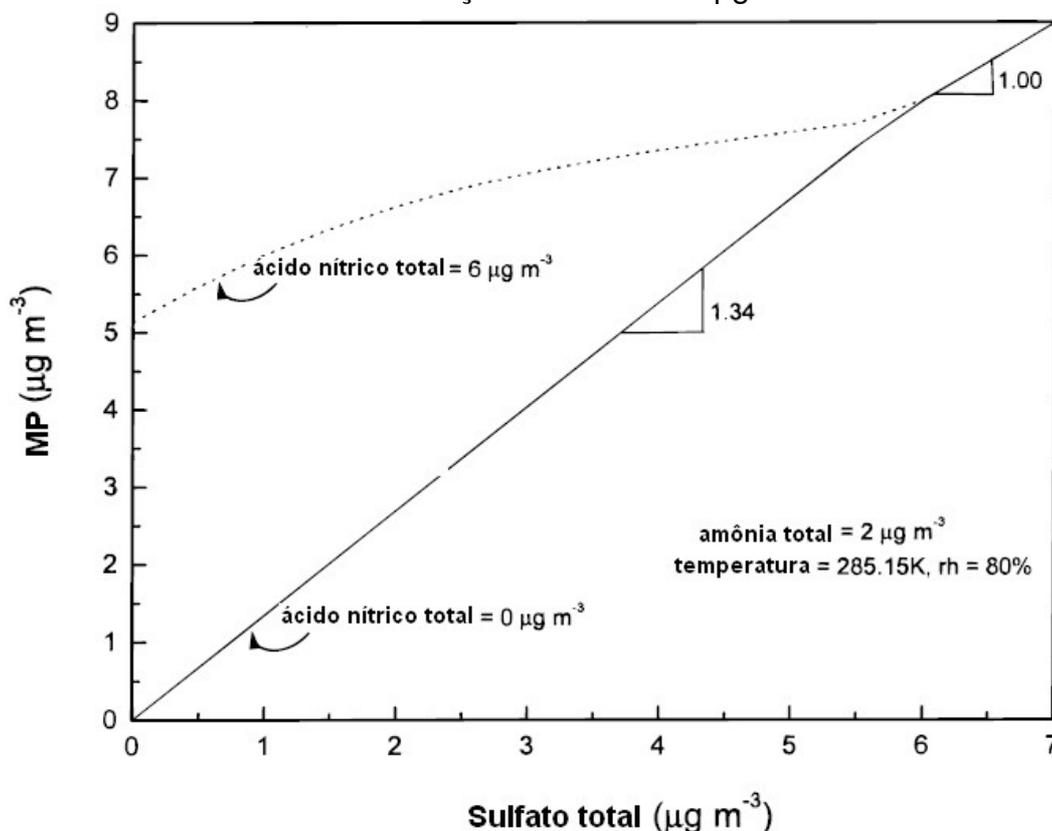


Através de balaço estequiométrico de massa obtemos que para cada micrograma de amônia será formado 3,8 microgramas de sulfato de amônio. Multiplicando esse valor pela concentração de amônia disponível, temos: $2,5 \times 3,8 = 9,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de particulado.

Não irá restar amônia livre disponível para reagir com o ácido nítrico, cuja concentração iremos considerar como sendo $2,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,99 ppb). Segundo Ansari e Pandis (1998), para determinar se algum nitrato de amônio está presente em uma atmosfera pode-se examinar a constante de equilíbrio K que é definida como o produto entre as razões de mistura da parcela livre de amônia e ácido nítrico, e expresso em ppb^2 .

Esses autores indicam para uma temperatura moderada (25°C) e alta umidade um valor de K igual a $2,5 \text{ppb}^2$. Na Figura 23 é mostrada a resposta na formação do material particulado, em condições prefixadas em um sistema considerando a presença e a ausência do ácido nítrico.

Figura 23 – Resposta na formação de material particulado devido ao sulfato total considerando a concentração de 0 e 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ácido nítrico.



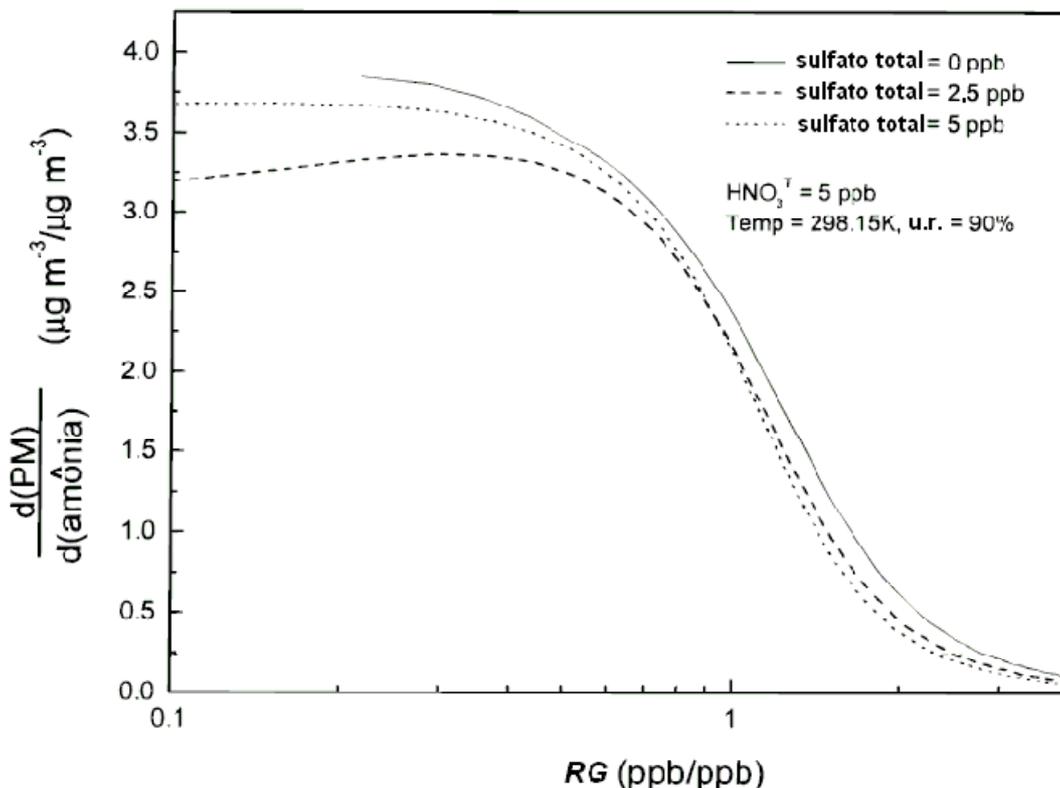
Fonte: Ansari e Pandis (1998)

Embora não haja nesse gráfico a condição de 0,99 ppb de ácido nítrico, que estimamos para a atmosfera em estudo, podemos interpolar essa condição, já que ele foi elaborado para uma concentração de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de amônia, muito próxima da estimada nesse caso. Fazendo isso, chegamos a um valor de concentração para o material particulado de cerca de 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, não muito diferente da abordagem anterior.

Outra forma de abordagem é a indicada no mesmo estudo (ANSARI; PANDIS, 1998) e parte do cálculo da razão gasosa (RG) entre a amônia livre e o ácido nítrico total ($RG = [\text{NH}_3] / [\text{HNO}_3]$). No caso em estudo essa razão será igual a $2,5/0,99 = 2,5$.

Na Figura 24 é mostrada a variação na concentração de material particulado em relação a variação na concentração de amônia $\{d(\text{MP}) / d(\text{amônia})\}$, como função da razão gasosa.

Figura 24 – Variação do material particulado em função da variação de amônia como função da relação entre as razões de mistura de amônia e ácido nítrico, para determinadas concentrações de sulfato



Fonte: Ansari e Pandis (1998)

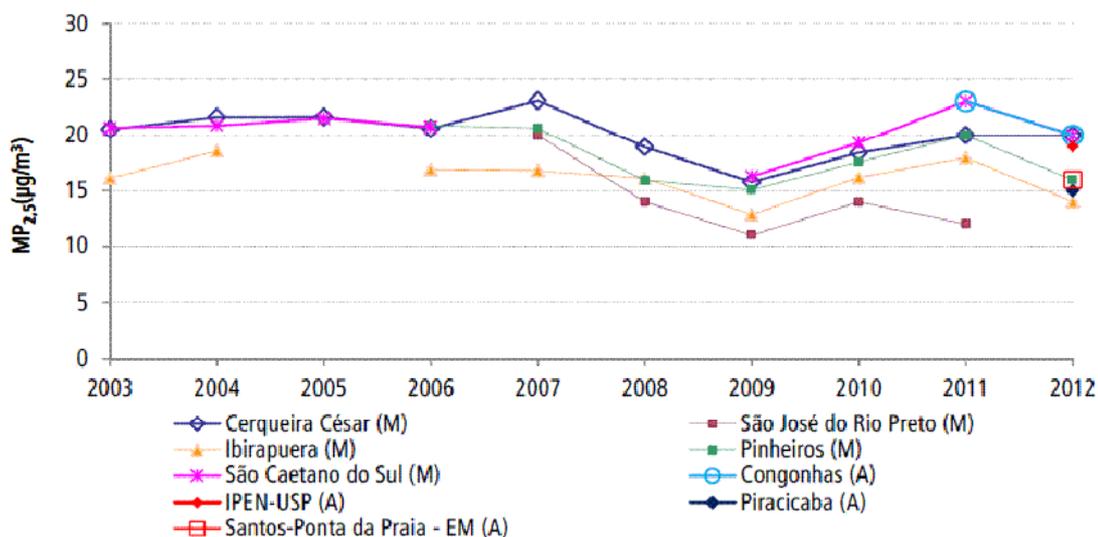
Para RG menores que 1, a resposta do material particulado às variações na concentração de amônia não é linear. Mostra também que essa variação é maior quando a concentração de sulfato é baixa. Interpolando no gráfico essa variação através do valor obtido de RG e do sulfato calculado (cerca de 1,5ppb), temos um valor aproximado de 0,5 para a relação $d(\text{MP}) / d(\text{amônia})$. Ou seja, para cada micrograma de amônia disponível irá se formar 2,0 micrograma de material particulado. Isso nos leva a um valor aproximado de $2,5 \times 2,0 = 5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de particulado, valor inferior aos obtidos pelas aproximações anteriores.

O Decreto Nº 59113/2013 estabeleceu para o estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2013) novos padrões de qualidade do ar, e instituiu metas para o material particulado fino ($\text{MP}_{2,5}$) que não existiam até então. A meta intermediária número 1, que é vigente a partir da publicação do decreto

estabelece o limite de concentração considerando médias aritméticas anuais, de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O padrão final, a ser atingido após mais duas etapas de metas intermediárias, e ainda sem data para implantação, é o mesmo recomendado pela OMS e igual a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

No gráfico da Figura 25 é mostrada a evolução na concentração desse poluente em regiões do Estado.

Figura 25 – Evolução das concentrações médias anuais de $\text{MP}_{2,5}$ na RMSP, interior e litoral do Estado de São Paulo



Fonte: CETESB (2013)

Na região do centro expandido a concentração média ao longo do ano de 2013 foi de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Assim, temos que pela primeira estimativa efetuada, a participação da emissão de amônia pelos automóveis, pode representar cerca de metade da concentração total de $\text{MP}_{2,5}$. Embora a concentração atual desse poluente esteja atendendo ao padrão vigente na área considerada, nota-se que ao longo do tempo a concentração parece estabilizada, o que pode indicar uma possível ultrapassagem de padrão quando forem implantadas as novas metas intermediárias, preconizadas pelo Decreto Estadual.

Vale lembrar novamente que a estimativa efetuada é uma primeira

aproximação e como tal carrega uma elevada incerteza. No entanto, acredita-se que possa servir num primeiro momento para concluir-se que a influência do poluente amônia na formação de material particulado fino pode ser significativa; e o monitoramento tanto de sua emissão quanto da concentração real no ambiente urbano deva ser objeto de estudo, para basear possíveis ações na sua mitigação caso venha a ser necessário. Dado que a estimativa se iniciou com a adoção de fatores de emissão que podem não refletir a realidade da frota nacional, um passo inicial seria o de conduzir estudos para levantamento de fatores de emissão, conduzidos tanto em campo quanto em ambiente laboratorial.

Deve-se considerar também que, ao longo dos últimos anos houve uma grande redução no teor de enxofre presente nos combustíveis fósseis utilizados pela frota de veículos – gasolina e diesel. Em 2014 a gasolina comercial passou a ser oferecida com um teor máximo de enxofre de 50 ppm (contra os 800 ppm anteriores). Essas medidas devem fazer com que se reduza ainda mais a concentração de compostos de enxofre na atmosfera o que causará uma mudança na dinâmica das reações químicas, podendo levar, por exemplo, a uma produção maior da fração de nitrato no material particulado.

4 MÉTODOS

4.1 ESCOLHA DO VEÍCULO PARA ENSAIO

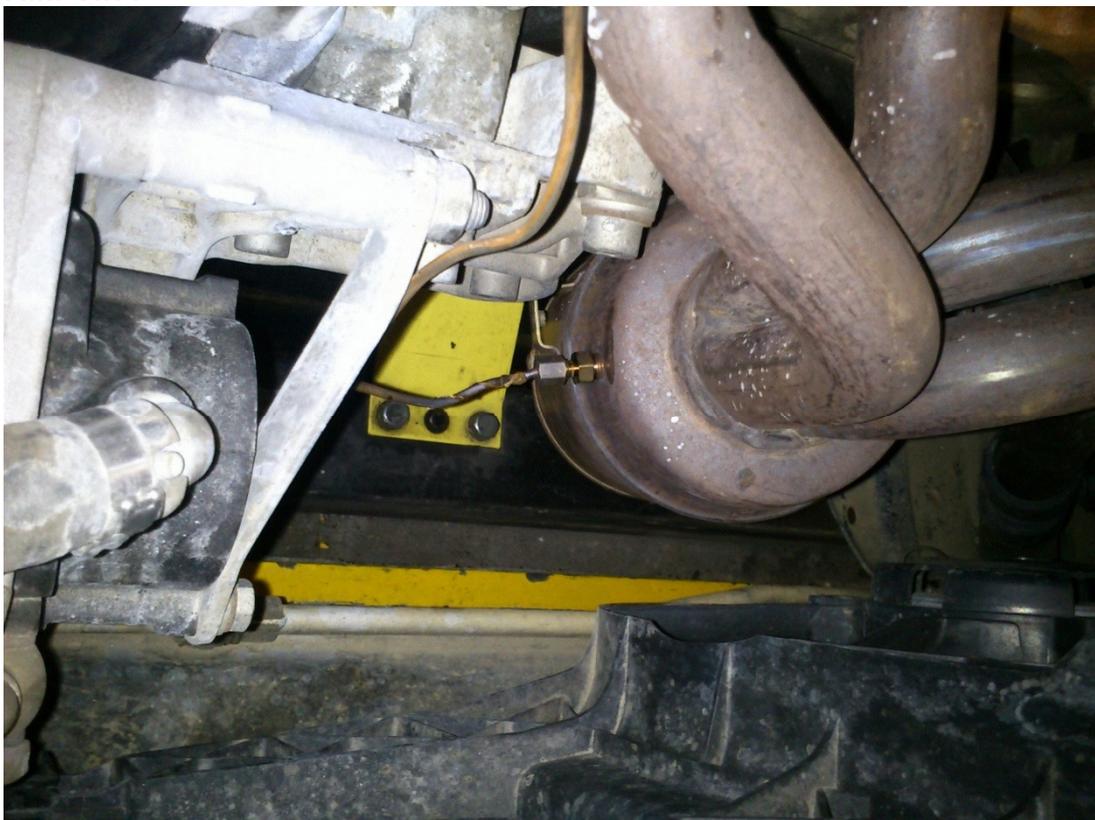
O veículo ensaiado foi um veículo em uso, com cerca de 120.000 km rodados e com três anos de uso. Dessa forma o veículo está dentro dos requisitos gerais de garantia fornecidos pelos fabricantes no quesito idade embora já tenha ultrapassado os 80 mil quilômetros que, usualmente, também é utilizado como balizador de limite de garantia para alguns dos componentes e sistemas do veículo, incluindo o catalisador. Utilizando um veículo bicomcombustível (flexível ou “flex”) fica-se também com um veículo de

idade próxima a da frota circulante do Estado de São Paulo, para esse tipo de veículo que é de três anos (CETESB, 2013). Inicialmente o veículo escolhido deveria receber a instalação de um “kit” de adaptação para o funcionamento com GNV. Esse tipo de conversão, no entanto pode alterar consideravelmente a emissão de poluentes do veículo, fato já detectado anteriormente (DONDERO; GOLDEMBERG, 2005). Assim optou-se por utilizar um veículo que originalmente já fosse equipado para o uso do GNV. O veículo utilizado é projetado de fábrica para a utilização de quatro combustíveis, quais sejam; gasolina, gasool, etanol hidratado (e qualquer mistura desses combustíveis) e GNV e seu motor tem um deslocamento volumétrico de 1,4 litros.

A possibilidade de utilização de gasolina (sem a adição de etanol e, portanto não oferecida comercialmente no Brasil), existe para que o mesmo possa ser vendido a outros países, especialmente os países do Mercosul. Na execução dos ensaios sem a presença de catalisador, o mesmo poderia ser retirado e em seu lugar instalado um catalisador falso (mesmo corpo cerâmico do catalisador, mas sem a presença dos metais nobres que agem na catálise). Isso poderia, no entanto alterar a contrapressão no escapamento, levando a alterações no perfil de funcionamento do motor e conseqüentemente nas emissões de poluentes, alterações essas muito difíceis de prever.

Foi instalado então um ponto de amostragem entre o coletor de escapamento e o catalisador, para que fosse feita a amostragem diretamente dos gases de escapamento, antes que passassem pelo catalisador. No entanto, não se tem disponível os valores de emissão dos demais poluentes medidos, já que a configuração do laboratório não permite que se analisem os poluentes regulamentados presentes nos gases no estado bruto (não diluídos). Na Figura 26 é mostrado o ponto de amostragem dos gases antes do catalisador.

Figura 26 – Ponto de amostragem dos gases de escapamento antes do catalisador



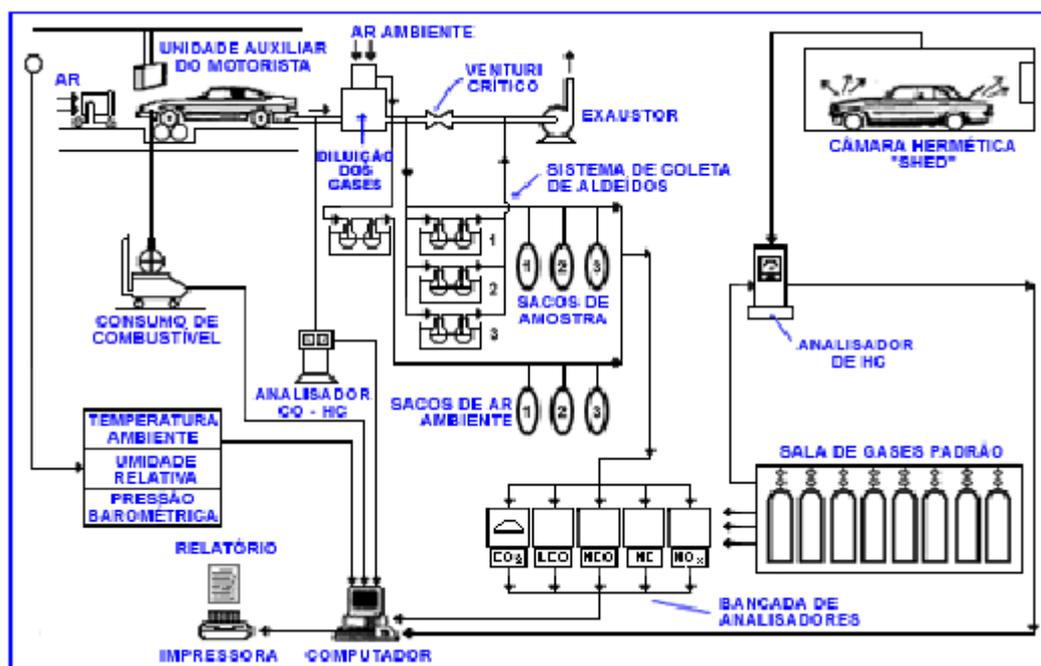
Fonte: Foto do autor

4.2 MÉTODOS DE ENSAIO

Para a determinação das emissões provenientes dos gases de escapamento, o veículo foi ensaiado pelo método descrito na norma ABNT NBR 6601, similar ao procedimento utilizado pela USEPA, através da utilização do ciclo de condução FTP-75 – Federal Test Procedure (Figura 24). Essa Norma prescreve o método para a determinação de hidrocarbonetos totais (THC) e não metano (NMHC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de carbono (CO_2) e material particulado (MP) emitidos pelo motor, através do tubo de descarga de veículos rodoviários automotores leves, sob condições simuladas de uso normal médio em trânsito urbano. Fixa também as características mínimas dos equipamentos e materiais, bem como estabelece o ciclo de condução

utilizado na execução dos ensaios (ABNT, 2012). Na Figura 27 vê-se um diagrama do funcionamento do laboratório de teste de veículos onde os ensaios foram realizados.

Figura 27 - Esquema do Laboratório de Teste de Veículos



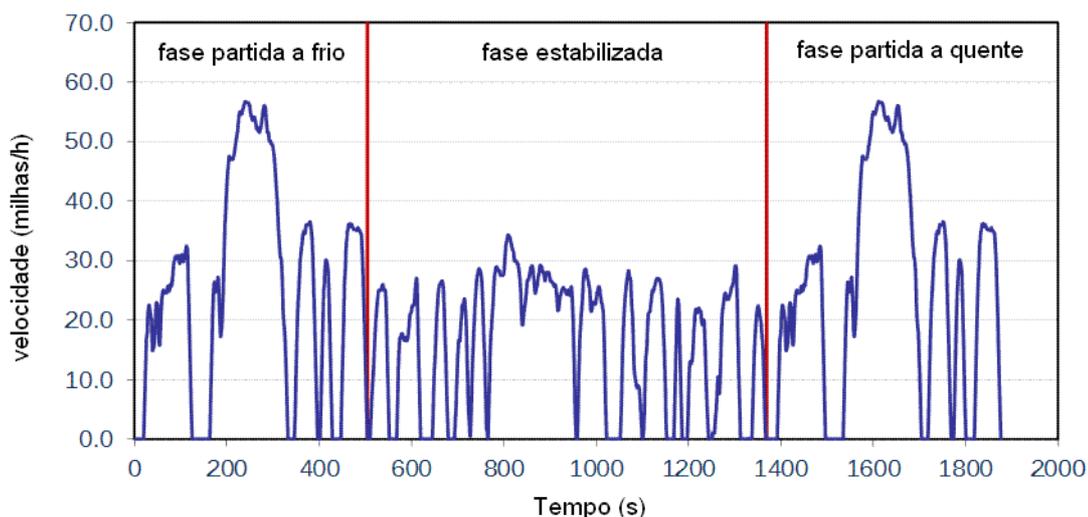
Fonte: CETESB ([2011b])

4.2.1 Execução do ensaio de emissão de escapamento

Esse ensaio é realizado para determinar a emissão em massa de hidrocarbonetos totais e não metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, enquanto o veículo simula uma viagem média, em área urbana. O ensaio completo em dinamômetro de chassi consiste em dois ciclos (Figura 28), sendo um com partida a frio e o outro com partida a quente, com intervalo de (10 ± 1) min entre eles. O resultado é a média ponderada entre os ciclos de partida a frio e a quente, apresentado em g/km de cada gás analisado. O ciclo de partida a frio é dividido em duas fases. A primeira fase, representando a fase "transitória" da partida a frio, termina ao final da desaceleração que é programada para ocorrer aos 505 s do ciclo. A segunda fase, representando a fase "estabilizada", consiste na

conclusão do ciclo de ensaio, inclusive o desligamento do motor. Da mesma maneira, o ciclo de partida a quente consiste em duas fases. A primeira fase, representando a fase "transitória" da partida a quente, termina também com o final da desaceleração aos 505 s, enquanto que a segunda fase do ciclo de partida a quente, representando a fase "estabilizada" é idêntico a segunda fase do ciclo de partida a frio, não sendo, portanto executado, é considerado na ponderação os valores obtidos na fase estabilizada da partida a fria. O gás coletado do veículo é diluído em ar, de modo a se obter uma vazão total constante. Uma alíquota dessa mistura é coletada também em vazão constante e armazenada para a análise. As massas das emissões são determinadas através das concentrações finais da amostra e do volume total da mistura obtido em cada fase do ensaio (ABNT, 2012).

Figura 28 - Ciclo de condução FTP-75



Fonte: DIESELNET (c2014)

Embora a análise proposta no projeto deste estudo de baseie na execução do ensaio descrito anteriormente, optou-se por ensaiar também, ao menos com um dos combustíveis, dois outros ciclos de condução dinâmométrica: o ciclo estrada e o ciclo suplementar ou agressivo.

O ciclo estrada ("Highway fuel economy test" – HWFET) é um ciclo de

condução para dinamômetro de chassi, desenvolvido pela USEPA para determinação do consumo de combustível de veículos leves. Durante o ensaio o ciclo é conduzido duas vezes, com um intervalo de 17 segundos. A primeira condução do ciclo serve de pré-condicionamento e na segunda condução é realizada a amostragem dos gases e a medição do consumo. O ciclo tem duração de 765 segundos e uma distância percorrida de 16,45 km, o que resulta em uma velocidade média de 77,4 km/h.

Quando da medição do consumo de combustível de um veículo, o mesmo é operado em dinamômetro, através dos ciclos de condução urbano e estrada (ABNT, 2010). A medição do consumo de combustível pode ser efetuada pelos métodos gravimétrico ou volumétrico, através da medição direta da massa ou do volume de combustível consumido durante o ensaio. Esses métodos, no entanto, raramente são utilizados devido à complexidade exigida na montagem e operação do aparato laboratorial necessário e da necessidade de se efetuar intervenções na configuração original de alimentação de combustível do veículo. Além disso, esses métodos exigem a manipulação de combustíveis líquidos no ambiente laboratorial, o que facilita a contaminação do ar por compostos voláteis, podendo afetar ou mesmo inviabilizar as medições dos gases de escapamento. Assim, usualmente o ensaio é feito pelo método de balanço de carbono, determinando-se o consumo de combustível a partir das massas de hidrocarbonetos totais, monóxido de carbono e dióxido de carbono emitidos. Após o cálculo do consumo, pode ser calculada a autonomia do veículo na unidade km/L, através da equação $A=100/C$, onde C é o consumo em L/100 km e A é a autonomia em km/L. Quando se utiliza GNV como combustível, o volume é expresso em m³.

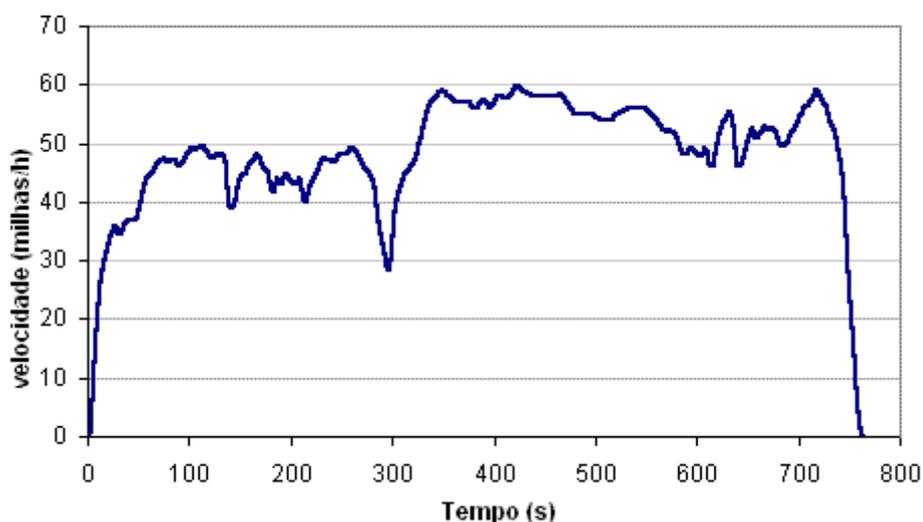
A autonomia combinada é a média harmônica ponderada¹⁰ das autonomies de combustível urbano e em estrada, na proporção de 55% e

¹⁰ A média harmônica ou média subcontrária de números reais positivos é definida como sendo o número de membros dividido pela soma do inverso dos membros. No cálculo da autonomia de combustível combinada essa média é dada por: $A_{comb} = \frac{1}{\frac{0,55}{A_{urb}} + \frac{0,45}{A_{est}}}$, onde A_{comb} é a autonomia combinada, A_{urb} é a autonomia urbana e A_{est} é a autonomia de estrada, todos os valores expressos em km/L (ABNT, 2010).

45%, respectivamente (ABNT, 2010). Esse ensaio é utilizado para efeito de divulgação do Programa Brasileiro de Etiquetagem Veicular (PBEV) do Inmetro, que permite à empresas participantes afixarem em seus veículos novos a Etiqueta Nacional de Conservação de Energia (ENCE), onde constam os valores de autonomia obtidos. Esse também é o ensaio preconizado pelo Programa federal INOVAR-AUTO (BRASIL, 2012). Esse programa estabelece entre seus requisitos, que as empresas que a ele aderirem, atinjam até o ano 2017, metas de eficiência energética para os veículos leves produzidos no Brasil ou importados. Para a comprovação do atendimento dessas metas, a eficiência energética expressa na unidade MJ/km, é calculada tendo por base o ensaio laboratorial descrito na Norma ABNT NBR 7024 (ABNT, 2010).

Neste trabalho, no entanto, a intenção da utilização do ciclo estrada é de se verificar uma possível variação na emissão no composto em estudo, devida a uma condução em velocidades superiores às do ciclo urbano. Na Figura 29 é mostrado o gráfico de velocidade em função do tempo para o ciclo de condução estrada.

Figura 29 – Ciclo de condução estrada

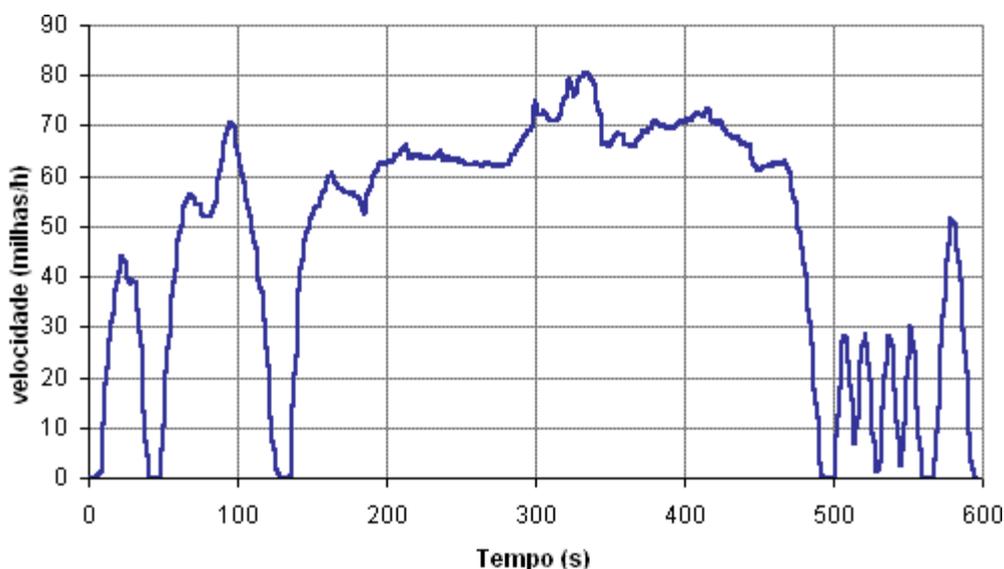


Fonte: DIESELNET (2014)

O ciclo de condução conhecido como US-06 ou “Supplemental Federal

Test Procedure” (SFTP), foi desenvolvido pela agência ambiental dos EUA para suprir a ausência no FTP-75 de comportamento de direção mais agressivo, com velocidade e acelerações maiores. A partida do ensaio é a quente, após um a dois minutos do término da realização de um ciclo de pré-condicionamento, que pode ser o próprio ciclo, o ciclo estrada ou as fases um ou dois do ciclo FTP-75. A duração desse ciclo é de 596 s, percorrendo uma distância de 12,8 km, a uma velocidade média de 77,9 km/h, A velocidade máxima atingida é de 129,2 km/h. Na Figura 30 é mostrado o ciclo de condução US-06.

Figura 30 – Ciclo de condução US06

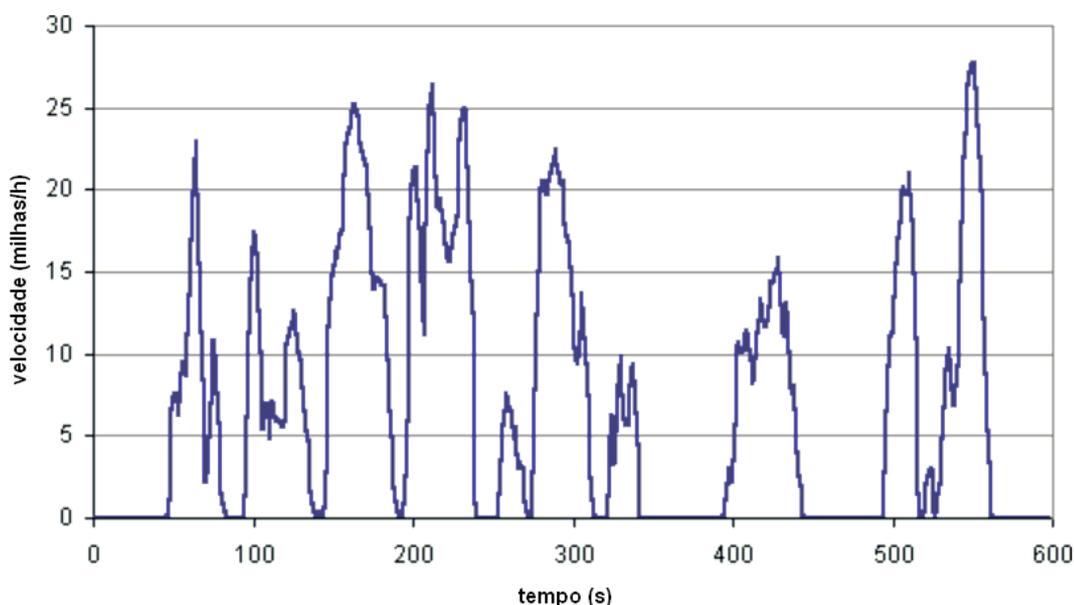


Fonte: DIESELNET (2014)

Como um possível problema ambiental oriundo da emissão automotiva de amônia, deve se concentrar em áreas urbanas, já que aí se concentra a maior parte da frota, procurou-se também um ciclo de condução que representasse uma condição também característica do trânsito urbano, qual seja o tráfego congestionado. A Agência ambiental norte americana desenvolveu um ciclo que procura simular condições severas de tráfego, chamado de “New York City Cycle” (NYCC). O ciclo tem a duração de 598 s, percorrendo uma distância de 1,89 km e a velocidade média é de 11,4 km/h

(Figura 31). Como comparação, segundo dados da Companhia de Engenharia do Tráfego (CET), na cidade de São Paulo em 2012, a velocidade média do tráfego geral foi de 22,1 km/h no pico da manhã e de 18,5 km/h no pico da tarde, em levantamento de campo ao longo do ano em 34 rotas (CET, 2013).

Figura 31 – Ciclo de condução NYCC



Fonte: DIESELNET (2014)

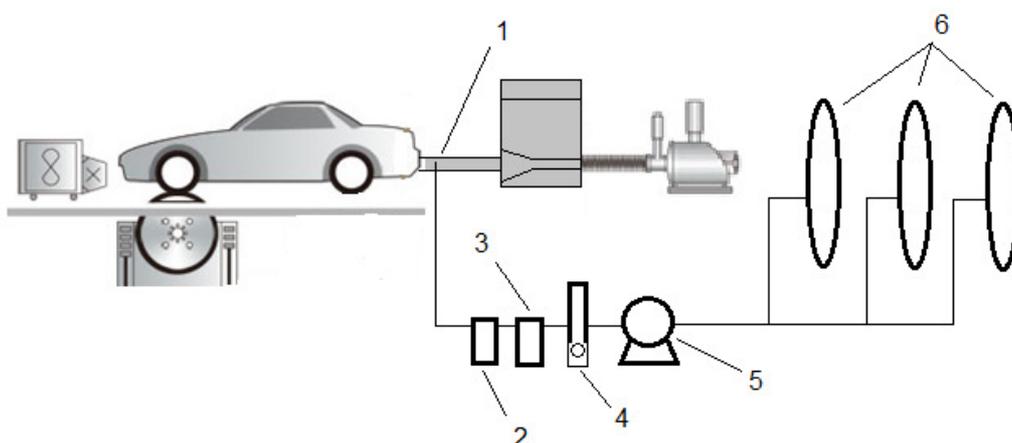
4.2.2 Amostragem do gás de escapamento

A amônia tem uma forte afinidade com a superfície do interior do sistema de amostragem do laboratório de emissões, superfície essa que é em grande parte metálica (CARB, 2009). Isso pode resultar em uma perda significativa na quantidade de amônia presente no gás de escapamento, desde a emissão pelo veículo até sua inserção, diluído com o ar ambiente, na célula de gás do FTIR. Outra característica da amônia é que esse gás rapidamente reage com água e NOx, fazendo com que a perda na amostragem seja um ponto chave quando se quantifica a emissão desse poluente (BIELACZYK et al., 2012).

Para minimizar esses problemas, optou-se por realizar a amostragem

do gás bruto (sem diluição), o que é também recomendado em CARB (2009). Outro benefício de se utilizar esse método, é que os valores medidos da concentração de amônia foram cerca de 15 a 20 vezes maiores do que seriam caso a medição fosse feita no gás diluído, já que são dessa ordem de grandeza as razões de diluição conseguidas pelo método de amostragem descrito em ABNT (2012). A amostragem do gás de escapamento bruto foi feita conforme o esquema mostrado na Figura 32.

Figura 32 – Esquema de amostragem do gás de escapamento



Legenda: 1- sonda de amostragem
 2- condensador
 3- filtro
 4- rotâmetro
 5- bomba
 6- balões de amostra

A sonda amostra o gás logo na saída do escapamento do veículo. A linha feita de tubos de PTFE com diâmetro de 1/4" é mantida o mais curta possível (cerca de 0,5 m), para minimizar perdas por condensação. Um rotâmetro é instalado para ajustar a vazão de amostragem de forma a otimizar a capacidade de armazenamento de volume nos balões de amostra. Esses balões são de Tedlar[®], material inerte e impermeável.

A amostragem do gás de escapamento diluído, conforme prescrita na Norma ABNT NBR 6601, prevê a utilização de um sistema amostrador de volume

constante – AVC, conhecido também pela sigla em inglês CVS (Constant Volume Sampler). Para manter a vazão constante, o sistema utiliza um venturi crítico. Neste tipo de sistema, o fluxo total de gás diluído é mantido em velocidade sônica, a qual é proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta do gás, computada continuamente. A amostragem proporcional é feita através de outro sistema de venturi crítico, instalado no mesmo fluxo de gás. Como a pressão e a temperatura são as mesmas para as entradas dos respectivos venturis, o volume da amostra é proporcional ao volume total da mistura (ABNT, 2012).

Em uma medição utilizando o gás de escapamento bruto, para se determinar a massa emitida de amônia, segundo Livingston (2008), multiplica-se a concentração em g/m^3 , medida a cada segundo durante o ciclo de condução, pelo volume do gás de escapamento em m^3 . Como esse cálculo é feito a cada segundo do ciclo, ao final soma-se os valores das massas obtidas e divide-se pela distância percorrida, para gerar a emissão na unidade g/km .

Nesse tipo de medição, o volume do gás de escapamento bruto não é calculado pelo sistema FTIR e tem de ser calculado manualmente (CARB, 2009). Esse cálculo requer a determinação da razão de diluição (RD) em cada segundo do ciclo de condução, para utilizá-la para determinar o volume de gás amostrado, conforme a fórmula a seguir.

$$V_e = V_T / RD$$

onde:

V_e é o volume do gás amostrado

V_T é o volume total amostrado pelo sistema CVS

RD é a razão de diluição

A razão de diluição é dada pela fórmula a seguir, (ABNT, 2012).

$$RD = \frac{CO_{2ES}}{CO_{2e} + (HC_e + CO_e) \times 10^{-4}}, \text{ onde:}$$

CO_{2ES} é a porcentagem teórica de CO_2 resultante de uma combustão estequiométrica. Para a gasolina, etanol e diesel esses valor é adotado como sendo 13,4; para o GNV é 9,5.

CO_{2e} , HC_e , CO_e são as concentrações medidas desses poluentes expressas em % para o CO_2 e em ppm para o HC e o CO.

Como, em paralelo à medição de amônia, esses poluentes também são medidos, é possível calcular a razão de diluição e conseqüentemente o volume do gás a cada segundo.

Neste estudo, no entanto, o equipamento FTIR utilizado não permitia a medição modal, sendo a amostragem do gás de escapamento bruto feita de forma contínua, através de uma vazão constante, armazenando-se o gás nos balões Tedlar[®] para posterior medição. Como nos ensaios foram realizadas também as medições dos poluentes regulamentados presentes no gás de escapamento diluído utilizando um sistema CVS conforme ABNT (2012) tinha-se disponível o valor da razão de diluição para cada fase dos ensaios.

Deve-se levar em consideração que o sistema CVS faz com que, ao promover uma vazão total constante, a razão de diluição varie, ao longo de cada fase dos ensaios, já que a proporção da mistura entre o ar ambiente e o gás de escapamento varia em função das condições de funcionamento do motor do veículo. Nos momentos em que a vazão do gás de escapamento aumenta, ocorre uma diminuição na vazão do ar ambiente de diluição, e vice versa. Assim, o método utilizado neste estudo implica em utilizar uma RD que reflete a média de cada fase do ensaio, o que possivelmente resulta em uma sub-estimativa em relação ao método descrito em CARB (2009).

4.3 PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS

Neste trabalho foi utilizado o planejamento fatorial fracionado, para se estudar os efeitos dos fatores sobre as respostas, variando os níveis destes e observando os resultados obtidos. Em sua forma mais simples assumem-se somente dois níveis diferentes para cada fator (ABRANTES, 2007).

O interesse deste trabalho foi o de verificar a influência dos seguintes fatores na emissão de amônia:

- 1- Diferentes combustíveis,
- 2- Diferença na concentração de enxofre no gasool,
- 3- Presença de catalisador de três vias.

Todos os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata. Dessa forma poderá ser estimada a dispersão dos resultados através do cálculo do desvio padrão da média dos ensaios replicados (BARROS NETO et al., 2007; FERREIRA et al., 2007).

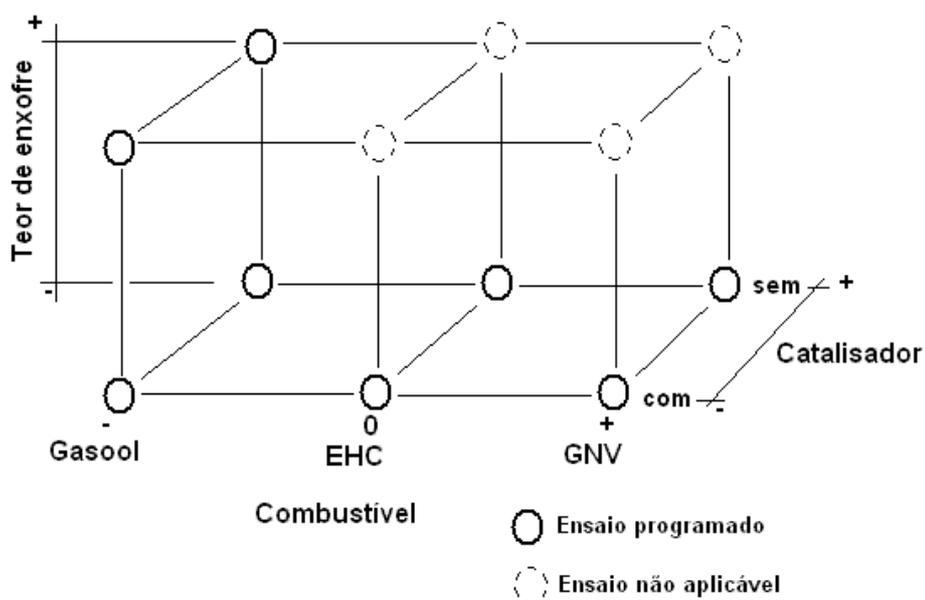
4.3.1 Arquitetura fatorial

Uma forma de entender o planejamento é o de que há três fatores determinantes: o tipo de combustível, a presença de catalisador e o teor de enxofre; sendo que esse último é aplicável apenas ao combustível gasool, tendo em vista que a concentração de enxofre presente nos combustíveis EHC e GNV é inexistente ou ao menos desprezível. Dessa forma, para o combustível gasool, o planejamento fatorial completo teria 2^2 (dois fatores e dois níveis), o que resultaria em quatro ensaios (na verdade oito, pois os ensaios são feitos em duplicata). Pode-se entender também o experimento como um planejamento fatorial completo de três fatores, combustível, presença de catalisador e teor de enxofre (este não se aplicando ao caso dos combustíveis EHC e GNV), expresso conforme é mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 – Matriz do planejamento fatorial dos ensaios

Ensaio	Fatores			Emissão de NH ₃			Média
	1	2	3	Ensaio	Réplica	Tréplica	
1	-	-	-	x1	y1	w1	μ1
2	-	+	-	x2	y2	w2	μ2
3	-	-	+	x3	y3	w3	μ3
4	-	+	+	x4	y4	w4	μ4
5	0	-	n.a	x5	y5	w5	μ5
6	0	+	n.a	x6	y6	w6	μ6
7	+	-	n.a	x7	y7	w7	μ7
8	+	+	n.a	x8	y8	w8	μ8

Na Figura 33 é mostrado o diagrama do plano de experimentos a serem realizados.

Figura 33 - Diagrama do plano de experimentos

Adicionalmente, embora não previsto no projeto original, optou-se por verificar se diferentes modos (ciclos) de condução podem ser fatores de influência na emissão de amônia. Os ensaios foram conduzidos utilizando os ciclos US-06, NYCC e ciclo estrada, conforme descritos anteriormente,

4.3.2 Análise e interpretação dos resultados

A partir da matriz de planejamento poderemos inferir as interações dos efeitos dos três fatores. Os cálculos foram feitos utilizando o programa “Action”¹¹ que consiste em um aplicativo desenvolvido sobre a plataforma estatística conhecida como “R”. O aplicativo trabalha de forma integrada com a planilha de cálculos Microsoft Excel, o que torna a sua utilização mais amigável. Utilizou-se o módulo de planejamento de experimentos do aplicativo (DOE – Design of Experiments). Primeiramente se utilizou a técnica conhecida como ANOVA (Analysis of Variance), em planejamentos fatoriais, para determinar se havia diferenças significativas, dentro de um intervalo de confiança de 95%, nas respostas obtidas com a variação dos fatores envolvidos. O p-valor está associado ao menor nível de significância que pode ser assumido para rejeitar a hipótese nula. Observa-se significância estatística quando o p-valor é menor que o nível de significância adotado, pois o erro está dentro do limite fixado. Puderam ser gerados também gráficos de efeitos. O efeito de um fator pode ser definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando passamos do nível baixo do fator para o nível mais alto. Foram criados também gráficos mostrando a eventual interação entre os fatores. Se o comportamento de um fator não é o mesmo nos dois níveis de outro fator, dizemos que existe interação entre os fatores. A interação ocorre entre dois ou mais fatores se o efeito de um fator na resposta depende do nível dos outros fatores.

4.4 MEDIÇÕES

Para atender aos critérios de acreditação Cgcre/Inmetro – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, um laboratório

¹¹ Tanto a linguagem R quanto o Action são softwares livres. O software Action está disponível gratuitamente em: <http://www.portaction.com.br>. Acesso em: 25 jul. 2014.

precisa seguir os requisitos da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005). Entre esses critérios está o da rastreabilidade das medições ao Sistema Internacional de Unidades (SI). O atendimento a esse critério implica que todos os equipamentos que realizam algum tipo de medição estejam calibrados contra padrões que pertençam a uma cadeia de rastreabilidade até um padrão primário. Isso aliado a outros critérios faz com que se possa obter uma confiabilidade metrológica das medições efetuadas. Embora para as principais medições a serem efetuadas, por apresentarem caráter de pesquisa e de nunca terem sido efetuadas anteriormente, não haja uma acreditação formal, pelo fato de estarem inseridas no mesmo sistema de qualidade laboratorial, poderão ser seguidos os mesmos critérios de calibração e rastreabilidade das análises de rotina do laboratório.

Também em atendimento a requisitos da acreditação, um laboratório acreditado participa rotineiramente de programas interlaboratoriais, em que uma amostra de referência (veículo padrão) percorre diversos laboratórios realizando o mesmo tipo de ensaio. Os resultados são então analisados para se determinar possíveis diferenças significativas entre os laboratórios.

4.4.1 Quantificação da emissão de amônia

Existem diversos métodos de amostragem e análise de amônia na atmosfera. Em Bobruzki et al. (2010) são citadas onze dessas técnicas, que incluem amostragem ativa e passiva, e métodos químicos e espectrométricos.

Na emissão veicular, as técnicas mais consagradas para a determinação de amônia, são as técnicas de espectroscopia com diodo a laser (Laser Diode Spectrometer – LDS) e de infravermelho por transformada de fourier (Fourier Transform InfraRed – FTIR). Esses foram os dois métodos adotados pela União Européia, para medição de amônia nos ensaios realizados com o propósito de homologação de novos modelos de motores diesel, que utilizem o sistema SCR de pós-tratamento dos gases de

escapamento (UNECE, 2010). São também os métodos aceitos na homologação dos mesmos veículos no Brasil.

O LDS emprega o princípio de espectroscópico de linha única. Um feixe de laser atravessa a amostra gasosa diretamente na linha de exaustão de gases. A resolução espectral deve ser de pelo menos $0,5 \text{ cm}^{-1}$ para que interferências cruzadas de outros gases sejam minimizadas.

O método FTIR foi o método utilizado nas medições deste trabalho. Esse método foi desenvolvido para permitir que, na análise de uma amostra, as medições pudessem ser efetuadas em todas as frequências do infravermelho simultaneamente. Isso é feito usando um dispositivo denominado interferômetro (NICOLET INSTRUMENT CORPORATION, 1996).

O equipamento utilizado foi um FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com faixa de leitura entre 7800 a 370 cm^{-1} e uma resolução máxima de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. É dotado de um detector do tipo sulfato de triglicina deuterado – DTGS e de um detector do tipo telureto de mercúrio e cádmio – MCT, que utiliza nitrogênio líquido para resfriamento, afim de melhorar a precisão de leitura. O equipamento tem instalado também uma cela de gases, com caminho óptico de 10 metros, dentro da qual a amostra gasosa a analisar é inserida.

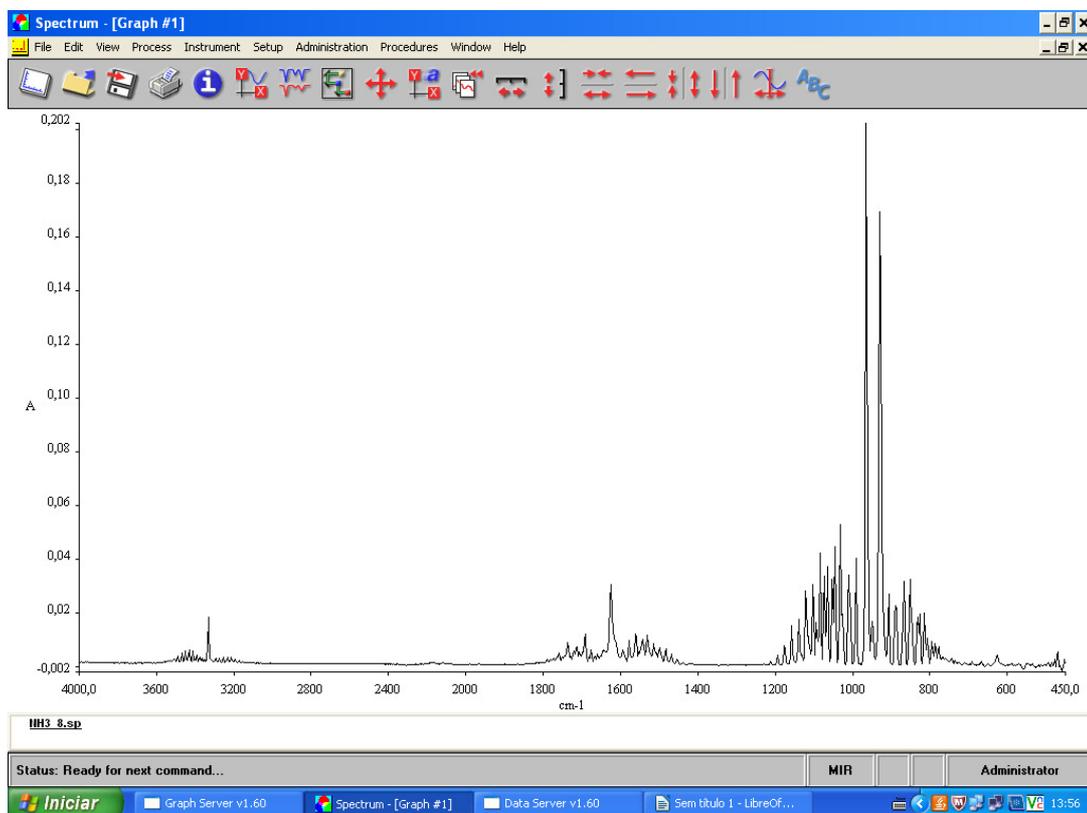
As medições (obtenções dos espectros) são realizadas imediatamente após o término do ensaio conforme ABNT (2012). As amostras gasosas contidas nos balões são enviadas através de sucção por bomba para o interior da cela de gás do FTIR. Após a obtenção dos espectros, a determinação da concentração de cada gás é feita através da utilização do aplicativo "Spectrum v 10.2" da Perkin Elmer, baseado em CARB (2004, 2009). Na Figura 34, vê-se a amostra gasosa de um dos balões sendo inserida no equipamento FTIR para análise.

Figura 34 – Configuração para análise das amostras no equipamento FTIR



Fonte: Foto do autor

Preferencialmente, na quantificação devem ser utilizadas as regiões do espectro onde há menor interferência de CO_2 e água, quais sejam, 760 a 1300, 2000 a 2230 e 2390 a 3000 cm^{-1} (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Segundo CARB (2009) a região ideal do espectro para a quantificação de amônia situa-se entre 915 e 971 cm^{-1} . O detalhamento do procedimento de análise está descrito no Anexo II. Na Figura 35 é mostrado o espectro da amônia em uma concentração de 49 ppm.

Figura 35 – Espectro de amônia (49 ppm) diluída em N₂

4.4.2 Quantificação dos demais compostos de nitrogênio

Para a medição de N₂O foi utilizado também o equipamento FTIR, seguindo a metodologia detalhada em CARB (2004) e já utilizada por Borsari (2009). As medições de NO_x serão feitas através do analisador de gases utilizado pelo Laboratório da CETESB nos ensaios rotineiros realizados conforme ABNT (2012). Esse analisador utiliza a técnica de quimioluminescência para quantificar os óxidos de nitrogênio, NO e NO₂, e expressá-los como NO_x.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Na Tabela 16 são mostrados todos os resultados obtidos da emissão de amônia nos ensaios realizados. Os resultados de todos os poluentes medidos podem ser visualizados no Anexo I.

Tabela 16 – Emissão de amônia – Resultados obtidos, emissão em g/km

ENSAIO	COMBUSTÍVEL	MEDIÇÃO APÓS O CATALISADOR	MEDIÇÃO ANTES DO CATALISADOR
051-14	GNV	0,00480	0,00108
052-14	GNV	0,00351	0,00104
081-14	GNV	0,00417	n.d.
053-14	EHC	0,00498	0,00163
054-14	EHC	0,00198	0,00080
089-14	EHC	0,00445	n.d.
056-14	gasool A22 S350	0,00392	0,00115
057-14	gasool A22 S350	0,00383	0,00107
058-14	gasool A22 S50	0,00273	n.d.
059-14	gasool A22 S50	0,00332	n.d.
082-14	gasool A22 S50	0,00374	n.d.

Ajustando a forma de apresentação na notação de arquitetura fatorial podemos mostrar os resultados conforme a Tabela 17, já com os valores expressos em mg/km.

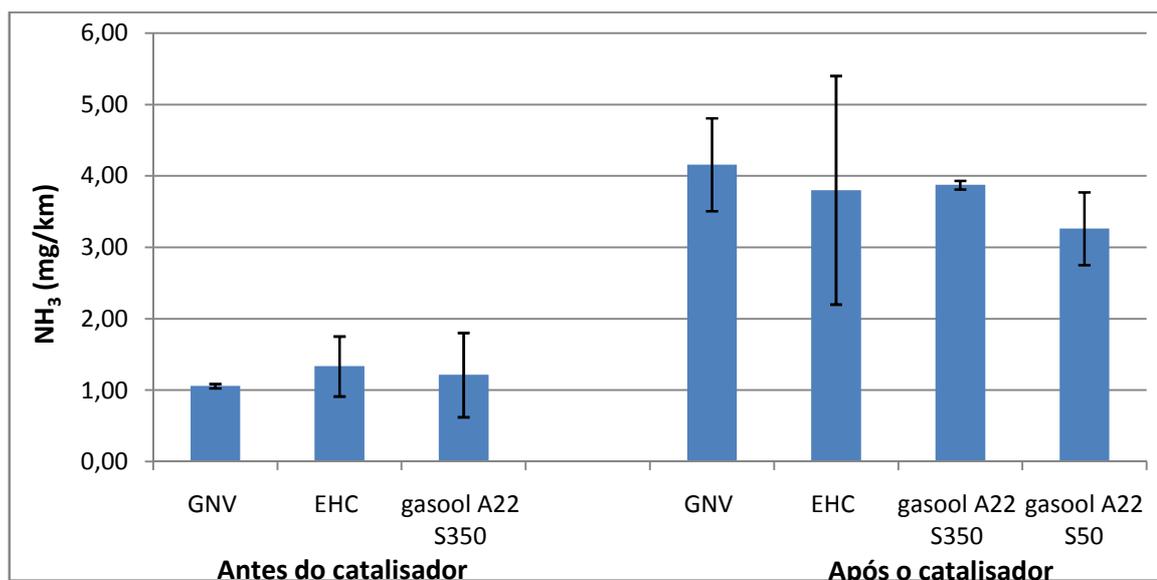
Tabela 17 – Matriz do planejamento fatorial dos ensaios - resultados obtidos, emissão em mg/km

Fatores		Níveis							
1: Combustível		-	0	+					
2: Catalisador		gasool	EHC	GNV					
3: Teor de enxofre		com	-----	sem					
		350	-----	50					
Fatores									
Ensaio	1	2	3	Emissão de NH ₃ (mg/km)			Média	Desvpad	
				Ensaio	Réplica	Tréplica			
1	-	-	-	3,92	3,83	n.d.	3,88	0,06	
2	-	+	-	1,15	1,07	n.d.	1,11	0,06	
3	-	-	+	2,73	3,32	3,74	3,27	0,51	
4	0	-	n.a	4,98	1,98	4,45	3,80	1,60	
5	0	+	n.a	1,63	0,80	n.d.	1,21	0,58	
6	+	-	n.a	4,80	3,51	4,17	4,16	0,64	
7	+	+	n.a	1,08	1,04	n.d.	1,06	0,03	

Legenda: n.a. – não aplicável; n.d. – não determinado

No gráfico da Figura 36 são mostrados os valores médios da emissão de amônia presente no gás de escapamento medidas antes e depois do catalisador para cada combustível utilizado.

Figura 36 – Valores médios da emissão de amônia em mg/km considerando as variáveis combustível e presença de catalisador



Nota: As linhas verticais indicam o desvio padrão ($\pm 1s$) das médias obtidas.

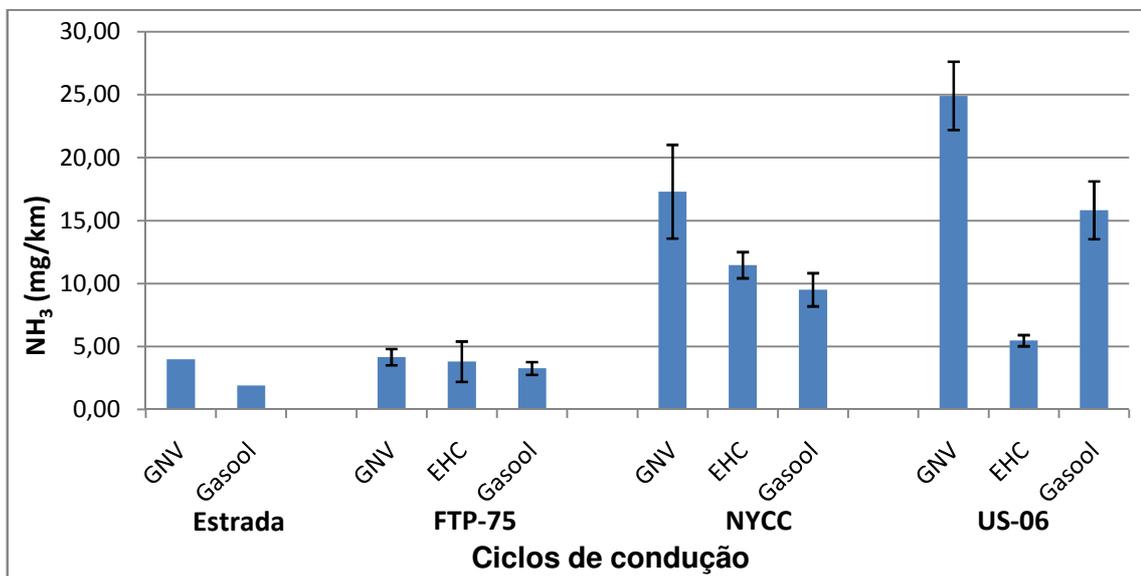
Adicionalmente foram realizados ensaios, sempre com a medição na saída do escapamento, ou seja, após o catalisador, utilizando outros ciclos de condução. Os resultados obtidos expressos em g/km de amônia estão na Tabela 18.

Tabela 18 – Emissão de amônia em outros ciclos de condução– Resultados obtidos, emissão em g/km

ENSAIO	CICLO	COMBUSTÍVEL	NH ₃
081-14	estrada	GNV	0,00397
082-14	estrada	gasool A22 S50	0,00190
083.1-14	NYCC	gasool A22 S50	0,01044
083.2-14	NYCC	gasool A22 S50	0,00858
084.1-14	NYCC	GNV	0,01466
084.2-14	NYCC	GNV	0,01993
091.1-14	NYCC	EHC	0,01073
091.2-14	NYCC	EHC	0,01220
087.1-14	US-06	gasool A22 S50	0,01419
087.2-14	US-06	gasool A22 S50	0,01744
088.1-14	US-06	GNV	0,02299
088.2-14	US-06	GNV	0,02682
092.1-14	US-06	EHC	0,00578
092.2-14	US-06	EHC	0,00515

No gráfico da Figura 37 são mostrados os valores médios da emissão de amônia presente no gás de escapamento medidas nos diferentes ciclos de condução para cada combustível utilizado.

Figura 37 - Valores médios da emissão de amônia em mg/km, após o catalisador, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível



Nota: As linhas verticais indicam o desvio padrão ($\pm 1s$) das médias obtidas.

No Anexo 3, são mostrados os gráficos comparativos para os poluentes regulamentados e para o CO_2 , e é feita breve comentários sobre as diferenças observadas.

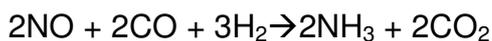
5.2 RELAÇÃO ENTRE A EMISSÃO DE AMÔNIA E OUTROS COMPOSTOS

Embora seja comum a existência de dados a respeito da emissão de poluentes veiculares regulamentados, para a amônia, assim como para outros poluentes cuja medição não é mandatória, esses dados tendem a ser escassos. Por esse motivo é usual que se tente estabelecer relações entre os poluentes regulamentados e outros compostos de forma que se possam estimar esses últimos a partir dos dados disponíveis dos primeiros. Embora o objetivo deste trabalho não tenha sido o de obter fatores de emissão, devido ao fato de se ter ensaiado um único veículo, foi feita uma análise comparativa entre a emissão de NH_3 e CO , compostos nitrogenados (N_2O e NO_x), e CO_2 . Os valores utilizados nestas comparações são sempre os obtidos nas medições efetuadas com amostragem do gás após o

catalisador, já que não foram medidos os poluentes regulamentados quando a amostragem foi realizada antes do catalisador.

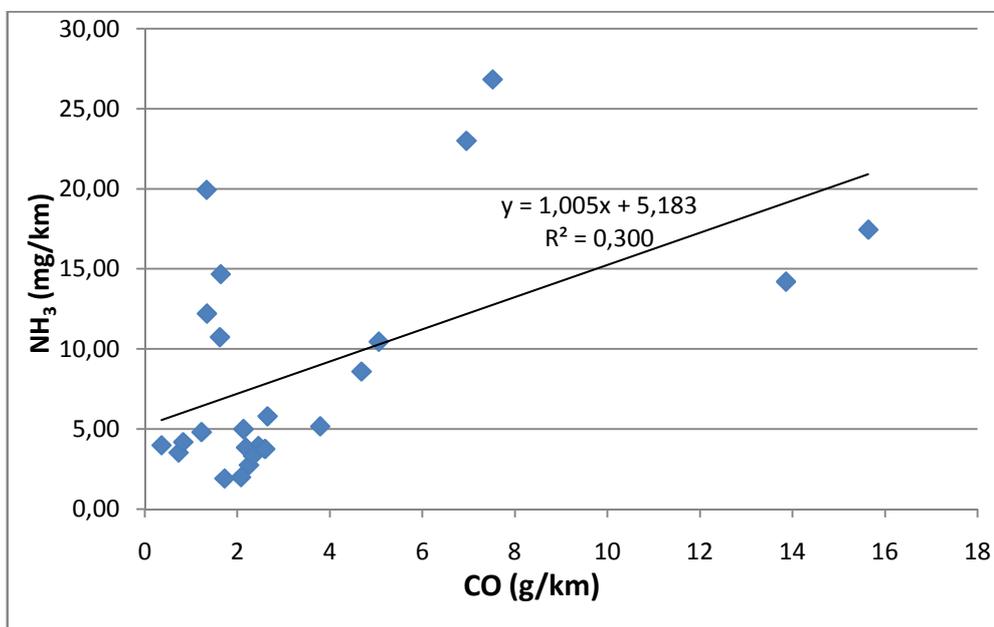
5.2.1 Relação entre a emissão de amônia e de monóxido de carbono

Livingston, Rieger e Winer (2009) sugerem que a emissão de amônia pode estar associada a uma disponibilidade maior de CO, o que tornaria teoricamente possível utilizar esse composto para uma estimativa grosseira da emissão de amônia. Entre as reações que ocorreriam no catalisador para a produção de amônia, estariam as seguintes (BIELACZC et al., 2012), que incluem a molécula de CO:



No gráfico da Figura 38 é mostrada a dispersão dos valores encontrados.

Figura 38 – Relação entre a emissão de NH₃ e CO



Apesar de ser apresentado um coeficiente de determinação de 0,30,

ele é grandemente influenciado pelos altos valores de emissão, tanto de amônia quanto de monóxido de carbono, observados nos ensaios efetuados utilizando o ciclo de condução agressivo (US-06).

Durante a realização dos ensaios ocorreu um mau funcionamento momentâneo do veículo, provavelmente ocasionado pela troca de combustíveis em intervalos muito curtos de tempo. Quando o veículo foi abastecido pela primeira vez com gasool A22, o dispositivo de monitoramento das condições de funcionamento do motor, conhecido pela sigla em inglês OBD (“On Board Diagnosis”), acusou uma disfunção observada pelo acendimento da lâmpada indicativa (LIM), no painel do veículo. Antes que o veículo recuperasse a sua configuração normal de funcionamento, ele foi ensaiado. As emissões dos poluentes regulamentados foram severamente majoradas, conforme pode ser observado na Tabela 19 na qual é mostrada a emissão do veículo desregulado e a emissão média dos dois ensaios realizados com o veículo em condições normais.

Tabela 19 – Comparação da emissão de poluentes, em g/km regulamentados nas condições de normalidade e de desregulagem do motor

Composto	CO₂	THC	CH₄	NMHC	CO	NOx
Condição normal	184,0	0,045	0,009	0,036	2,318	0,154
Desregulado	125,6	1,556	0,157	1,409	59,185 ⁽¹⁾	0,188
Variação (%)	-31,7	3357,8	1644,4	3813,9	2453,3	22,1

Nota: (1) A emissão de CO ultrapassou a capacidade de leitura do analisador. O valor reportado é o máximo lido (fundo da escala de 4000 ppm).

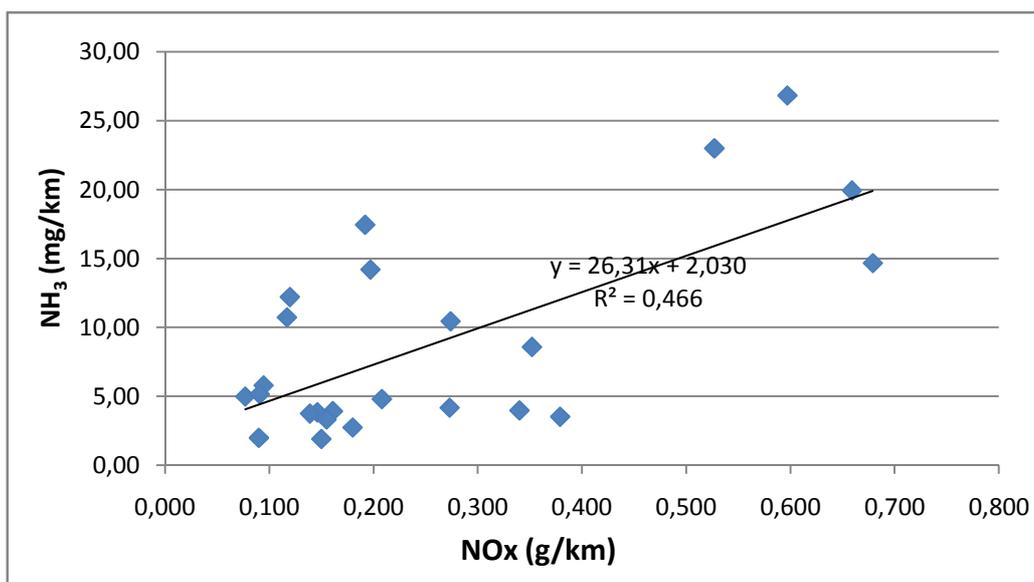
Houve um incremento na emissão de CO da ordem de 25 vezes, enquanto o veículo apresentou o mau funcionamento. Segundo Faiz, Weaver e Walsh (1996), um catalisador danificado ou um mau funcionamento do sensor de oxigênio (sensor lambda) pode aumentar a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos em 20 vezes ou mais.

Nessa ocasião foi observado o aumento na emissão de amônia. A média da emissão do veículo nas condições normais de funcionamento foi de 3,88 mg/km enquanto que a emissão detectada no veículo desregulado foi de 18,56 mg/km, um aumento de 378%. Assim, embora o incremento da emissão de amônia não tenha sido da mesma ordem de grandeza, foi diretamente proporcional ao aumento na emissão de CO, na condição específica de desregulagem do veículo.

5.2.2 Relação entre a emissão de amônia e os compostos de nitrogênio

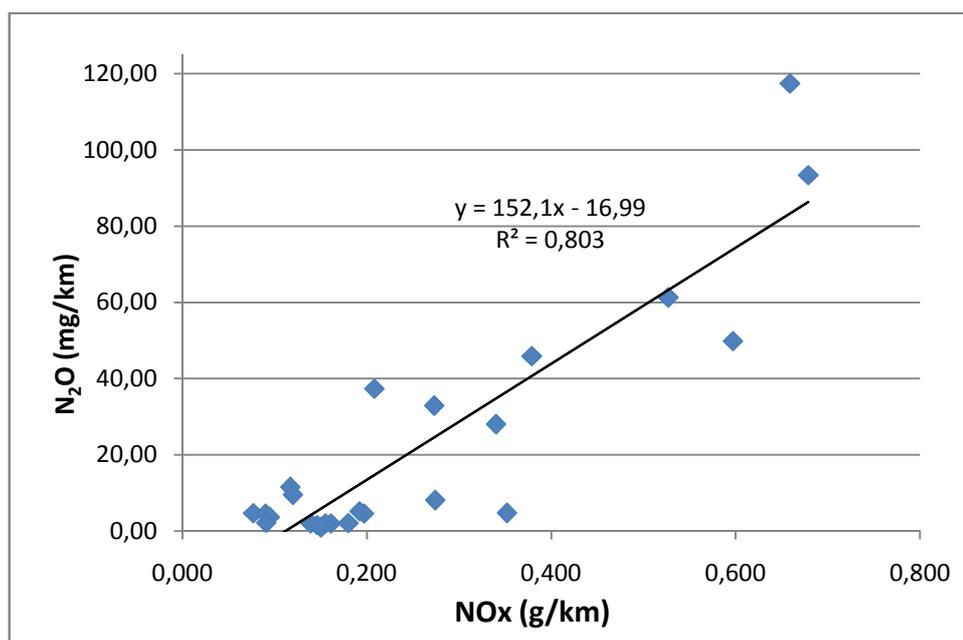
Comparando-se os resultados obtidos da emissão de NH₃ e NO_x, observamos uma correlação razoável entre os dois compostos, como pode ser visto no gráfico da Figura 39. É preciso notar, no entanto, que essa correlação é muito influenciada por quatro dos ensaios; aqueles realizados com o ciclo de condução agressivo (US-06) e com os combustíveis GNV e gasool. Esses ensaios apresentaram as maiores emissões tanto de NO_x quanto de NH₃. Caso esses ensaios não sejam considerados, a correlação entre esses compostos seria praticamente desprezível.

Figura 39 - Relação entre a emissão de NH₃ e NO_x



O mesmo ocorreu com a comparação entre as emissões de NH_3 e N_2O . O coeficiente de determinação r^2 , encontrado entre as emissões dos dois compostos, foi de 0,33, mas fortemente influenciado pelas elevadas emissões dos dois compostos quando medidos nos ensaios efetuados com o ciclo de condução agressivo. Já a relação entre as emissões de N_2O e NO_x mostrou-se diferente. Uma análise de todos os resultados mostra um coeficiente de determinação de 0,80, indicando uma boa correlação entre as emissões. No entanto deve-se considerar que a emissão absoluta de N_2O determinada nos ensaios com o combustível GNV foi muito superior à emissão nos ensaios com os demais combustíveis. Ao plotar os dados, a correlação é “forçada” devido aos valores extremos, como mostradono gráfico da Figura 40.

Figura 40 - Relação entre a emissão de N_2O e NO_x



Se eliminarmos da análise os valores dos ensaios com GNV, e traçarmos novamente uma linha de tendência, vemos que o coeficiente de determinação cai para apenas 0,13, comportamento influenciado principalmente pelos resultados dos ensaios com o combustível EHC, que

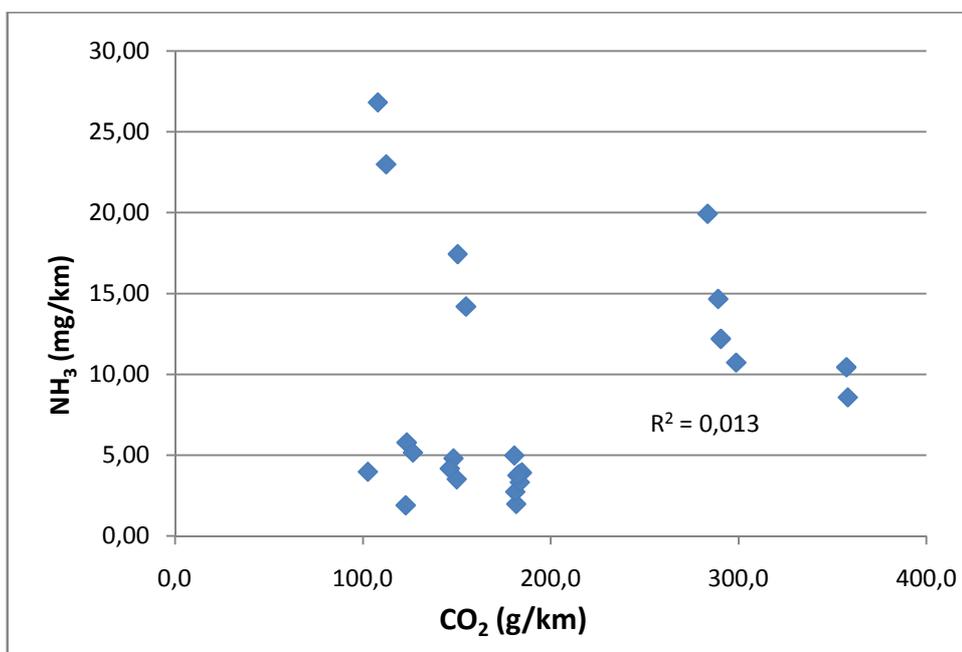
apresentaram valores mais baixos de NO_x para as maiores emissões de N₂O observadas entre os combustíveis líquidos.

5.2.3 Relação entre a emissão de amônia e de dióxido de carbono

Por vezes procura-se encontrar uma associação entre as emissões de um composto e a emissão de CO₂ (ou da autonomia e/ou eficiência energética). Essa abordagem costuma ser útil quando se deseja estimar para efeito de inventários as emissões tendo por base a informação que se tem do consumo de combustível para uma determinada frota. Podendo-se expressar as emissões mesmo em gramas do composto por unidade de massa de combustível consumido (CARSLAW; RHYS-TYLER, 2013).

A análise não mostra, no entanto correlação entre as emissões de NH₃ e CO₂, com um coeficiente de determinação de 0,01, conforme mostrado no gráfico da Figura 41.

Figura 41 - Relação entre a emissão de NH₃ e CO₂



As relações apontadas aqui, no entanto não são adequadas para

serem utilizadas como preditivas da emissão de amônia a partir da emissão de outros compostos, já que todas as medições foram efetuadas em um único veículo, o que torna temerário a adoção dos valores obtidos para a emissão de amônia como fatores de emissão.

5.3 ASSOCIAÇÃO ENTRE A EMISSÃO DE AMÔNIA E AS DEMAIS VARIÁVEIS ESTUDADAS

Descrevemos a seguir as análises e as associações encontradas entre a emissão de amônia e as variáveis que foram aplicadas nos ensaios, quais sejam, os diferentes combustíveis, a presença ou ausência do catalisador e os diferentes ciclos de condução dinamométricos.

5.3.1 Efeito na emissão de amônia devido aos diferentes combustíveis e a presença de catalisador

Os valores de emissão de amônia agrupados de acordo com os fatores investigados (tipo de combustível e presença de catalisador) expressos em mg/km são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores obtidos de amônia, em mg/km, ordenados conforme os fatores combustível e catalisador

Ensaio	combustível	catalisador	NH₃
051-14	GNV	após	4,80
053-14	EHC	após	4,98
056-14	Gasool	após	3,92
051a-14	GNV	antes	1,08
053a-14	EHC	antes	1,63
056a-14	Gasool	antes	1,15
052-14	GNV	após	3,51
054-14	EHC	após	1,98
057-14	Gasool	após	3,83
052a-14	GNV	antes	1,04
054a-14	EHC	antes	0,80
057a-14	Gasool	antes	1,07
081-14	GNV	após	4,17
089-14	EHC	após	4,45

Na análise do experimento usando a Tabela da ANOVA é possível quantificar a parcela da variabilidade total que é devida a cada fator. A Tabela 21 foi gerada a partir dos dados acima.

Tabela 21 – Tabela ANOVA para os valores de amônia obtidos variando os combustíveis e a presença de catalisador

Tabela da Anova					
Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
combustível	2	0,41	0,21	0,32	0,74
catalisador	1	27,05	27,05	41,81	7,2E-05
Residuals	10	6,47	0,65		

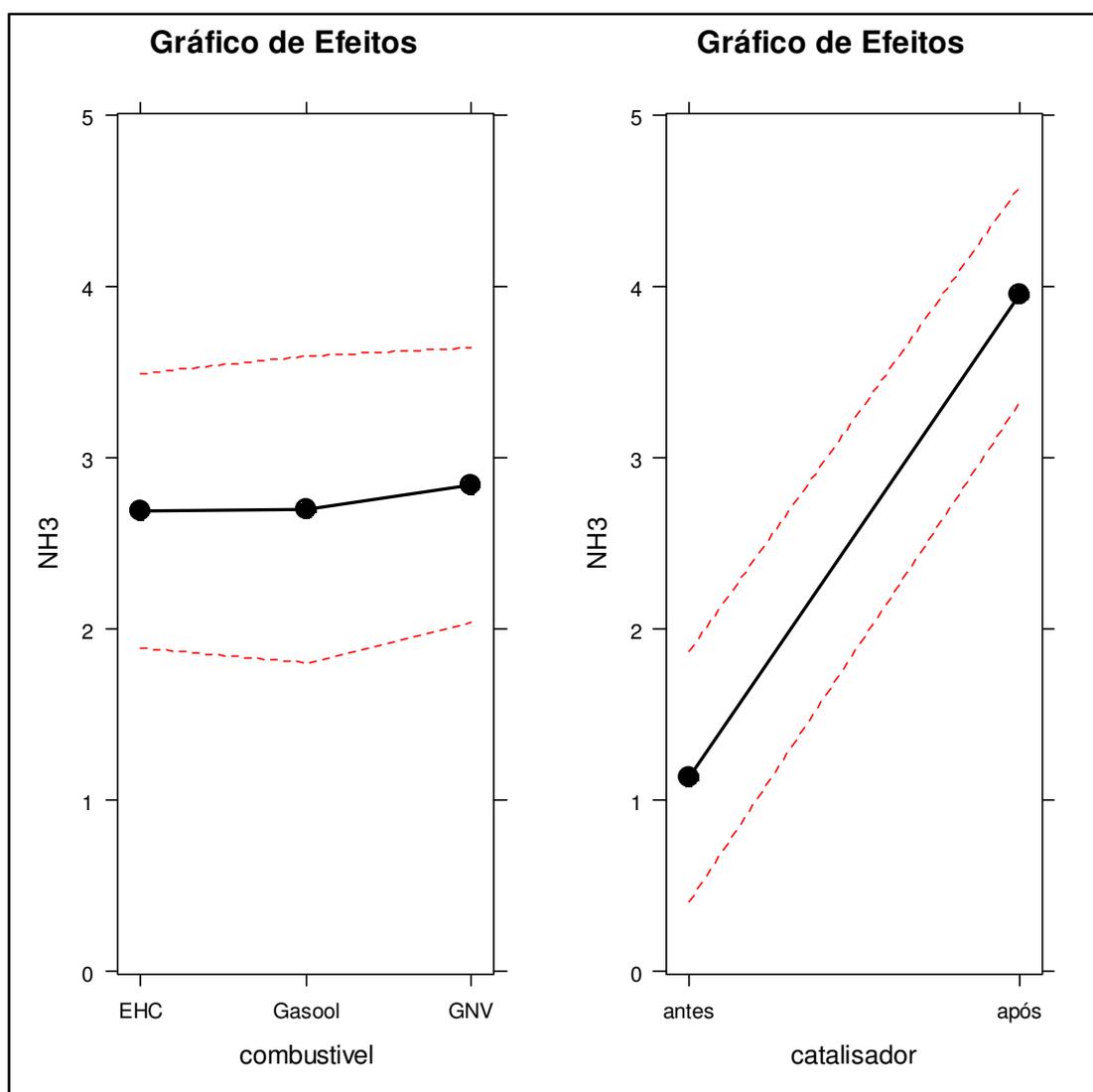
Para o fator combustível o valor da estatística F tabelada, para um nível de confiança de 95%, é de 4,10 e para o fator catalisador é de 4,85.

Como a estatística F observada para o fator combustível, $F_{obs} < F_{tabelado}$, pode-se concluir que não houve efeito significativo desse fator sobre o resultado da emissão de amônia. Já para o fator catalisador,

Fobs > Ftabelado, indicando que há um efeito significativo desse fator na emissão do composto em estudo.

Esse comportamento pode ser observado também através da geração de gráficos de efeitos conforme mostrado na Figura 42.

Figura 42 – Gráficos dos efeitos dos fatores, combustível e catalisador sobre a emissão de amônia

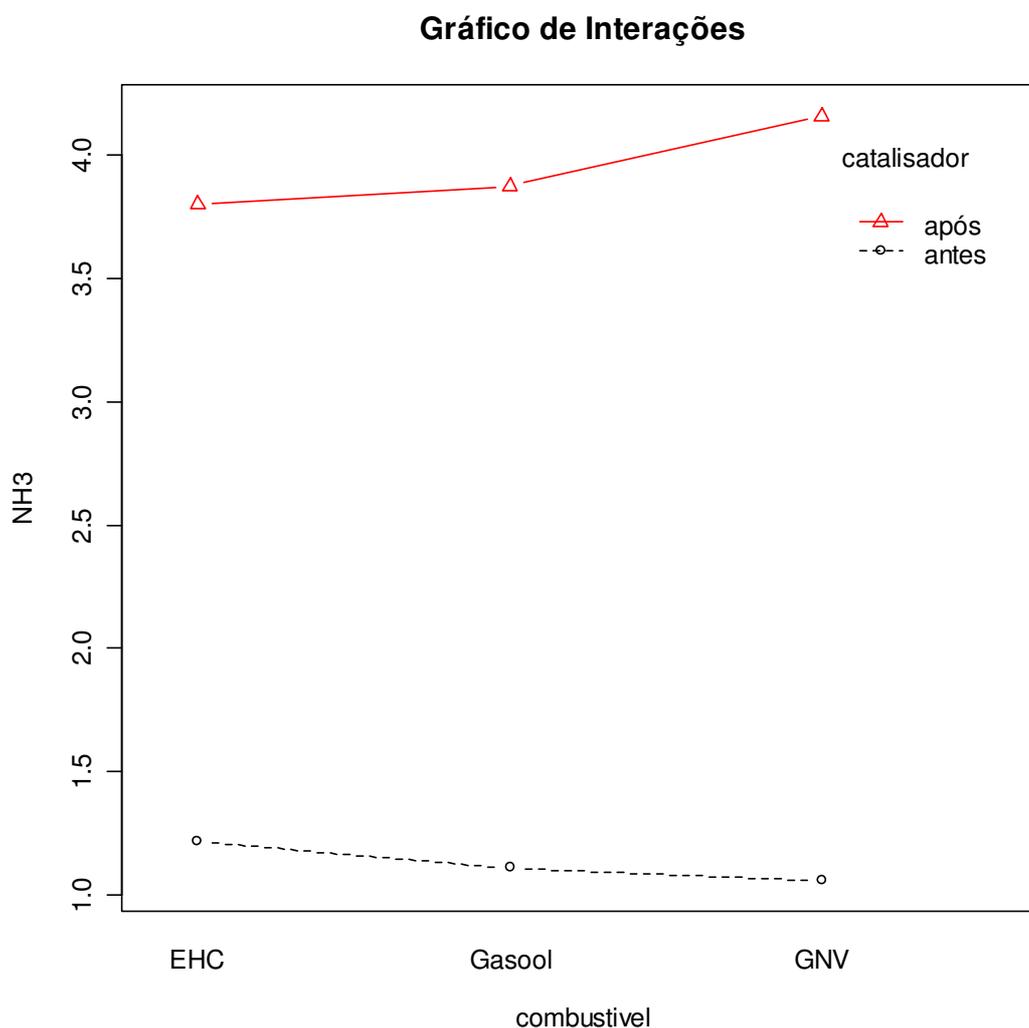


Através desse gráfico observamos que o maior efeito, ou seja, a mudança ocorrida quando se move de um a outro nível em um fator é mais pronunciada nas medições realizadas antes e após o catalisador, indicando

a atuação desse elemento na formação do composto. Já entre os combustíveis não foi observado efeito pronunciado, quando da variação dos mesmos.

Para verificar se os fatores apresentam efeito conjunto ou se são independentes, foi gerado o gráfico de interação mostrado na Figura 43.

Figura 43 – Gráfico de interação entre os fatores combustível e catalisador.



Pode-se verificar que não há interação entre os fatores e seus respectivos níveis, ou seja, existe independência entre eles. Assim, independente do combustível utilizado, a emissão de amônia foi sempre maior nas medições efetuadas após o catalisador.

Como não foram realizadas medições antes do catalisador nos ensaios com os dois teores de enxofre no gasool, a comparação entre os resultados pode ser feita simplesmente através de uma comparação entre as médias obtidas nos ensaios com os dois combustíveis, usando a estatística t-Student em um nível de confiança de 95%. As médias e os respectivos desvios padrão dos ensaios foram os mostrados na Tabela 22.

Tabela 22- Valores médios da emissão de amônia em mg/km, nos ensaios com o combustível gasool com dois diferentes teores de enxofre

Combustível	Emissão média (mg/km)	Desvio padrão (mg/km)
gasool A22 S350	3,88	0,06
gasool A22 S50	3,26	0,51

Embora a média dos ensaios efetuados com o teor de enxofre mais elevado tenha sido superior à média dos ensaios conduzidos com a gasolina de menor teor de enxofre, a análise mostrou que o valor t observado (1,62) foi menor que o valor de t tabelado (2,35) indicando, portanto não haver diferença significativa na emissão de amônia quando da mudança entre os dois combustíveis.

5.3.2 Efeito da emissão de amônia devido aos diferentes ciclos de condução

Os valores de emissão de amônia agrupados de acordo com os fatores investigados (ciclo de condução e tipo de combustível) expressos em mg/km são mostrados na Tabela 23. Para essa análise foram incluídos os ensaios da análise anterior, obtidos com a medição efetuada após o catalisador, e que foram obtidos no ciclo de condução prescrito pela Norma ABNT NBR 6601 (ABNT, 2012), designado aqui pela sigla utilizada pela US-EPA, FTP-75.

Tabela 23 – Valores obtidos de amônia, em mg/km, ordenados conforme os fatores ciclo de condução e combustível

Ensaio	Ciclo	Combustível	NH₃ (mg/km)
081-14	estrada	GNV	3,97
082-14	estrada	Gasool	1,90
083.1-14	NYCC	Gasool	10,44
083.2-14	NYCC	Gasool	8,58
084.1-14	NYCC	GNV	14,66
084.2-14	NYCC	GNV	19,93
091.1-14	NYCC	EHC	10,73
091.2-14	NYCC	EHC	12,20
087.1-14	US-06	Gasool	14,19
087.2-14	US-06	Gasool	17,44
088.1-14	US-06	GNV	22,99
088.2-14	US-06	GNV	26,82
092.1-14	US-06	EHC	5,78
092.2-14	US-06	EHC	5,15
051-14	FTP-75	GNV	4,80
053-14	FTP-75	EHC	4,98
056-14	FTP-75	Gasool	3,92
052-14	FTP-75	GNV	3,51
054-14	FTP-75	EHC	1,98
057-14	FTP-75	Gasool	3,83
081-14	FTP-75	GNV	4,17
089-14	FTP-75	EHC	4,45

Na análise do experimento usando a Tabela da ANOVA é possível quantificar a parcela da variabilidade total que é devida a cada fator. A Tabela 24 foi gerada a partir dos dados acima.

Tabela 24 – Tabela ANOVA para os valores de amônia obtidos variando os ciclos de condução e os combustíveis

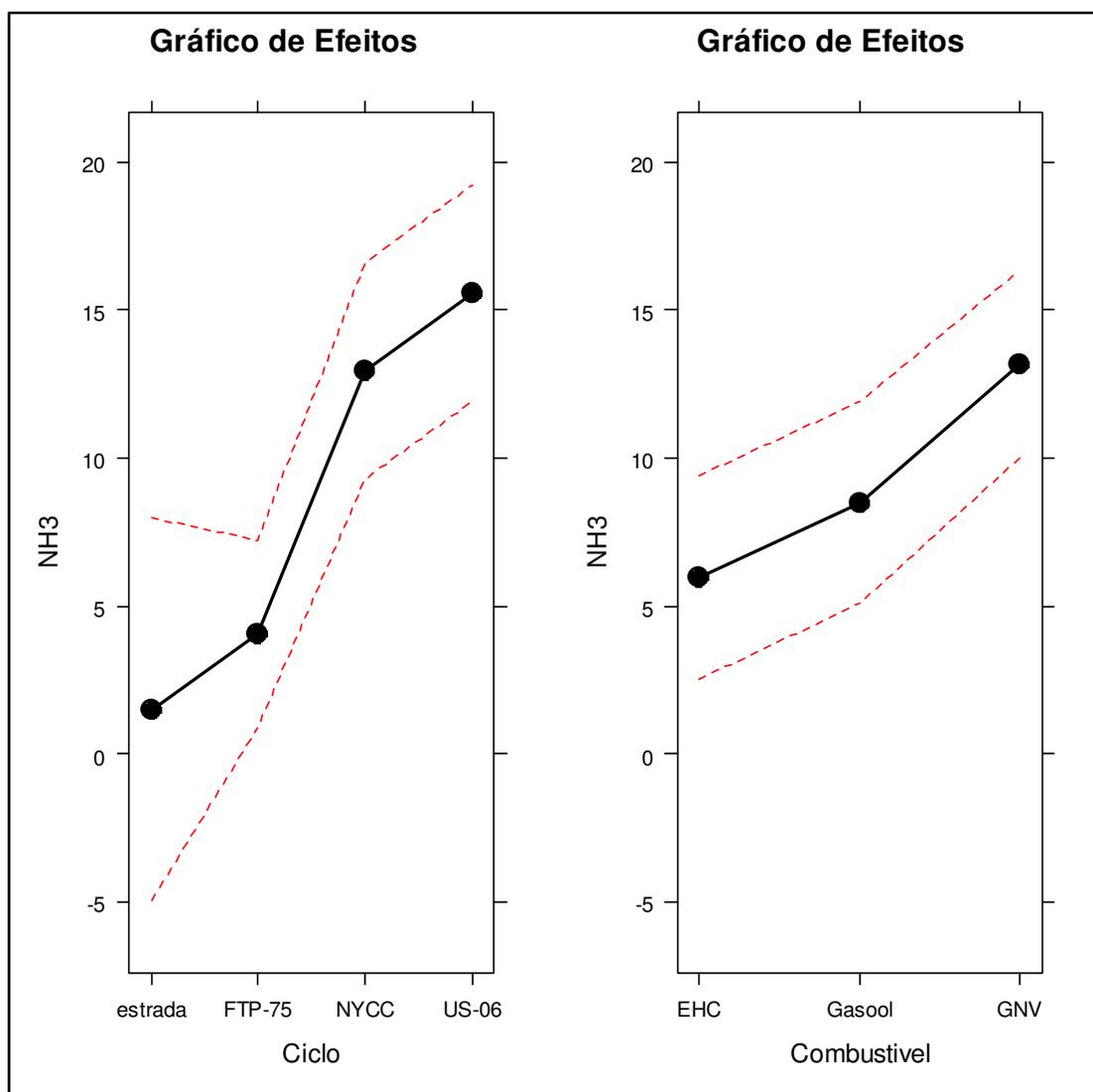
Tabela da Anova					
Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Ciclo	3	604,27	201,42	11,30	0,00032
Combustível	2	196,66	98,33	5,52	0,015
Residuals	16	285,23	17,83		

Para o fator combustível o valor da estatística F tabelada, para um nível de confiança de 95%, é de 3,74 e para o fator ciclo de condução é de 3,41.

Como a estatística F observada para ambos os fatores, $F_{obs.} > F_{tabelado}$, pode-se concluir que há efeito significativo desses fatores sobre o resultado da emissão de amônia.

Esse comportamento pode ser observado também através da geração de gráficos de efeitos conforme mostrado na Figura 44.

Figura 44 – Gráficos dos efeitos dos fatores, combustível e ciclo de condução sobre a emissão de amônia

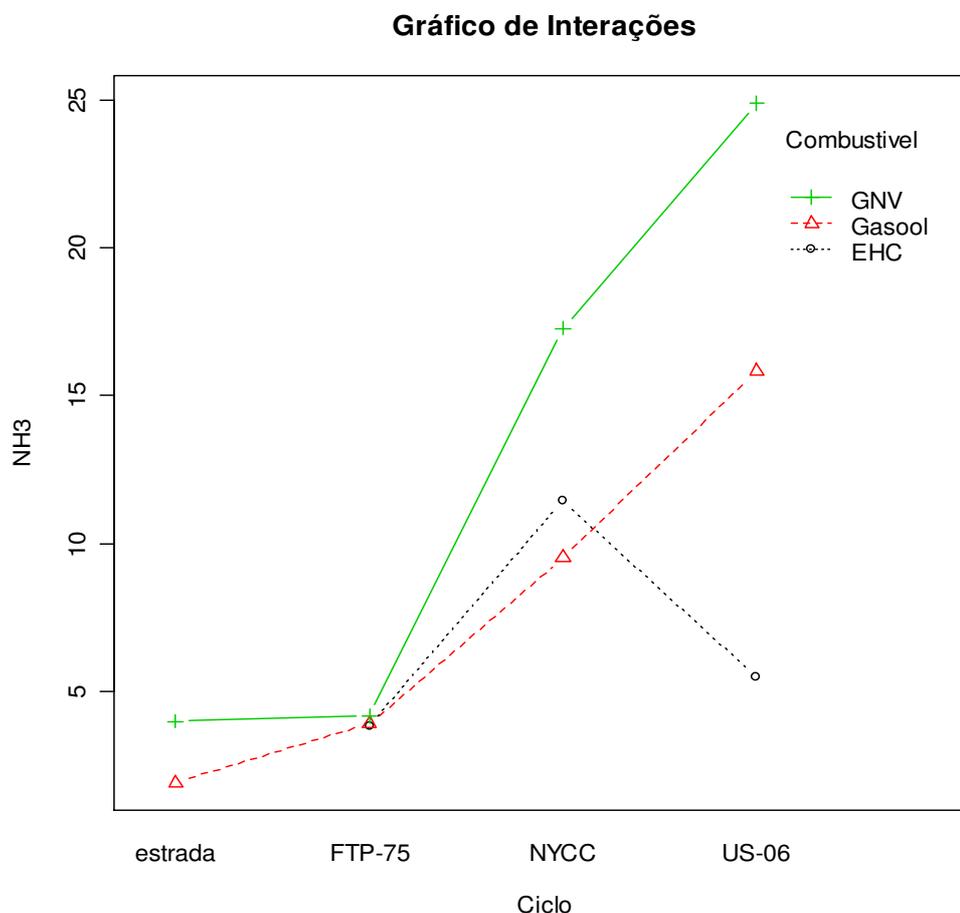


Através desse gráfico observamos que o maior efeito, ou seja, a mudança ocorrida quando se move de um a outro nível em um fator é mais pronunciada nas medições realizadas alterando-se os ciclos de condução. Nota-se que não houve grande variação entre os resultados do ciclo padrão de condução urbana – FTP-75 e o ciclo estrada, mas que há uma variação considerável quando os ensaios foram efetuados utilizando os ciclos NYCC e US-06. Já entre os combustíveis pode ser observado efeito menos

pronunciado, mas considerável, sendo o maior efeito detectado quando da utilização do GNV como combustível.

Para verificar se os fatores apresentam efeito conjunto ou se são independentes, foi gerado o gráfico de interação mostrado na Figura 45.

Figura 45 – Gráfico de interação entre os fatores combustível e ciclo de condução



Pode-se verificar que há interação entre o fator combustível e os ciclos de condução, ou seja, existe uma dependência entre eles, quando se considera o combustível EHC, já que diferentemente dos demais combustíveis, a emissão de amônia quando utilizado o ciclo NYCC mostrou-se superior à emissão quando o ciclo utilizado foi o US-06. Já, entre os combustíveis GNV e gasool houve independência entre os fatores.

6 CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento deste estudo foi possível elaborar um procedimento operacional para a determinação da concentração do gás amônia presente no gás de escapamento bruto de veículo leve, em condução efetuada em dinamômetro de chassis, utilizando-se de equipamento FTIR. Para o veículo ensaiado foram efetuados ao todo 32 ensaios e em todos eles foi possível a quantificação de amônia. Em virtude de a amônia ser um composto de alta reatividade, apesar dos cuidados tomados, a própria metodologia utilizada pode propiciar que nas medições feitas se tenha subestimado a quantificação desse poluente. Apesar de a amostragem ter sido feita no gás bruto e não diluído, o mesmo foi armazenado em sacos de amostra e seu conteúdo foi analisado somente ao final do ensaio (ou de cada fase do ensaio no caso do ensaio conforme Norma ABNT NBR 6601), conforme descrito no procedimento detalhado no Anexo II. Essa possível perda de amostra pode ser diminuída seguindo-se o procedimento prescrito em CARB (2009) que amostra o gás e o envia direta e imediatamente à célula de gás do FTIR, determinando um espectro da amostra a cada segundo. As limitações do equipamento utilizado neste estudo, entretanto impediram que as análises fossem feitas dessa forma. Assim, os resultados obtidos neste trabalho não devem ser utilizados como fatores de emissão de amônia para efeito de quantificação da emissão total do composto por uma frota de veículos, por exemplo. Isso aliado ao fato de que os resultados obtidos referem-se a um único veículo ensaiado, não podendo ser extrapolados para outros veículos. Dessa forma, os resultados obtidos devem ser entendidos como explicativos apenas das diferenças na emissão de amônia devidas às variáveis envolvidas.

6.1 ATENDIMENTO AOS OBJETIVOS PROPOSTOS

Através da análise dos dados obtidos e levando em conta as limitações impostas, podem ser elaboradas algumas respostas aos objetivos propostos neste estudo.

A emissão após o catalisador foi consistentemente maior do que a emissão antes desse dispositivo de controle. Os resultados parecem confirmar as afirmações encontradas na literatura que dão conta da indução na formação desse composto no interior do catalisador automotivo. A emissão de amônia após o catalisador mostrou-se da ordem de três a quatro vezes superior à emissão antes do catalisador, lembrando que essa comparação só foi feita nos ensaios realizados conforme a Norma ABNT NBR 6601 (ABNT, 2012).

Embora tenha havido diferença entre as médias, quando se compara as emissões obtidas com os diferentes combustíveis, a análise estatística efetuada mostrou que essas diferenças não são significativas, no nível de confiança adotado.

Também não foi detectada diferença significativa entre os ensaios realizados com o combustível gasool, nos dois teores de enxofre considerados (50 e 350 ppm), embora possam ser encontrados trabalhos que afirmem que o maior teor de enxofre em geral leva a uma emissão menor de amônia. Deve ser levado em conta que o enxofre presente no combustível tem um efeito deletério sobre o catalisador, contaminando-o de forma a fazer com que perca a sua eficiência. Esse efeito, no entanto, é sentido em longo prazo, durante a vida útil do catalisador. É provável que um efeito desse tipo não possa ser detectado em ensaios efetuados imediatamente após a troca de um combustível pelo outro, o que foi exatamente o caso deste estudo.

Pode-se observar que a maior emissão de amônia, independente do ciclo de condução foi sempre quando o veículo utilizou GNV como combustível.

Os valores das emissões obtidas quando se ensaiou o veículo utilizando o ciclo de condução congestionamento (NYCC) foram de três a quatro vezes superiores às emissões obtidas usando o ciclo urbano de condução conforme Norma ABNT NBR 6601 (FTP-75) (ABNT, 2012). Quando se utilizou o ciclo de condução agressivo (US-06) as emissões foram cerca de 50% a 60% maiores do que na utilização do ciclo congestionamento para os combustíveis GNV e gasool. Nesse caso, o comportamento dissonante ficou por conta das emissões detectadas quando se utilizou o combustível EHC. O valor mostrou-se inferior ao obtido na utilização do ciclo NYCC e apenas pouco superior ao obtido com o ciclo FTP-75.

Partindo da suposição da formação de amônia induzida pela presença do catalisador, podemos concluir que, via de regra, é provável que quando da condução do ciclo congestionamento, que reproduz a típica solicitação de acelerações repentinas (trânsito “anda e para”), e do ciclo agressivo, que é caracterizado por bruscas acelerações e velocidades extremas, estejam presentes condições facilitadoras da formação de amônia. Essas condições são a presença em maior concentração dos poluentes precursores de amônia, aliada ao fato de que o catalisador deve permanecer um período maior, em relação ao ciclo FTP-75, em condições de alta temperatura, que tende a otimizar o seu funcionamento.

Também foi possível determinar, para todos os ensaios, a emissão dos demais compostos de nitrogênio (NO_x e N₂O), além dos demais poluentes regulamentados. Das análises conduzidas para relacionar esses poluentes podemos tecer algumas conclusões e suposições:

a) Foi observada baixa correlação entre a emissão de NH₃ e CO, que é indicado como sendo um precursor de amônia. No entanto, observou-se que as maiores emissões de amônia estiveram associadas também com emissões elevadas de CO, tanto nos ensaios efetuados com o ciclo de condução agressivo quanto com o ensaio realizado com o veículo desregulado, que foi aquele que apresentou a maior das emissões de CO. Embora seja um indicativo, a utilização da emissão de CO como um preditor

da emissão de amônia, necessita de maiores estudos que realizem ensaios em amostra representativa da frota.

b) Para a relação entre a emissão de NH_3 e NO_x também não foi observada uma boa correlação. É sabido que a formação de NO_x deve-se às condições de alta temperatura e pressão no interior das câmaras de combustão do motor e o seu abatimento é feito através da atuação do catalisador. As condições extremas do ciclo US-06, no entanto parece ter sido de tal monta que a emissão sobrepujou a capacidade de atuação do catalisador, mesmo sendo operado em condições otimizadas que levaram a uma maior emissão de amônia.

c) A melhor relação obtida foi entre a emissão de N_2O e NO_x . Os maiores valores de emissão de N_2O foram obtidos nos ensaios que utilizaram como combustível o GNV e que apresentaram também as maiores emissões de NO_x . As emissões de N_2O quando utilizado o combustível GNV foram de quatro a cinco vezes superiores às emissões com os combustíveis EHC e gasool, quando os ensaios foram feitos com o ciclo de condução FTP-75. Nos ensaios com os ciclos agressivo e congestionamento, essas emissões foram da ordem de 10 vezes maiores. Embora também se admita que a formação de N_2O , da mesma forma que a amônia, é induzida pela presença do catalisador, esse comportamento só foi detectado nos ensaios em que se utilizou o GNV. Nesse caso, a emissão após o catalisador é cerca do dobro da emissão antes do catalisador.

d) Este estudo não encontrou correlação entre as emissões de NH_3 e CO_2 . A grande emissão de amônia que pode ser associada à condução do veículo no ciclo agressivo, nessa comparação foi pareada com os valores de CO_2 , para todos os combustíveis, menores que os valores desse mesmo composto, obtidos no ciclo de condução urbano. A maior emissão de CO_2 foi observada nos ensaios feitos com a utilização do ciclo congestionamento, que simula uma condição que favorece o alto consumo de combustível. Esses comportamentos díspares levaram a uma dispersão grande dos valores associados e a uma correlação desprezível.

6.2 COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS

Embora, como foi dito, os valores de emissão de amônia determinados neste estudo não devam ser utilizados como fatores típicos de emissão, podemos grosso modo, compará-los ao menos de forma relativa com outros estudos em que foram feitas medições da emissão de amônia de origem veicular. Na Tabela 25 são mostrados alguns desses estudos com a indicação dos métodos de medição.

Tabela 25 - Médias dos resultados de emissão de NH₃ pelo escapamento de veículos leves, de diversos trabalhos

Trabalho	Número amostras	Método medição	Método análise	NH₃(mg/km)⁽³⁾
Fraser and Cass, 1998	Frota circulante	Em túnel	Colorimétrico	61
Kean et al., 2000	Frota circulante	Em túnel	Cromatografia iônica	49
Durbin et al., 2002	39	Dinamômetro (ciclo FTP-75)	FTIR	33,5
Karlsson, 2004	5	Dinamômetro (ciclo NEDC)	Espectrômetro de massa	17,3
Huai et al., 2005	n.d.	Modelagem	Vários	9,4 (SULEV) ⁽²⁾ 13,5 (ULEV) 21,7 (LEV)
Reyes et al., 2006	1 (híbrido)	Dinamômetro (2 ciclos)	FTIR	1,5 (ciclo FTP-75) 9,2 (5)
Burgard et al., 2006	Frota circulante	Tráfego	Sensoriamento remoto	37 (1)
Kean et al., 2009	Frota circulante	Em túnel	Cromatografia iônica	30 (4)
Livingston, Rieger e Winer, 2009	41	Dinamômetro (vários ciclos)	FTIR	46
Bishop et al., 2010	Frota circulante	Tráfego	Sensoriamento remoto	37 (1)
Bielaczyc et al., 2012	3	Dinamômetro (ciclo NEDC)	IR	16,9 (gasolina) 6,2 e 6,2 (gasolina e GLP) 3,7 e 1,6 (gasolina e GNV)
Daemme et al., 2014	3	Dinamômetro (ciclo FTP-75)	FTIR	5,2 (gasool) 3,7 (diesel)
Este estudo	1	Dinamômetro (vários ciclos)	FTIR	9,0 (gasool, EHC e GNV)

Notas:

- (1) O resultado original de 0,49 g/kg foi transformado em g/km supondo uma autonomia de 10km/L e uma densidade de 0,75kg/L de gasolina.
- (2) Designações da legislação de controle do estado da Califórnia – EUA: SULEV – superultralowemissionvehicles; ULEV - ultra lowemissionvehicles; LEV – lowemissionvehicles.
- (3) A menos onde indicado, o combustível é a gasolina, ou, no caso de estudos em tráfego, indefinidos.
- (4) O resultado original de 0,40 g/kg foi transformado em g/km supondo uma autonomia de 10km/Le uma densidade de 0,75kg/L de gasolina.
- (5) Utilizados 5 ciclos específicos para simular trânsito urbano em 5 regiões da cidade do México.

- Assim como este estudo, outros trabalhos indicaram que a formação de amônia está associada à presença do catalisador automotivo. Penteado, Daemme e Melo (2012) efetuaram medições de amônia em quatro motocicletas, encontrando emissões muito superiores nas medições feitas após o catalisador. Daemme et al. (2013), também encontraram um aumento substancial na emissão de amônia após o catalisador, em ensaio em uma motocicleta a gasolina. Livingston, Rieger e Winer (2009) e Bielaczyc et al. (2012) também sugerem esse fenômeno.

- Mejia-Centeno et al. (2007), relata que em geral a remoção do enxofre da gasolina, aumenta a formação de NH_3 , afirmação também encontrada em Durbin et al. (2004) e em Daemme et al. (2014), que realizaram estudo para tentar encontrar correlação entre o teor de enxofre nos combustíveis e a emissão de amônia. Embora tenham observado certa tendência de aumento na emissão de amônia quando se diminuiu o teor de enxofre na gasolina, indicam a necessidade de novos estudos devido ao pequeno número de veículos ensaiados, visto que em ensaio realizado em um veículo diesel o comportamento foi inverso. Este estudo não encontrou diferença significativa na emissão de amônia em ensaios com gasolina contendo dois diferentes teores de enxofre.

- Livingston (2008), Durbin et al. (2002), Heeb et al. (2006), Huai et al. (2003), são autores que relatam em seus estudos uma associação entre a relação ar/combustível com a emissão de amônia. Uma relação ar/combustível baixa representa uma combustão de uma mistura rica, o que geralmente também leva a uma maior emissão de CO. Como em geral os veículos tendem a enriquecer a mistura durante as acelerações, uma correlação entre acelerações, emissão de CO e emissão de amônia é esperada. Até certo ponto este estudo mostrou essa tendência.

- Heeb et al. (2006), Huai et al. (2003), Huai et al. (2005) procuraram relacionar a emissão de amônia com as variações de velocidade e aceleração, encontrando evidências de que condições de altas velocidades e acelerações estavam associadas com uma maior emissão de amônia

pelos veículos. Livingston (2008) também relacionou a emissão de amônia com a grandeza conhecida como potência específica do veículo (vehicle specific power - VSP) que é definida como o produto da velocidade em m/s pela aceleração em m/s^2 , calculada a cada segundo do ciclo de condução e expressa na unidade m^2/s^3 . Concluiu que altas velocidades e altas acelerações definiam uma maior emissão de amônia e em contraste, altas velocidades e altas desacelerações levavam a uma emissão menor de amônia. Neste estudo encontramos, em geral, maior emissão de amônia tanto no ciclo agressivo que contém altas acelerações, quanto no ciclo congestionamento, que apresenta acelerações bruscas e freqüentes.

Huai et al. (2005), em ensaios em oito veículos a gasolina utilizando os ciclos de condução FTP-75, NYCC e US-06, encontraram valores médios de, respectivamente, 6,6, 13,3 e 36,3 mg/km de emissão de amônia, embora com uma alta dispersão de valores. Este estudo encontrou respectivamente 3,7, 12,8 e 15,4 mg/km.

6.3 IMPLICAÇÕES DOS RESULTADOS

Aparentemente a emissão de amônia por veículos leves deve-se em grande parte à existência de equipamentos de controle das emissões de poluentes regulamentados, notadamente o catalisador automotivo. Este estudo também sugere que sob as mesmas condições de uso, não deve haver diferença significativa na emissão desse composto quando se varia os combustíveis utilizados nos veículos de ignição por centelha. Adicionalmente os resultados obtidos apontam as condições de tráfego como um fator importante na alteração da emissão de amônia, especificamente as condições que requeiram acelerações agressivas ou situações de tráfego congestionado. Foi apontado também que as condições de regulagem e manutenção veicular podem interferir sobremaneira nas emissões do composto em estudo, em adição à preocupação usual do aumento das emissões dos poluentes regulamentados. Em ambiente urbano, no qual é

provável que as fontes tradicionais de emissão de amônia, como as atividades agrícolas, não sejam significativas, a emissão veicular tende a ser importante. Embora a estimativa elaborada neste estudo indique que em princípio essa emissão veicular pode ser importante na formação de material particulado fino, cálculos mais elaborados, assim como medições desse composto em atmosfera urbana são necessários para que se melhore o conhecimento do tema, propiciando informação e ferramentas adequadas para estabelecimento de políticas públicas e ações necessárias.

6.4 RECOMENDAÇÕES

Para que os objetivos propostos neste estudo pudessem ser atingidos da melhor forma, a decisão de se efetuar os ensaios em um único veículo mostrou-se adequada. No entanto, isso fez com que o estudo ficasse limitado no que diz respeito a se obter fatores de emissão de amônia que possam representar os veículos em uso no país. Recomenda-se que ensaios adicionais sejam realizados, preferencialmente em uma amostra da frota que seja representativa da frota circulante. Esses dados poderiam então ser utilizados para uma melhor compreensão da importância da emissão veicular de amônia em grandes áreas urbanas. Ficou evidenciado por este estudo, assim como por diversos outros trabalhos a dependência da ação do catalisador automotivo na formação de amônia. Seria preciso uma investigação mais aprofundada que considerasse também a deterioração desse equipamento, ao longo de sua vida útil. Faz-se necessária também a investigação de alternativas ou avanços tecnológicos para combater esse tipo de emissão. Daemme et al. (2013) observaram uma redução dessa emissão através da utilização de um catalisador SCR a jusante da posição do catalisador original, em um ensaio com uma motocicleta. Outras possibilidades podem ocorrer no desenvolvimento tecnológico dos próprios catalisadores originais dos veículos.

Tendo como base essa melhor investigação e os dados gerados, recomenda-se que se procure determinar relações e/ou desenvolver

modelos para previsão da emissão de amônia, baseado tanto nos poluentes regulamentados, principalmente na emissão de CO, quanto nas simulações de condições específicas de tráfego. Esses modelos podem servir para ajustar os fatores de emissão levantados em laboratórios para que se adequem mais apropriadamente ao comportamento do trânsito em uma determinada região.

Por fim recomenda-se que se invista no monitoramento ambiental da amônia em grandes centros urbanos, bem como na análise e modelagem da formação de poluentes secundários. Isso serviria para que se pondere adequadamente a participação da frota de veículos na emissão de amônia, bem como, na identificação de eventuais outras fontes de emissão desse composto nessas regiões. Tendo em vista os níveis de concentração atmosférica de amônia, é provável que o principal problema ambiental não seja devido a exposição a esse poluente, mas sim o papel que ele possa exercer na formação de material particulado fino secundário. Uma estimativa mais precisa da contribuição da emissão de amônia na formação de material particulado fino é importante para uma análise mais profunda do real impacto dessa parcela no efeito direto da saúde pública da população desses centros. Esse tipo de informação é crucial no direcionamento da aplicação de recursos públicos, sempre limitados e disputados, em eventuais ações de controle.

7 REFERÊNCIAS

ABRANTES, R. **Influência de combustíveis, aditivos e lubrificantes na emissão de dioxinas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em veículos do ciclo Otto**. 2007. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ABNT. **NBR 7024**: veículos rodoviários automotores leves - Medição do consumo de combustível – Método de ensaio. 3.ed. Rio de Janeiro, 2010. 13p.

ABNT. **NBR 6601**: veículos rodoviários automotores leves - determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. 3.ed. Rio de Janeiro, 2012. 49 p.

ABNT; ISO; IEC. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.

ACKER, K. et al. Concentrations of nitrous acid, nitric acid, nitrite and nitrate in the gas and aerosol phase at a site in the emission zone during ESCOMPTE 2001 experiment. **Atmospheric Research**, v. 74, p. 507– 524, 2005.

AMANN, Markus et al. **Baseline scenarios for the Clean Air for Europe (CAFE) Programme**: final report. Laxenburg, Austria: IIASA, 2005. (CAFE scenario analysis report, 1). Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/cafe_scenario_report_1.pdf>. Acesso em: 3 set. 2014.

ANDRADE, M.F. et al. Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality and Atmospheric Health**, v. 5, n. 1, p. 79-88, mar. 2012. DOI: 10.1007/s11869-010-0104-5. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3286514/>>. Acesso em: nov. 2014.

ANEJA, V. P. et al. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**, Oxford, GB, v. 35, n. 11, p. 1903-1911, 2001.

ANP. **Portaria ANP 309, de 27.12.2001**. 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. Com alterações posteriores. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20-

%202001.xml?f=templates\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu>. Acesso em: 30 nov. 2014.

ANP. Resolução nº 6, de 24 de fevereiro de 2005. [Estabelece as especificações da gasolina de referência para ensaios de emissão e consumo]. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 142, n. 38, 25 fev. 2005. Seção 1, p. 73-74. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=25/02/2005&jornal=1&pagina=73&totalArquivos=160>>. Acesso em: nov. 2014.

ANP. Resolução nº 16, de 17 de junho de 2008. [Estabelece a especificação do gás natural, nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional]. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 145, n. 115, 18 jun. 2008. Seção 1, p. 69-70. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=18/06/2008&jornal=1&pagina=69&totalArquivos=120>>. Acesso em: nov. 2014.

ANP. Resolução nº 21, de 2 de julho de 2009. [Estabelece as especificações da gasolina de referência para ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para homologação de veículos automotores, ciclo Otto, destinadas exclusivamente ao cumprimento da fase L-6 do PROCONVE]. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 146, n. 125, 3 jul. 2009. Seção 1, p. 77. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=77&data=03/07/2009>>. Acesso em: nov. 2014.

ANP. Resolução nº 29, de 22 de setembro de 2009. [Estabelece as especificações do gás combustível veicular de referência para ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para testes de homologação, certificação e desenvolvimento de veículos automotores leves e pesados]. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 146, n. 182, 23 set. 2009a. Seção 1, p. 668-669. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=668&data=23/09/2009>>. Acesso em: nov. 2014.

ANP. Resolução nº 23, de 6 de julho de 2010. [Estabelece as especificações do álcool etílico combustível ou etanol combustível, de referência, para ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para homologação de veículos automotores]. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 147, n. 128, 7 jul. 2010. Seção 1, p. 62-63. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=07/07/2010&jornal=1&pagina=62&totalArquivos=136>>. Acesso em: nov. 2014.

ANP. Resolução nº 40, de 25 de outubro de 2013. [Tem por objetivo regular as especificações das gasolinas de uso automotivo]. **Diário Oficial da**

União: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 150, n. 209, 28 out. 2013. Seção 1, p. 83-85. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=83&data=28/10/2013>>. Acesso em: nov. 2014.

ANP. Resolução nº 40, de 25 de outubro de 2013. [Republicação da Resolução nº 40, que tem por objetivo regular as especificações das gasolinas de uso automotivo, por ter saído com incorreção no original]. **Diário Oficial da União:** República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 150, n. 211, 30 out. 2013a. Seção 1, p. 55-56. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=30/10/2013&jornal=1&pagina=55&totalArquivos=176>>. Acesso em: nov. 2014.

ANSARI, A. S.; PANDIS, S.N. Response of inorganic PM to precursor concentrations. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 18, p. 2706-2714, aug. 1998.

BAEK, B.H., ANEJA, V.P. Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases and fine particles in eastern North Carolina. **Journal of Air and Waste Management Association**, v. 54, n. 5, p. 623-633, may 2004.

BARROS NETO, B. et al. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3.ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2007. 480 p.

BEHERA, S.N., SHARMA, M. Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of PM_{2,5}: an environmental chamber study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 4, p. 1187-1197, may 2012.

BIELACZYC, P. **A comparison of ammonia emission factors from light-duty vehicles operating on gasoline, liquefied petroleum gas (LPG) and compressed natural gas (CNG)**. Detroit, EUA, 2012. (SAE International Paper 2012-01-1095). DOI: 10.4271/2012-01-1095.

BOBRUTZKI, K. et al. Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 3, p. 91–112, 2010. Disponível em: <<http://www.atmos-meas-tech.net/3/91/2010/amt-3-91-2010.pdf>>. Acesso em: nov. 2014.

BORSARI, V. **Caracterização das emissões de gases de efeito estufa por veículos automotores leves no Estado de São Paulo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-21092009-115044/pt-br.php>>. Acesso em: nov. 2014.

BOUWMAN, A.F. et al. A global high-resolution emission inventory for ammonia. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, US, v. 11, n. 4, p. 561-587, dec. 1997. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/97GB02266/pdf>>. Acesso em: 3 set. 2014.

BRASIL. MMA. **Resolução CONAMA nº 18, de 06 de maio de 1986**. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores– PROCONVE. Com alterações posteriores. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=41>>. Acesso em: nov. 2014.

BRASIL. MMA. **Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Com alterações posteriores. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: set. 2014.

BRASIL. MMA. CONAMA. Resolução n. 403, de 11 de novembro de 2008. Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores– PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 145, n. 220, 12 nov. 2008. Seção 1, p. 92-93. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=12/11/2008&jornal=1&pagina=92&totalArquivos=120>>. Acesso em: set. 2014.

BRASIL. Casa Civil da Presidência da República. Decreto 7819 de 3 de outubro de 2012. Dispõe sobre o Programa de incentivo à inovação tecnológica e adensamento da cadeia produtiva de veículos automotores – INOVAR-AUTO. Brasília, DF, 2012.

BURGARD, D.A.; BISHOP, G.A.; STEDMAN, D.H. Remote sensing of ammonia and sulfur dioxide from on-road light duty vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 22, p. 7018-7022, oct. 2006.

CARB. **Procedure for determination of nitrous oxide in automotive exhaust by fourier transform infrared spectroscopy**. California, 2004.

CARB. **Procedure for the determination of ammonia in automotive exhaust by fourier transform infrared spectroscopy**. California, 2009. (Standard Operating Procedure, MLD 147).

CARDOSO, A.A.; FRANCO, A. Algumas reações do enxofre de importância

ambiental. **Química Nova da Escola**, n. 15, p. 39-41, maio 2002. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc15/v15a08.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2014.

CARSLAW, D.; RHYS-TYLER, G. **Remote sensing of NO2 exhaust emissions from road vehicles**: a report to the city of London Corporation and London Borough of Ealing. Version 16th. London: King's College London: Newcastle University, 2013. Disponível em: <http://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/cat05/1307161149_130715_DefraRemoteSensingReport_Final.pdf>. Acesso em: 24 jun. 2014.

CET. **Pesquisa de monitoração da fluidez**: desempenho do sistema viário principal – volume e velocidade 2012. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.cetsp.com.br/media/228058/2012%20%20volumes%20e%20velocidades.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2014.

CET. **Rodízio municipal**: como funciona. São Paulo, [2014]. Disponível em: <<http://www.cetsp.com.br/consultas/rodizio-municipal/como-funciona.aspx>>. Acesso em: set. 2014.

CETESB. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2001**. São Paulo, 2002. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 31 mar. 2014.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2010**. São Paulo, 2011a. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: set. 2014.

CETESB. **Emissão veicular**: Laboratório de Emissão Veicular. São Paulo, [2011b]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Emissao-Veicular/12-Laboratorio-de-Emissao-Veicular>>. Acesso em: 29 dez. 2011.

CETESB. **PCPV**: Plano de controle de poluição veicular do estado de São Paulo 2011-2013. São Paulo, 2011c. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/documentos/Plano_de_Controlde_Poluicao_Veicular_do_Estado_de_Sao_Paulo_2011-2013.pdf>. Acesso em: nov. 2014.

CETESB. **Emissões veiculares no estado de São Paulo 2012**. São Paulo, 2013. 110 p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissao-veicular/48-relatorios-e-publicacoes>>. Acesso em: set. 2014.

CETESB. **QUALAR**: qualidade do ar - sistema de informações. São Paulo,

2014. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/32-qualar>>. Acesso em: 18 mar. 2014.

CHIWA, M. et al. Atmospheric concentrations of nitric acid, sulfur dioxide, particulate nitrate and particulate sulfate, and estimation of their dry deposition on the urban- and mountain-facing sides of Mt. Gokurakuji, western Japan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 140, n. 1-3, p. 349-360, may 2008.

CNRS. The first global map of ammonia emissions measured from space. **Press Releases**, Paris, 21 June 2009. Disponível em: <<http://www2.cnrs.fr/en/1467.htm>>. Acesso em: set. 2014.

COLORADO STATE UNIVERSITY. **Ammonia best management practices (BMP) for livestock operations**: impacts of ammonia. Colorado, 2008. Disponível em: <<http://ammoniabmp.colostate.edu/link%20pages/impacts%20of%20ammonia.html#smog>>. Acesso em: set. 2014.

CONTROLAR. **Relatório anual 2012**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.controlar.com.br/pdf/RelatorioAnualControlar2012.pdf>>. Acesso em: 5 mar. 2013.

DAEMME, L.C. et al. **An Investigation on aldehyde and ammonia emissions from a 4-stroke gasoline-fueled motorcycle**: ammonia emission reduction by using a SCR catalyst. Warrendale, PA: SAE International, 2013. (SAE Technical Papers, 2013-36-0181).

DAEMME, L.C. et al. Estudo preliminar sobre a influência do teor de enxofre do combustível na emissão de amônia em motocicletas e veículos leves dos ciclos Otto e Diesel. In: SIMEA – SIMPÓSIO INTERNACIONAL E ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 21., 2013, São Paulo. **Blucher Engineering Proceedings** ... São Paulo: Blucher, v. 1, n. 1, p. 627-636, fev. 2014. DOI: 10.5151/engpro-simea-PAP88. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/8916>>. Acesso em: set. 2014.

DIESELNET. **Emission test cycles**: Worldwide engine and vehicle test cycles. [S.L.], c2014. Disponível em: <<https://www.dieselnet.com/standards/cycles>>. Acesso em: 17 jun. 2014.

DONDERO, Luz; GOLDEMBERG, José. Environmental implications of converting light gas vehicles: the Brazilian experience. **Energy Policy**, Surrey, GB, v. 33, n. 13, p.1703-1708, sept. 2005.

DURBIN, T. D. et al. Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using standard chassis dynamometer test cycles. **Atmospheric**

Environment, v. 36, n. 9, p. 1475-1482, mar. 2002.

DURBIN, T. D. et al. **The effect of fuel sulfur on NH₃ and other emissions from 2000-2001 model year vehicles**: final report. Alpharetta, GA: CRC; [Brussels]: CONCAWE, 2003. 117 p. (CRC Project E-60). Disponível em: <http://www.arb.ca.gov/fuels/gasoline/carfg3/crc_e60_rpt.pdf>. Acesso em: set. 2014.

DURBIN, T. D. et al. The effect of fuel sulfur on ammonia and other emissions from 2000-2001 model year vehicles. **Atmospheric Environment**, Oxford, GB, v. 38, p. 2699-2708, 2004.

EAA: Engenharia Automotiva e Aeroespacial. São Paulo: SAE Brasil, v. 11, n. 46, abr./jun. 2011. Disponível em: <<http://www.saebrasil.org.br/revista/Revista46/Edicao46/Default.html>>. Acesso em: nov. 2014.

EMEP/EEA. **Air pollutant emission inventory guidebook 2009**: technical guidance to prepare national emissions inventory. Copenhagen, 2009. (EAA Technical Report, nº 9/2009). Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009/#>>. Acesso em: set. 2014.

ERISMAN, J.W. et al. Vertical distribution of gases and aerosols: the behavior of ammonia and related components in the lower atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 22, n. 6, p. 1153-1161, 1988.

FAIZ, A.; WEAVER, C.S.; WALSH, M.P. **Air pollution from motor vehicles**: standards and technologies for controlling emissions. Washington, D.C.: The World Bank, 1996. Disponível em: <<http://www.un.org/esa/gite/iandm/faizpaper.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2014.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n.1, jan./feb. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000100022>. Acesso em: 21 nov. 2011.

FERREIRA, S.L.C. et al. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, NL, v. 1158, n. 1-2, p. 2-14, 2007. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.03.051.

FIGUEIREDO, Silvio de Andrade. **Avaliação técnico-econômica das principais tendências e alternativas do transporte rodoviário nacional sob o ponto de vista energético e ambiental**. 2013. 196 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-18122013-153849/pt-br.php>>. Acesso em: set. 2014.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS Jr., J.N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**: theory, experiments and applications. San Diego: Academic Press, 2000.

FORNARO, A. et al. Determinação de amônia na atmosfera de São Paulo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., 2000, Poços de Caldas. **Resumo dos trabalhos...** Disponível em: <<http://www.sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/0148/index.html>>. Acesso em: 23 nov. 2011.

FRASER, M.P.; CASS, G.R. Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 1053-1057, 1998.

FREE MAP TOOLS. [S.L.], c2014. Disponível em: <<http://www.freemaptools.com/area-calculator.htm>>. Acesso em: set. 2014.

GALICHIO, W. **Aplicação do modelo WRF/chem para modelagem de ozônio troposférico**: estudo de caso de outubro de 2002. 2011. 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.iag.usp.br/pos/meteorologia/portugues/dissertacoestestes/aplica%C3%A7%C3%A3o-do-modelo-wrfchem-para-modelagem-de-oz%C3%B4nio-tropo>>. Acesso em: nov. 2014.

GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present and future. **Biogeochemistry**, v. 70, n. 2, p. 153-226, sept. 2004.

GALOWEY, J. et al. Human alteration of the nitrogen cycle: threats, benefits and opportunities. **UNESCO & SCOPE Policy Briefs**, Paris, n. 4, apr. 2007. 6 p. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0015/001509/150916e.pdf>>. Acesso em: set. 2014.

GANDHI, H. S.; SHELEF, M. Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts. **Applied Catalysis**, Amsterdam, NL, v.77, n. 2, p. 175-186, oct. 1991.

GONG, L. et al. Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 77, p. 893-900, oct. 2013.

GRUBBER, N.; GALLOWAY, J.N. An earth-system perspective of the global nitrogen cycle. **Nature**: International Weekly Journal of Science, v. 451, p. 293-296, 17 jan. 2008. Supplement. DOI: 10.1038/nature06592.

HARVEY, C.A. et al. **A study of the potential impact of some unregulated motor vehicle emissions**. Warrendale, PA: SAE, 1983. (SAE Technical Paper Series, nº 830987, HS 035 543). Apresentado ao Passenger Car Meeting, Michigan, 6-9 June 1983.

HEEB, N. V. et al. Three-way catalyst-induced formation of ammonia: velocity and acceleration dependent emission factors. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 31, p. 5986-5997, oct. 2006

HEI. **Formation and characterization of particles**: report of the 1996 HEI workshop, 3-4 dec. Cambridge, Massachusetts, 1997. 36 p. (HEI Communications, 5). Disponível em: <<http://pubs.healtheffects.org/getfile.php?u=842>>. Acesso em: set. 2014.

HEINTZENBERG, J. Fine particles in the global troposphere: a review. **Tellus B**, v. 41B, n. 2, p. 149-160, apr. 1989. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.1989.tb00132.x/pdf>>. Acesso em: set. 2014.

HRISTOV, A.N. Technical note: Contribution of ammonia emitted from livestock to atmospheric fine particulate matter (PM_{2,5}) in the United States. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 6, p. 3130-3136, June 2011. DOI 10.3168/jds.2010-3681.

HUAI, T. et al. Investigation of emission rates of ammonia, nitrous oxide and other exhaust compounds from alternative fuel vehicles using a chassis dynamometer. **International Journal of Automotive Technology**, v. 4, n. 1, p. 9-19, 2003. Disponível em: <<http://img.kisti.re.kr/originalView/originalView.jsp>>. Acesso em: nov. 2014.

HUAI, T. et al. Vehicle specific power approach to estimating on-road NH₃ emissions from light-duty vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 24, p. 9595-9600, dec. 2005.

IBAMA. Instrução Normativa n. 23, de 11 de julho de 2009. Dispõe sobre a especificação do Agente Redutor Líquido de NO_x Automotivo para aplicação nos veículos com motorização do ciclo diesel. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 146, n. 153, 12 ago. 2009. Seção 1, p. 109-110. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=109&data=12/08/2009>>. Acesso em: nov. 2014.

IPCC. **Climate change 2001: the scientific basis**. Geneva, 2001. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg1/pdf/WG1_TAR-FRONT.PDF>.

Acesso em: 2 mar. 2011.

IPCC. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In: _____. **Climate change 2007: the physical science basis: contribution of the working group I to...** Cambridge: Cambridge University Press, 2007. Chapter 7, p. 499-587. (IPCC Fourth Assessment Report, AR 4). Disponível em: <https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch7.html>. Acesso em: 3 set. 2014.

IPCC. **Climate Change 2013: the physical science basis: contribution of working group I to...** Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 1535 p. (IPCC Fifth Assessment Report, AR 5). Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>>. Acesso em: 3 set. 2014.

JACOB, D.J. **Introduction to atmospheric chemistry**. Princeton: Princeton University Press, 1999. Disponível em: <<http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/>>. Acesso em: 3 set. 2014.

KARLSSON, H.L. Ammonia, nitrous oxide and hydrogen cyanide emissions from five passenger vehicles. **Science of the Total Environment**, v. 334-335, p. 125-132, dec. 2004.

KEAN, A.J. et al. On road measurement of ammonia and other motor vehicle exhaust emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 17, p. 3535-3539, 2000.

KEAN, A.J. et al. Trends in on-road vehicle emissions of ammonia. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 8, p. 1565-1570, 2009.

LANDULFO, E. et al. Study of the properties of aerosols and the air quality index using a backscatter lidar system and aeronsunphotometer in the city of São Paulo, Brazil. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 60, n. 4, p. 386-392, apr. 2010.

LIM, S.S. et al. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. **Lancet**, v. 380, p. 2224–2260, 2012. [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(12\)61766-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(12)61766-8) PMID:23245609

LIVINGSTON, C.; RIEGER, P.; WINER, A. Ammonia emissions from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South coast Air Basin. **Atmospheric Environment**, Oxford, GB, v. 43, n. 21, p. 3326-3333, 2009.

LIVINGSTON, C. **Development and application of a validated method for measurements of ammonia emissions from in-use vehicles on a chassis dynamometer**. 2008. 172 p. Dissertation (Doctoral) - University of California, Los Angeles, 2008.

MAGALHÃES, D. **Determinação de compostos orgânicos em material particulado emitido em queimadas e cana de açúcar**. 2005. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais) – IPEN – Instituto de Pesquisas Nucleares, autarquia associada à USP. São Paulo, 2005.

MALHEIROS, A.L.; DIAS, N.L. Determinação prática da altura da camada-limite atmosférica para aplicação em modelos de dispersão de poluentes. In: CBMET - CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 13., 2004, Fortaleza. **Anais ...** Rio de Janeiro: SBMET, 2004. Disponível em: <<http://www.cbmec.com/cbm-files/22-c08c711bac0e2d6f64cceaaff477dc723.doc>>. Acesso em: 3 fev. 2014.

MALM, W.C. et al. A 10-year spatial and temporal trend of sulfate across the United States. **Journal of Geophysical Research**, Washington, US, v. 107, n. D22, p.4627-4646, nov. 2002. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002JD002107/pdf>>. Acesso em: set. 2014.

MARTINS, C.R., ANDRADE, J.B. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 259-272, maio 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000200015>. Acesso em: nov. 2014.

MAY, J. et al. **The application of emissions control technologies to a low-emissions engine to evaluate the capabilities of future systems for european and world- harmonised regulations**. Brussels: AECC, 2007. 25 p. Trabalho apresentado ao 16º Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik, Aachen, DE: IKA: RWTH, 8-10 out. 2007. Disponível em: <http://www.aecc.eu/content/pdf/AECC_PAPER_for_Aachen_Final_20070716.pdf>. Acesso em: set. 2014.

MEJIA-CENTENO et al. Effect of low-sulfur fuels upon NH₃ and N₂O emission during operation of commercial three-way catalytic converters. **Topics in Catalysis**, v. 42–43, n. 1-4, p. 381-385, may 2007.

METRO. **Pesquisa origem e destino 2007**: região metropolitana de São Paulo: síntese das operações pesquisa domiciliar. São Paulo, dez. 2008. Disponível em: <http://www.metro.sp.gov.br/metro/arquivos/OD2007/sintese_od2007.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2014.

MMA. Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental. Departamento de Mudanças Climáticas. Gerência de Qualidade do Ar. **1º inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**: relatório final. [Brasília, DF], 2011. 114 p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_publicacao/163_publicacao27072011055200.pdf>. Acesso em: set. 2014.

MOREIRA, D.; TIRABASSI, T. Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para a gestão ambiental. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, nº 2, p. 159-173, jul./dez. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/asoc/v7n2/24693.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2014.

NIAID. **Something in the air airborne allergens**. United States, 2011. Disponível em: <http://www.rightdiagnosis.com/artic/something_in_the_air_airborne_allergens_niaid.htm>. Acesso em: 03 abr. 2011.

NICOLET INSTRUMENT CORPORATION. **Introduction to fourier transform infrared spectrometry**. United States, 1996.

NIST. **Standard reference data program**: material measurement laboratory: ammonia. United States of America, c2011. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Units=SI>>. Acesso em: 3 set. 2014.

OBERDÖRSTER, G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 74, n. 1, p. 1-8, nov. 2000.

OYAMA, Beatriz S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Astronomia e Geofísica, Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.iag.usp.br/pos/sites/default/files/m_beatriz_s_oyama.pdf>. Acesso em: set. 2014.

PAIVA, C. **Qual o número de veículos que circula em São Paulo?** [S.L.]: Sinal de Trânsito, 1 nov. 2009. Artigos – Planejamento. Disponível em: <http://www.sinaldetransito.com.br/artigos/qual_o_numero_de_veiculos_em_sao_paulo.pdf>. Acesso em: set. 2014.

PENTEADO, R.; DAEMME, L.C.; MELO, T.C.C. **An experimental investigation on regulated and unregulated emissions from four stroke gasoline powered motorcycle**. Warrendale, PA: SAE International, 2012.

(SAE Technical Paper, 2012-01-1098). Trabalho apresentado ao SAE 2012 World Congress and Exhibition, Detroit, 16 apr. 2012. DOI 10.4271/2012-01-1098.

PERKIN ELMER. **Paragon 1000 FTIR manual**. United Kingdom, 1995.

PHAN, N. et al. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 65, p. 177-185, feb. 2013. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.049

POPE, C.A. et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution. **JAMA: Journal of the American Medical Association**, Chicago, v. 287, n. 9, p. 1132-1141, mar. 2002.

POPE, C.A.; EZZATI, M.; DOCKERY, D.W. Fine particulate air pollution and life expectancies in the United States: the role of influential observations. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 63, n. 2, p. 129-132, 2013. DOI 10.1080/10962247.2013.760353.

RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, J. S.; PORTMANN, R.W. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. **Science**, v. 326, p. 123-125, 2 oct. 2009. DOI 10.1126/science.1176985. Disponível em: <http://ozone.unep.org/Assessment_Panels/Ravishankara%20et%20al_Science_N2O_10_2_09.pdf>. Acesso em: set. 2014.

REISS, R. et al. Evidence of health impacts of sulfate and nitrate-containing particles in ambient air. **Inhalation Toxicology**, v. 19, n. 5, p. 419-449, 2007.

REYES, F. et al. Technical note: Analysis of non-regulated vehicular emissions by extractive FTIR spectrometry: tests on a hybrid car in Mexico City. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, p. 5339-5346, 2006. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/6/5339/2006/acp-6-5339-2006.pdf>>. Acesso em: nov. 2004.

RIBEIRO, Helena; ASSUNÇÃO, João Vicente. Transport air pollution in São Paulo, Brazil: advances in control programs in the last 15 years. In: BASBAS, S. (Ed.). **Advances in city transport: case studies**. Ashurt Lodge: WIT Press, 2005. (Advances in Transport, 17; WIT Transactions on State-of-the-Art in Science and Engineering, 22)

RIBEIRO, F.N.D. **Observational and numerical study of the time evolution of the planetary boundary layer at the urban area of São Paulo – Brazil**. São Paulo: USP, 2013. Apresentado ao São Paulo Spring School on Urban Climate at Tropical Regions, São Paulo, 23-27 set. 2013. Disponível em: <<http://www.iag.usp.br/atmosfericas/escolaprimavera/content/observational->

and-numerical-study-time-evolution-planetary-boundary-layer-urban-area-s%C3%A3o>. Acesso em: 6 fev. 2014.

RIVA, D.R. et al. Low dose of fine particulate matter (PM 2.5) can induce acute oxidative stress, inflammation and pulmonary impairment in healthy mice. **Inhalation Toxicology**, v. 23, n. 5, p. 257-267, apr. 2011. DOI 10.3109/08958378.2011.566290.

ROCHA, G.O. et al. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D7, apr. 2003. DOI:10.1029/2002JD002567. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002JD002567/full>>. Acesso em: nov. 2014.

RUBASINGHEGE, G. et al. Abiotic mechanism for the formation of atmospheric nitrous oxide from ammonium nitrate. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 2691-2697, mar. 2011.

SALDIVA, P.H.N. et al. Air pollution and mortality in elderly people: a time series study in São Paulo, Brazil. **Archives of Environmental Health: an International Journal**, v. 50, n. 2, p. 159-163, mar./apr. 1995.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto n ° 59113, de 23 de abril de 2013**. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/norma/?id=170057>>. Acesso em: nov. 2014.

SCHIRMER, W.N.; QUADROS, M.E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **REVSBAU: Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, v. 5, n. 1, p. 25-42, 2010. Disponível em: <http://www.revsbau.esalq.usp.br/artigos_cientificos/artigo102-publicacao.pdf>. Acesso em: nov. 2014.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2nded. New Jersey: Willey Interscience, 2006.

SKJOTH, C.A.; GEELS, C. The effect of climate change on ammonia emissions in Europe. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 117-128, 2013. DOI 10.5194/acp-13-117-2013. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/13/117/2013/acp-13-117-2013.pdf>>. Acesso em: 3 set. 2014.

SHARMA, M. et al. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: a study at Kanpur, India. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 1-17, sept. 2007.

SMIL, Vaclav. **Enriching the earth**: Fritz Haber, Carl Bosch and the transformation of world food production. Cambridge, MA: MIT Press, 2001.

SMITH, Brian C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. Florida, USA: CRC Press, 1996.

SONG, F. et al. Relationships among the springtime ground-level NO_x, O₃ and NO₃ in the vicinity of highways in the US East Coast. **Atmospheric Pollution Research**, v. 2, n. 3, p. 374-383, apr. 2011. Disponível em: <<http://www.atmospolres.com/articles/volume2/issue3/apr-11-042.pdf>>. Acesso em: nov. 2014.

STRAATEN, J.V.D. The distribution of environmental costs and benefits: acid rain. In: SLOEP, P.B.; BLOWERS, A. (Ed.). **Environmental problems as conflicts of interest**. London: Arnold; New York: Halsted Press, 1996. Chap. 5, p. 127- 150. (International Environmental Studies Series: Environmental Policy in an International Context, 2).

STRAIF, K., COHEN, A., SAMET, J. (Ed.). **Air pollution and cancer**. Lyon: IARC; Geneva: WHO, 2013. (IARC Scientific Publications, 161). Disponível em: <<http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/index.php>>. Acesso em: set. 2014.

SUTTON, Mark A.; REIS, Stefan; BAKER, Samantha M. H. (Ed.). **Atmospheric ammonia: detecting emission changes and environmental impacts**. London: Springer, 2009.

SUTTON, Mark A. et al. Towards a climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition. **Philosophical Transactions of The Royal Society B**, v. 368, n. 1621, 5 July 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0166>>. Acesso em: 28 jun. 2014.

TOWNSEND, A. R. et al. Human health effects of a changing global nitrogen cycle. **Frontiers in Ecology Environment**, Washington, DC, v.1, n. 5, p. 240-246, June 2003.

UNECE. **Draft Ammonia (NH₃) measurement procedure**. [Geneva], 2010. (OICA working paper number WLTP-DTP-02-XX). Disponível em: <<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2010/wp29grpe/WLTP-DTP-02-07e.pdf>>. Acesso em: 21 nov. 2011.

USEPA. **Estimating ammonia emissions from anthropogenic nonagricultural sources**: draft final report. [Washington, DC], apr. 2004a. Emission Inventory Improvement Program. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnchie1/eiip/techreport/volume03/eiip_areasourcesnh3>.

pdf>. Acesso em: set. 2014.

USEPA. **Air quality criteria for particulate matter**: final report. Washington, DC, oct. 2004b. (EPA 600/P-99/002aF-bF). Disponível em: <<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=87903>>. Acesso em: Nov. 2014.

USEPA. Office of Air Quality Planning and Standards. **How air pollution affects the view**. North Carolina, 2006. (EPA-456/F-06-001). Disponível em: <http://www.epa.gov/visibility/pdfs/haze_brochure_20060426.pdf>. Acesso em: set. 2014.

USEPA. Office of Transportation and Air Quality. **Summary of current and historical light-duty vehicle emission standards**. [Washington, DC], abr. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/greenvehicles/detailedchart.pdf>>. Acesso em: 11 dez. 2013.

USEPA. **Use of data from “Development of emission rates for the MOVES Model,” Sierra Research, march 3, 2010**. [Washington, DC], 2012. (EPA-420-R-12-022). Disponível em: <<http://www.epa.gov/otaq/models/moves/documents/420r12022.pdf>>. Acesso em: set. 2014.

USEPA. **Federal test procedure revisions**: driving cycles – urban dynamometer driving schedule. [Washington, DC], 2013. Disponível em: <<http://www.epa.gov/otaq/sftp.htm>>. Acesso em: set. 2014.

USEPA. **National emissions inventory (NEI) air pollutant emissions trend data**: 1970-2013 average annual emissions, all criteria pollutants in MS Excel. [Washington, DC], 2014. 9 planilhas.XLSX, 82.5KB. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/trends/>>. Acesso em: set. 2014.

VALAVANIDIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLACHOGIANNI, T. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. **Journal of Environmental Science and Health**: part C - Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews, London, v. 26, n. 4, p. 339-362, dec. 2008. DOI 10.1080/10590500802494538.

VITOUSEK, Peter M. et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: causes and consequences. **Issues in Ecology**, Washington, DC, n. 1, spring 1997. 17 p. Disponível em: <http://www.esa.org/esa/?post_type=document&p=2770>. Acesso em: 3 set. 2014.

WHO. Particulate matter. In: _____. **Air quality guidelines for Europe**. 2nd. ed. Copenhagen, Denmark, 2000. Chap. 7.3, p. 186-193. (WHO Regional

Publications, European Series, 91). Disponível em:
<http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>.
Acesso em: set. 2014.

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**: global update 2005 – summary of risk assessment. Geneva, 2006. (WHO/SDE/PHE/OEH/06.02). Disponível em:
<<http://www.legco.gov.hk/yr06-07/english/panels/ea/papers/ea1127cb1-331-3-a-e.pdf>>. Acesso em: nov. 2014.

WHO. **Burden of disease from household air pollution for 2012**. Geneva, c2014a. Disponível em:
<http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/FINAL_HAP_AA_P_BoD_24March2014.pdf?ua=1>. Acesso em: set. 2014.

WHO. **Ambient (outdoor) air quality and health**. [Geneva], mar. 2014b. (Media Centre Fact Sheet, n. 313). Disponível em:
<<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/index.html>>. Acesso em: set. 2014.

WHO. **Ambient air pollution**. [Geneva], c2014. Programme Global Health Observatory (GHO). Disponível em:
<http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/en/>. Acesso em: set. 2014.

ZELNYUK, A.; CAI, Y.; IMRE, D. From agglomerates of spheres to irregularly shaped particles: determination of dynamic shape factors from measurements of mobility and vacuum aerodynamic diameters. **Aerosol Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 197–217, aug. 2006. DOI 10.1080/02786820500529406. Disponível em:
<<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/02786820500529406>>. Acesso em: set. 2014.

ANEXO 1

Dados brutos dos ensaios

Tabela 26– Dados brutos dos ensaios realizados conforme Norma NBR 6601, expressos em g/km, exceto autonomia.

Ensaio	Combustível	Bancada de analisadores				CO	Nox	Autonom.	FTIR		FTIR antes catal.	
		CO ₂	THC	CH ₄	NMHC				NH ₃	N ₂ O	NH ₃	N ₂ O
051-14	GNV	148,3	0,266	0,116	0,158	1,224	0,208	13,68	0,00480	0,03733	0,00108	0,01594
052-14	GNV	150,0	0,243	0,096	0,158	0,728	0,379	13,61	0,00351	0,04589	0,00104	0,01948
081-14	GNV	146,3	0,192	0,075	0,129	0,827	0,273	13,94	0,00417	0,03286	n.d.	n.d.
053-14	EHC	180,7	0,090	0,018	0,073	2,13	0,077	7,76	0,00498	0,00467	0,00163	0,00598
054-14	EHC	181,7	0,078	0,017	0,062	2,075	0,090	7,73	0,00198	0,00446	0,00080	0,00556
089-14	EHC	157,5	0,079	0,015	0,065	1,521	0,061	9,01	0,00445	0,00375	n.d.	n.d.
056-14	gasool A22 S350	184,7	0,047	0,009	0,038	2,454	0,161	11,52	0,00392	0,00199	0,00115	0,00351
057-14	gasool A22 S350	183,3	0,043	0,009	0,034	2,182	0,146	11,64	0,00383	0,00154	0,00107	0,00326
058-14	gasool A22 S50	181,2	0,034	0,008	0,026	2,249	0,180	11,76	0,00273	0,00207	n.d.	n.d.
059-14	gasool A22 S50	183,6	0,041	0,009	0,032	2,335	0,155	11,60	0,00332	0,00198	n.d.	n.d.
082-14	gasool A22 S50	182,4	0,050	0,009	0,042	2,595	0,139	11,65	0,00374	0,00200	n.d.	n.d.
055-14 (*)	gasool A22 S350	125,6	1,556	0,157	1,409	59,185	0,188	9,73	0,01856	0,05165	n.d.	n.d.

(*) ensaio realizado com o veículo desregulado

n.d. = não determinado

Autonomia expressa em km/l para os combustíveis gasool e EHC, e em km/m³ para o combustível GNV

Tabela 27 – Dados brutos dos ensaios realizados conforme ciclos estrada, NYCC e US-06, expressos em g/km, exceto autonomia.

Ensaio	Ciclo	Combustível	Bancada de analisadores						FTIR		
			CO ₂	THC	CH ₄	NMHC	CO	Nox	Autonom.	NH ₃	N ₂ O
081-14	estrada	GNV	102,7	0,133	n.d.	n.d.	0,362	0,343	19,93	0,003971	0,027987
082-14	estrada	gasool A22 S50	122,8	0,006	n.d.	n.d.	1,722	0,154	17,32	0,001902	0,000951
083.1-14	NYCC	gasool A22 S50	357,5	0,062	0,003	0,059	5,055	0,274	5,95	0,010442	0,008071
083.2-14	NYCC	gasool A22 S50	358,2	0,036	0,016	0,020	4,682	0,352	5,95	0,008579	0,004701
084.1-14	NYCC	GNV	289,2	0,463	0,455	0,028	1,639	0,679	7,05	0,014665	0,093386
084.2-14	NYCC	GNV	283,6	0,546	0,514	0,030	1,332	0,659	7,20	0,019931	0,117430
091.1-14	NYCC	EHC	298,8	0,066	0,051	0,017	1,620	0,117	4,78	0,010728	0,011489
091.2-14	NYCC	EHC	290,6	0,028	0,021	0,008	1,341	0,120	4,93	0,012201	0,009470
087.1-14	US-06	gasool A22 S50	154,9	0,099	0,027	0,072	13,857	0,197	12,29	0,014194	0,004566
087.2-14	US-06	gasool A22 S50	150,5	0,108	0,030	0,079	15,637	0,192	12,40	0,017440	0,005183
088.1-14	US-06	GNV	112,4	0,274	n.d.	n.d.	6,950	0,527	16,64	0,022993	0,061256
088.2-14	US-06	GNV	108,0	0,160	n.d.	n.d.	7,517	0,597	17,18	0,026824	0,049790
092.1-14	US-06	EHC	123,4	0,033	0,015	0,019	2,650	0,095	11,30	0,005782	0,003626
092.2-14	US-06	EHC	126,7	0,029	0,011	0,018	3,788	0,091	10,87	0,005154	0,002142

n.d. = não determinado

Autonomia expressa em km/l para os combustíveis gasool e EHC, e em km/m³ para o combustível GNV

ANEXO 2

Procedimento de determinação de amônia no gás de escapamento por “Fourier Transform InfraRed” – FTIR

PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA NA EMISSÃO AUTOMOTIVA POR “FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY” - FTIR

II. 1 – OBJETIVO

Este documento descreve a medição de amônia (NH_3) presente nos gases de escapamento de veículos automotores leves, equipados com motores do ciclo Otto, movidos à gasolina e/ou etanol e suas misturas, ou gás natural veicular (GNV), através do método chamado Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”), FTIR.

Além de amônia são passíveis de serem medidos também: dióxido de carbono (CO_2), e óxido nitroso (N_2O). Outros poluentes são, em princípio passíveis de medição, desde que se obtenham padrões e se determine a resposta do equipamento.

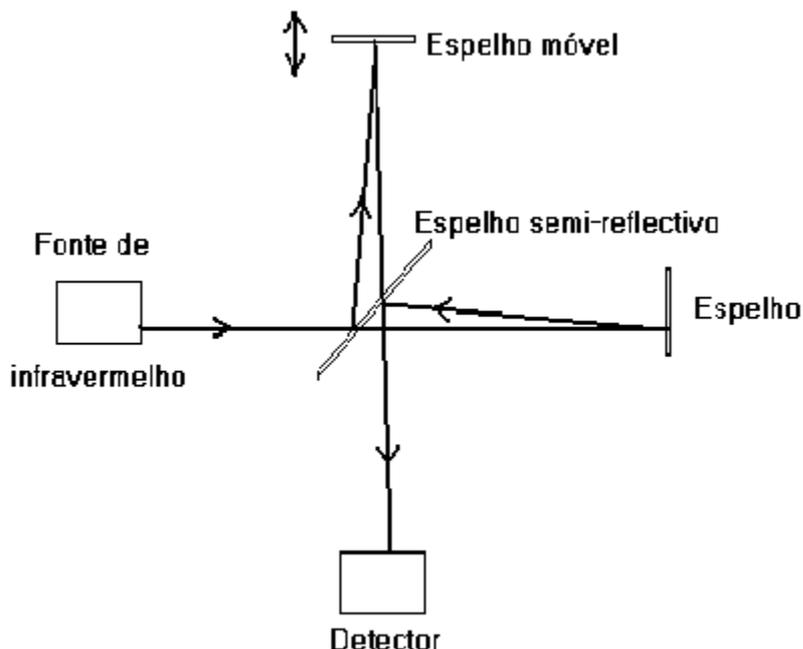
II. 2 – DEFINIÇÕES

II. 2.1 – Delineamentos:

FTIR é a sigla para "Fourier Transform InfraRed" (Infravermelho por transformada de Fourier). Esse método foi desenvolvido para permitir que, na análise de uma amostra, as medições pudessem ser efetuadas em todas as frequências do infravermelho simultaneamente. Isso é feito usando um dispositivo chamado interferômetro (NICOLET, 1996).

Um interferômetro utiliza um espelho semi-reflexivo ("beamsplitter") para dividir o feixe de infravermelho em dois. Um feixe reflete em um espelho plano fixo, enquanto o outro reflete em um espelho móvel que se movimenta uma pequena distância (alguns milímetros) no mesmo sentido do feixe (Figura 46).

Figura 46 - Esquema de um interferômetro



Os dois feixes são então recombinados quando retornam ao espelho semi-refletivo. O sinal recombinado resulta da "interferência" de um sobre o outro. Esse sinal resultante é chamado de interferograma e tem todas as frequências do infravermelho codificadas. Quando o sinal do interferograma é transmitido através da amostra a analisar, frequências específicas de energia são absorvidas pela amostra devido à vibração própria de cada grupo de moléculas. O sinal de infravermelho após a interação com a amostra é característico e único para aquela amostra. Finalmente o feixe atinge o detector onde é medido. O interferograma detectado ainda não pode ser diretamente interpretado. Ele é então decodificado por um método matemático chamado Transformada de Fourier. Após esse cálculo, o computador apresenta um espectro da absorbância (ou transmitância) pelo número de onda. Sempre que se mede uma amostra, deve-se obter também um espectro sem a amostra. Ele é chamado de espectro de fundo (branco ou "background spectrum"), e é induzido pelo próprio equipamento e pelo ambiente. Para eliminar essas contribuições, o espectro da amostra é normalizado contra o espectro de fundo. O espectro de transmitância final é obtido por:

$\%T = (I/I_0) \times 100$, onde:

$\%T$ é a transmitância

I é a intensidade medida com a amostra (do espectro da amostra)

I_0 é a intensidade medida sem a amostra (do espectro de fundo)

A absorbância é calculada através da transmitância pela seguinte equação:

$A = -\log T$, onde

A é a absorbância

T é a transmitância

A absorbância é usada para quantificação de um composto porque é proporcional a concentração da amostra, conforme a lei de Beer-Lambert:

$A = \epsilon \cdot c \cdot l = \log 100/\%T = -\log (I/I_0) = \log (I_0/I)$, onde:

ϵ é o coeficiente de absorção molar ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

c é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

l é o comprimento do caminho amostral (m)

Na prática a concentração é raramente determinada dessa maneira. Se o instrumento que se usa não é calibrado da mesma maneira que o instrumento que foi utilizado para determinar ϵ , a concentração calculada pode estar errada. Por isso, normalmente a concentração é determinada usando uma curva padrão (PERKIN ELMER, 1995).

O equipamento utilizado foi um FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com faixa de leitura entre 7800 a 370 cm^{-1} e uma resolução máxima de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 47). É dotado de um detector do tipo sulfato de triglicina deuterado – DTGS e de um detector do tipo telureto de mercúrio e cádmio – MCT, que utiliza nitrogênio líquido para resfriamento, afim de melhorar a precisão de leitura. O equipamento tem instalado também uma cela de gases, com caminho óptico de 10 metros, dentro da qual a amostra gasosa a analisar é inserida.

Figura 47 - Aspecto do FTIR Spectrum 100



Fonte: foto do autor

As medições (obtenções dos espectros) são realizadas imediatamente após o término do ensaio, ou após o término de cada fase do ensaio conforme norma ABNT NBR 6601. Como a amônia é um composto muito reativo há um rápido decaimento na concentração no interior dos sacos de amostra. Para minimizar esse fenômeno a amostra era inserida no equipamento sempre dentro de um período máximo de um minuto após o término do ensaio. As amostras gasosas contidas nos balões são enviadas através de sucção por bomba para o interior da cela de gás do FTIR. A bomba fica localizada a jusante do fluxo de gás para evitar que o gás entre em contato com as partes metálicas dos componentes da bomba. Após a obtenção dos espectros, a determinação da concentração de cada gás é feita através da utilização do aplicativo "Spectrum v. 10.2" da Perkin Elmer, conforme procedimento desenvolvido pelo Laboratório de Veículos, baseado

em CARB (2004, 2009).

Preferencialmente, na quantificação devem ser utilizadas as regiões do espectro onde há menor interferência de CO₂ e água, quais sejam, 760 a 1300, 2000 a 2230 e 2390 a 3000 cm⁻¹ (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1998).

II.3 – PROCEDIMENTOS

II.3.1 – Cuidados relativos à segurança e manutenção

- a- Desligue o equipamento sempre que for remover a sua cobertura.
- b- Mantenha o equipamento seco. Evite respingar qualquer líquido no equipamento.
- c- O equipamento é mantido ligado sempre. Caso tenha havido queda de energia, ligar o equipamento ao menos uma hora antes da análise.
- d- Nunca se exponha ao feixe de luz laser do equipamento
- e- O dispositivo secante do equipamento deve ser regenerado semestralmente. Para isso deve-se retirá-los e mantê-los em estufa a uma temperatura de cerca de 200°C por pelos menos 8 horas. Deixar o secante resfriar naturalmente até atingir a temperatura ambiente antes de recolocá-lo no equipamento. O interior do equipamento deve ser preenchido com gás nitrogênio, após cada troca de dessecante.

II.3.2 Resumo do método

II.3.2.1 Os gases de escapamento coletados durante os ensaios, são acondicionados em balões de “Tedlar” (um para cada fase do ensaio, no caso do ensaio conforme ANBT NBR 6601)

II.3.2.2 As absorvâncias espectrais de cada componente são linearmente proporcionais à concentração do mesmo na amostra (lei de Beer)

I.3.2.3 O espectro de absorvância da amostra é composto das absorvâncias de todos os componentes, especialmente CO₂ e água. Para cada substância

que se deseja medir, a absorção em determinada posição (número de onda) é comparada com um espectro medido em um gás com concentração conhecida da mesma substância (espectro de referência), e a concentração do analito é calculada usando uma curva de resposta, obtida pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear)

II.3.2.4 As amostras são medidas fluindo o conteúdo dos balões de “tedlar” e obtendo o espectro da amostra. Cada medição de absorbância é chamada de “scan”, Para cada balão deve-se fazer ao menos 4 “scans”. O equipamento faz a média dos resultados para minimizar o sinal de ruído.

II.3.3 Interferências e limitações

I.3.3.1 Qualquer substância a ser medida é suscetível de interferência de outras substâncias que tenham picos de absorção na mesma região de quantificação. Os principais interferentes são o CO₂ e água que são os maiores produtos de combustão e tem bandas de absorção por todo o espectro.

II.3.4 Instrumentação

O equipamento FTIR utilizado é um Perkin Elmer Spectrum 100 equipado com um interferômetro de Michelson e janelas de KBr. A célula de gás utilizada é tem caminho óptico de 10 metros. Os espectros obtidos no equipamento são tratados através do aplicativo Spectrum (IR Spectroscopy Software) da Perkin Elmer.

II.3.5 Reagentes e Materiais

II.3.5.1 Sempre que disponíveis os gases de calibração são de fornecedores cujos laboratórios de análise sejam acreditados pelo Inmetro. Quando isso não é possível, os gases são rastreados a um padrão NIST ou Nmi, pelo fornecedor.

II.3.5.2 Como gás de purga tanto da célula de gás quanto da óptica interna do FTIR é utilizado nitrogênio ultra puro 5.0 (99,999% de pureza)

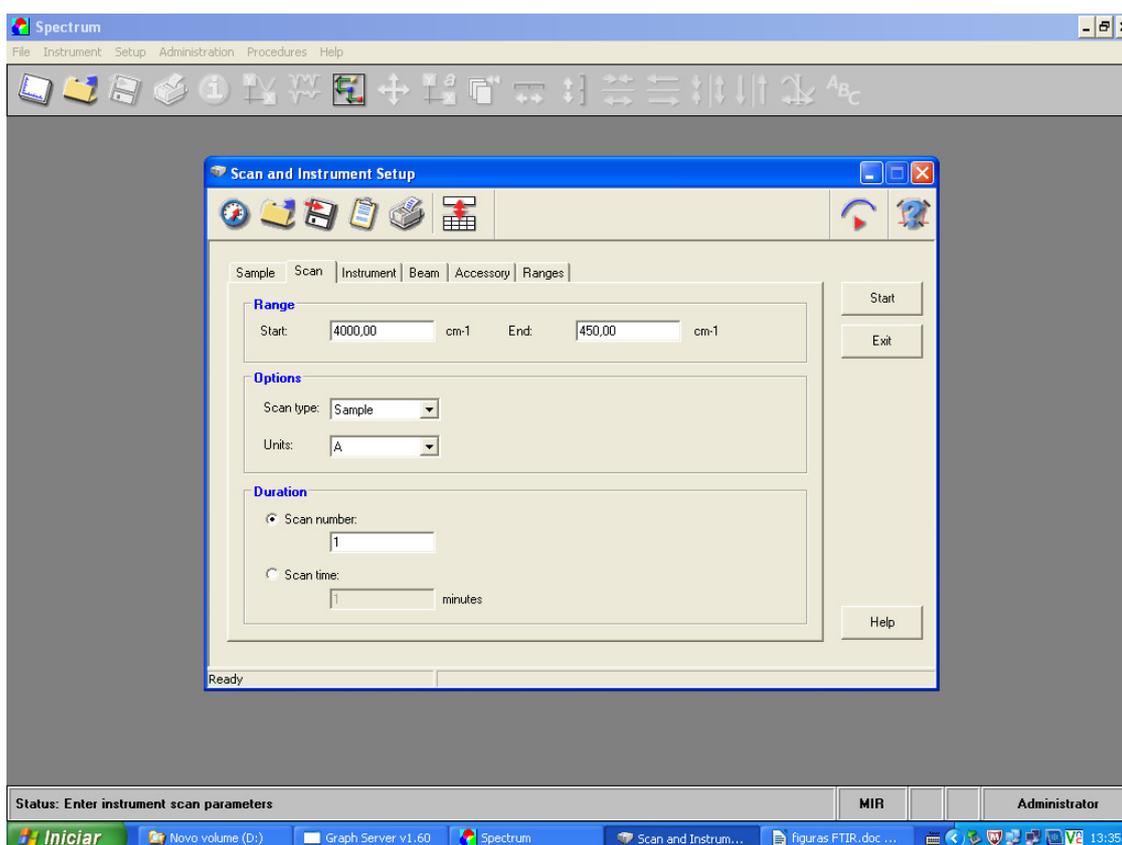
II.3.6 Análise

II.3.6.1 Ligar o computador de controle do equipamento. Conectar o cilindro de nitrogênio na entrada da célula de gás do FTIR e fazer fluir o gás por no mínimo 3 minutos. Desligar o fluxo de gás.

II.3.6.2 Abrir o programa Spectrum. Na tela inicial estabelecer a leitura de fundo (background), escolhendo Instrument, Scan, Background. Definir a resolução e clicar em Scan. Aguardar a formação do espectro. Gravar o espectro com o nome Back dd/mm/aa.

II 3.6.3 Imediatamente depois escolher Instrument, Scan, Sample e A (Absorbance), alterar o nome do arquivo para n2 dd/mm/aa e clicar em Start, e na tela seguinte em Scan (Figura 48). Esse será o espectro do “branco”.

Figura 48 – Tela de ajuste do instrumento



II 3.6.4 Dentro do período de um minuto do término do ensaio de escapamento, trazer o saco e amostra e conectar na entrada do equipamento.

II.3.6.5 Ligar a bomba de vácuo e aguardar 3 minutos que é o tempo para que a célula de gás seja preenchida.

II.3.6.6 Desligar a bomba de vácuo

II.3.6.7 Fazer a leitura escolhendo Instrument, Scan, Absorbance, alterar o nome do arquivo e clicar em Scan. Esse será o espectro da amostra.

II.3.6.8 O nome do arquivo deve ser:

XXXX-AAFX, onde:

XXXX-AA é o número do ensaio no sistema Gênesis

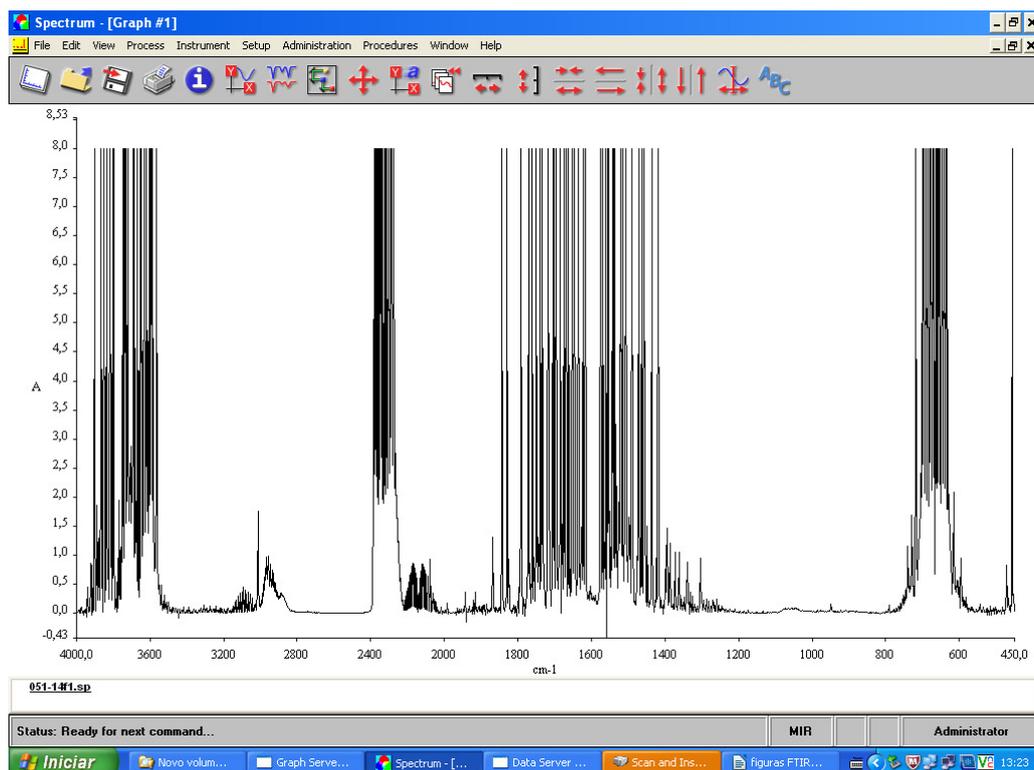
FX é a fase do ensaio (F1, F2, F3)

II.3.6.9 Repetir os passos 3.6.4 a 3.6.8 para as fases 2 e 3 (sacos de amostra 2 e 3).

II.3.7 Determinação da concentração

II.3.7.1 Abrir no programa Spectrum o arquivo do espectro a ser analisado (Figura 49).

Figura 49 - Tela inicial do programa “Spectrum” para a quantificação dos poluentes.



II.3.7.2 Escolher a área do espectro dependendo do poluente que se deseja medir. Ampliar o pico que se deseja medir, clicando e arrastando na região.

A posição (números de onda) de cada poluente é a seguinte:

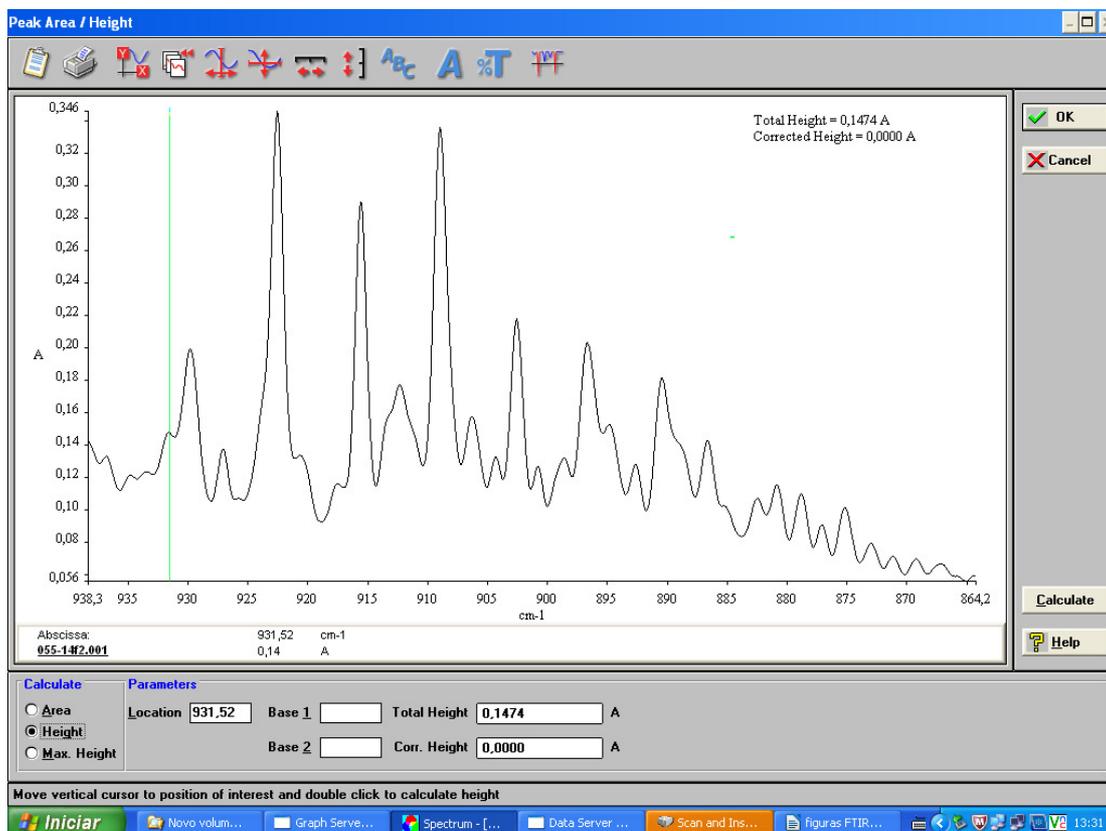
Poluente	Nº de onda (cm^{-1})	
	“pico”	“vale”
CO ₂	791,5	793,5
NH ₃	931,5	932,5
N ₂ O	1300,0	1301,0

II.3.7.3 Clicar e arrastar para selecionar uma pequena área em torno da posição do poluente desejado e a seguir selecionar "process" e "height".

II.3.7.4 Na tela que se abrir clicar e arrastar a linha vertical indicativa do número de onda até o número desejada para medir o poluente desejado (Figura 50).

No canto inferior esquerdo da tela clicar em "area" e a seguir em "height". Ler a altura do “pico” no campo "total height". Ler também o valor do “vale” correspondente ao poluente que se está medindo. Esse valor mínimo deverá ser subtraído do valor da altura do pico.

Figura 50 - Tela para determinação da altura dos picos



Obs: Os valores de referência “vale a pico” necessários para se quantificar a absorvância de um composto em um determinado espectro, podem variar ligeiramente de um espectro a outro. O analista que realiza a medição deve interpretar o espectro, no momento de estabelecer o valor real da base e do pico daquela determinada leitura, para definir adequadamente o valor, que pode ser um pouco maior ou menor que o valor de referência.

II.3.7.5 Transferir o dado para a planilha de cálculo (Figura 51).

Figura 51 – Planilha de cálculo

Cálculo da emissão por FTIR				
Ensaio	051-14			
Tipo	NBR 6601			
Data	15/04/2014			
Veículo	Fiat Siena Tetrafuel 1.4			
Combustível	GNV			
OBS.:	Medição após o catalisador			
Dados de entrada				
Fase	Dis. (km)	Vol.(m3)	Absorbância	
			NH3	N2O
1	5,76	5,47727273	0,0074	0,0673
2	6,19	6,22110553	0,006	0,0466
3	5,93	5,04861111	0,0083	0,0589
Temp. (.C)	20			
P (kPa)	101,325			
Resultados				
gramas	fases	NH3	N2O	
	1	0,02983984	0,27222515	
	2	0,02731582	0,20862575	
	3	0,03091843	0,21729946	
g/km		NH3	N2O	
	1	0,005180527	0,047261311	
	2	0,004412895	0,033703675	
	3	0,0052139	0,036644092	
	média	0,00479539	0,03733372	
Verificação pelo CO2				
	g	g/km		
Bancada	850,8	147,6		
FTIR	0	0		
Diferença (%)	100,0			
Verificação do branco de NH3				
	no ar	N2		
abs.	0,0006	0,0006		
ppm	0,359	0,359		
Verificação de CO2 e N2O no ar				
	CO2	N2O		
abs.	0,0064	0,0008		
% / ppm	0,44979	0,38169252		
				folha 1/1

II.3.7.6 Repetir os passos de 3.7.2 a 3.7.5 para as fases 2 e 3, para cada um dos poluentes que se deseja medir.

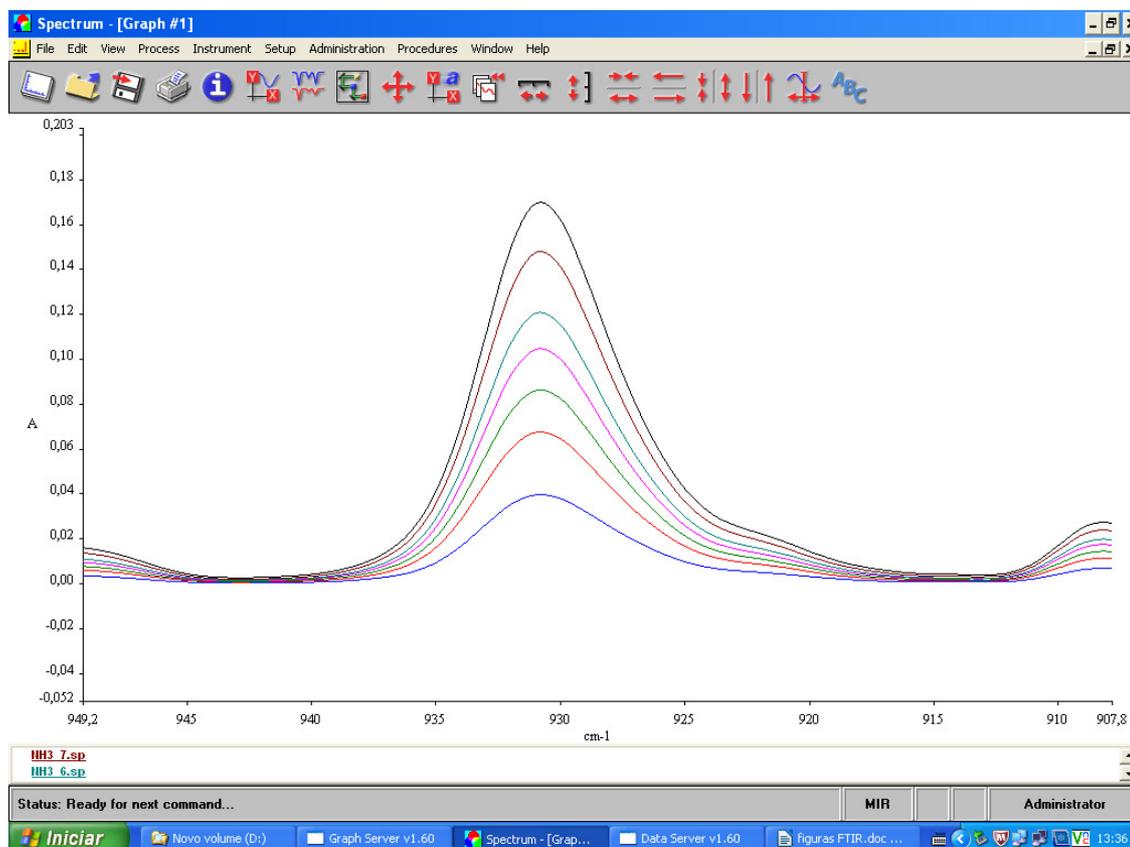
II.3.7.10 Ao final das medições do dia, preencher a célula de gás com nitrogênio e fechar as válvulas.

II.4 Cálculos

Ao transferir os dados obtidos para a planilha de cálculo são calculados automaticamente os valores de concentração dos poluentes e os resultados finais em g/km. A planilha realiza os cálculos conforme norma NBR-6601, e utiliza os dados de volume amostrado e distância percorrida provenientes da análise dos poluentes regulamentados.

II.5 Calibração

II.5.1 Para cada poluente são preparadas misturas do gás de calibração e nitrogênio, utilizando o equipamento divisor de gases nas concentrações 0, 10, 25, 40, 50, 60, 70, 85 e 100% (Figura 52).

Figura 52 – Tela mostrando diversas concentrações de NH₃

As misturas são analisadas conforme item 3.7. Cada altura de pico é medida no mínimo duas vezes.

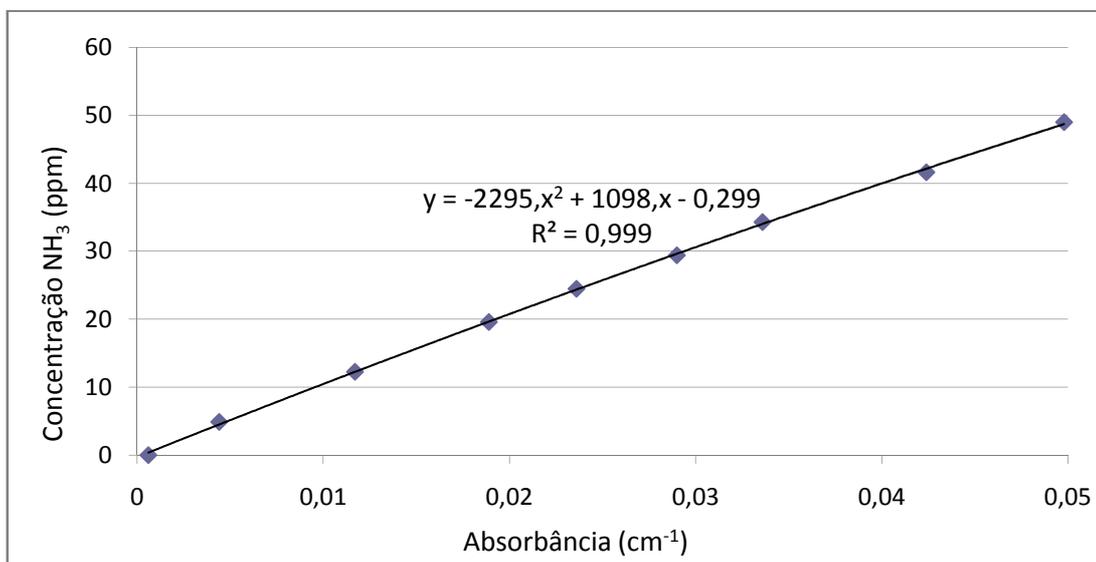
II.5.2 Uma curva de calibração é montada relacionando a altura do pico e a concentração. Essa curva será utilizada nos cálculos para determinação das concentrações. A curva é determinada através do método dos mínimos quadrados, utilizando o programa MS-Excel. Os dados são inseridos na planilha de cálculo dos ensaios.

II 6 Controle de Qualidade

II 6.1 Linearidade

Ao montar a curva de calibração descrita em II5, o critério de aceitação é o de ter um coeficiente de determinação R^2 , maior ou igual a 0,95. Na Figura 53 é mostrada a curva obtida para o composto amônia.

Figura 53 – Curva de calibração do FTIR para amônia



II 6.2 Eficiência da amostragem

Como a amônia é um composto muito reativo, pode ocorrer perda por reação com o meio, devido ao gás amostrado percorrer um caminho desde a emissão pelo escapamento do veículo até ser armazenado nos sacos de amostragem. Uma forma de minimizar essa perda foi optar por amostrar o gás de escapamento bruto, não diluído. No momento da calibração injetou-se o gás padrão de amônia tanto diretamente na célula de gás do FTIR quanto indiretamente, utilizando o mesmo caminho de quando o gás é amostrado, qual seja injetando através do trem de amostragem e utilizando também os sacos de amostra. A diminuição da concentração de amônia no gás padrão pelo segundo caminho descrito foi de cerca de 40%, valor alto que poderia comprometer as medições. Assim optou-se por fazer a própria calibração utilizando essa configuração, a mais próxima possível da condição real de amostragem. Permanece, no entanto, uma incerteza já que o comportamento do gás padrão (uma mistura simples de amônia diluída em nitrogênio ultra puro) pode não ser exatamente o mesmo da amônia presente no gás de escapamento, já que esse é composto por uma mistura de inúmeros compostos que podem reagir com o composto de interesse.

II 6.3 Determinação do limite e quantificação

O limite de quantificação (LQ) foi calculado utilizando a fórmula a seguir, usada por Livingston (2008):

$LQ = t \times s$, onde:

s é o desvio padrão da média de n medições

t é o valor da estatística t-student para um nível de confiança de 99%

Foram feitas 10 medições utilizando o menor valor possível de amônia que foi a diluição em 10% do gás padrão disponível (49 ppm).

O valor encontrado foi de 0,66 ppm. Nenhuma medição pode ser considerada válida caso apresentasse valor inferior ao LQ. Como a medição foi feita sempre com o gás bruto, não se observou valor inferior ao LQ. Isso também mostrou a inviabilidade, diante das condições disponíveis, da determinação da amônia automotiva no gás diluído já que, em testes efetuados, os valores obtidos eram inferiores ao LQ, e muitas vezes inferiores a 3 vezes o próprio ruído do equipamento, condição essa não recomendada para determinação de concentrações em amostras gasosas (SMITH, 1996).

II 6.4 Correlação das medições de CO₂

O CO₂ medido no FTIR será comparado com a medição de CO₂ pela instrumentação usual da bancada de analisadores do laboratório (equipamento NDIR). A maior diferença aceitável foi estipulada em 10%. Embora esse limite não tenha sido atingido, as medições apresentaram certa dispersão, oscilando, ora mostrando o valor obtido pelo FTIR maior do que o da bancada, e ora o oposto.

II 6.5 Controle de valor residual e do ar ambiente

Para cada ensaio foi medido também a eventual concentração residual de amônia, tanto no ar ambiente, quanto no nitrogênio. O valor medido deveria ser sempre menor que o LQ, mostrando que não havia nenhum eventual “drifiting” do equipamento, o que poderia falsear as medições nas amostras. Foi medida também a concentração de CO₂ e N₂O no ar ambiente. Como a

concentração desses compostos apresenta um valor estável na atmosfera (IPCC, 2013), uma medição próxima dos valores conhecidos é um indicativo de funcionamento adequado do equipamento. Embora os valores encontrados (cerca de 450 ppm para o CO₂ e de 350 ppb para N₂O) estejam próximos ao esperado como concentração atmosférica, as medições foram feitas muito próximas ao ruído do equipamento o que faz com que elas não possam ser utilizadas para qualquer outro propósito.

ANEXO 3

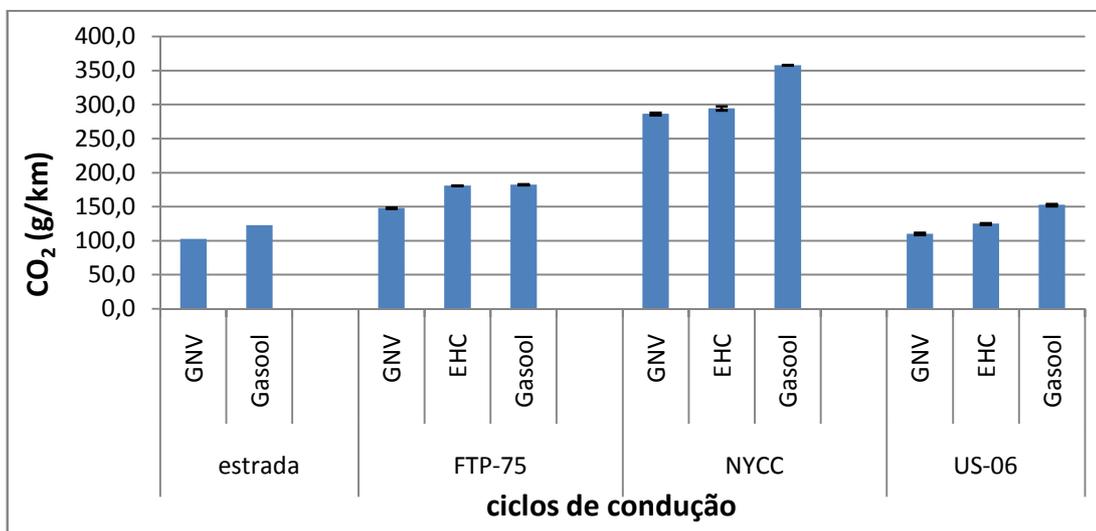
Valores médios da emissão dos poluentes regulamentados e CO₂, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível

A seguir são mostrados os gráficos contendo os valores médios da emissão dos poluentes regulamentados CO, THC e NOx e do CO₂ presentes no gás de escapamento e medidos nos diferentes ciclos de condução para cada combustível utilizado. Em todos os gráficos as linhas verticais indicam o desvio padrão ($\pm 1s$) das médias obtidas.

Optou-se por mostrar os valores de THC ao invés de NMHC, pois os veículos quando movidos a GNV devem obedecer ao limite de emissão de THC, já que grande parte da emissão para esse combustível é de metano. Em alguns ensaios a emissão de metano foi de tal forma elevada que ultrapassou a capacidade de leitura do analisador utilizado para a medição desse gás, impossibilitando a determinação do valor de NMHC.

No gráfico da Figura 54 são mostrados os valores para a emissão de CO₂.

Figura 54 – Valores médios de emissão de CO₂ em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível



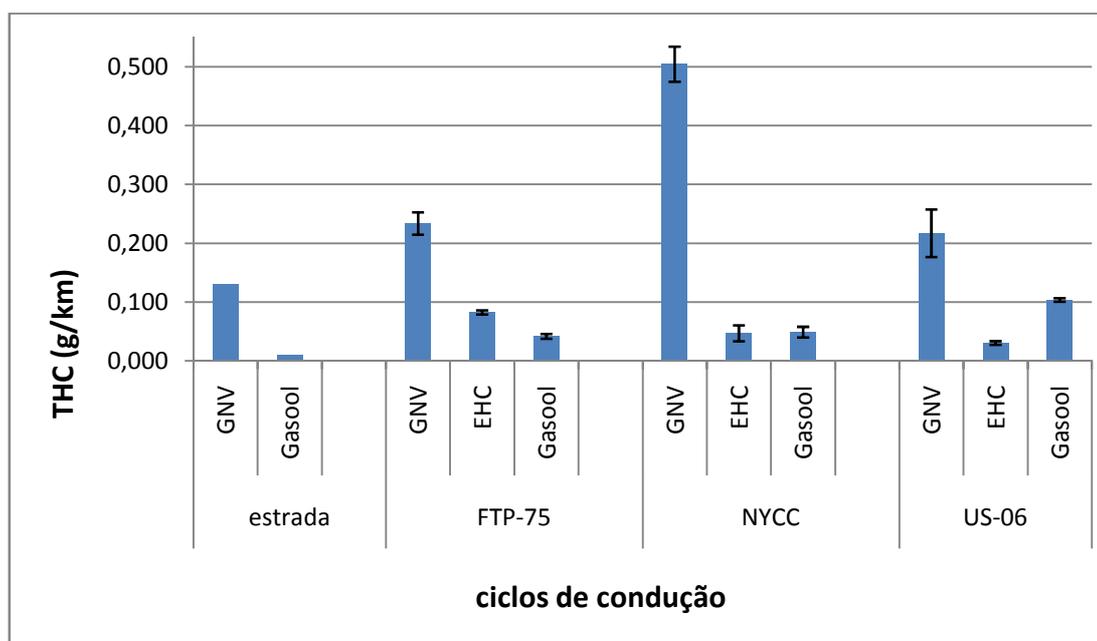
Nota: As linhas verticais indicam o desvio padrão ($\pm 1s$) das médias obtidas.

A emissão de CO₂ está intimamente ligada ao consumo de combustível sendo tanto maior quanto maior a emissão desse gás. Nota-se que as maiores emissões ocorreram nos ensaios realizados com o ciclo de

condução de congestionamento NYCC, para os três combustíveis. A simulação de um trânsito congestionado implica em uma velocidade média baixa. Também replica em diversas ocasiões, paradas e reinício do movimento, típico do trânsito “anda e para”. Isso impactou muito o consumo de combustível e a emissão de CO₂.

No gráfico da Figura 55 são mostrados os valores da emissão de THC.

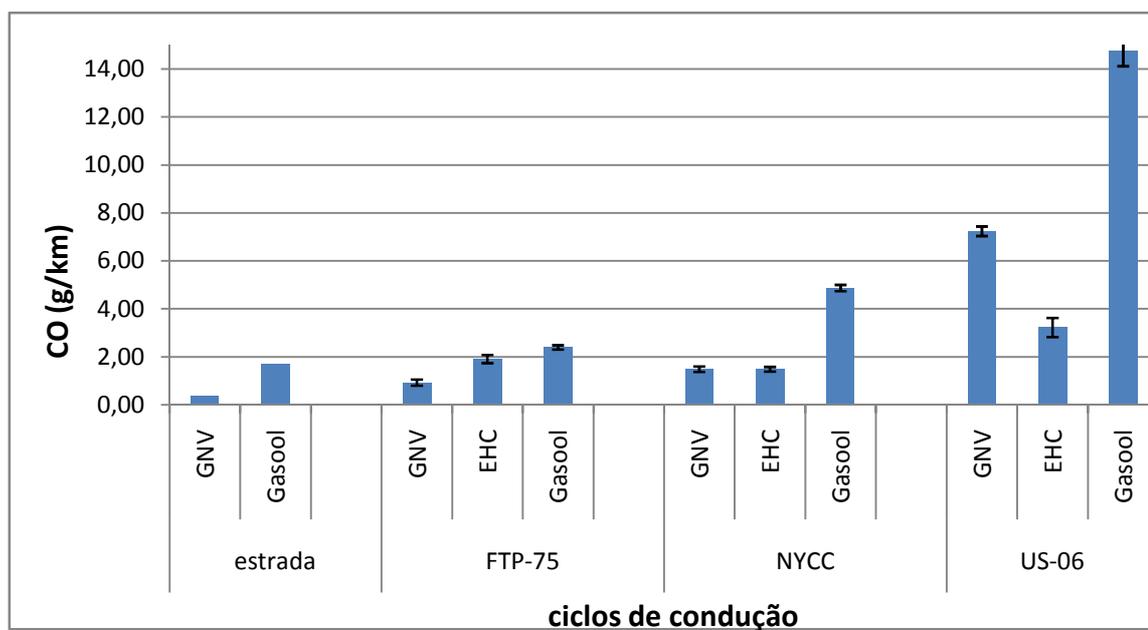
Figura 55 - Valores médios de emissão de THC em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível



As maiores emissões de THC foram observadas nos ensaios em que se utilizou GNV como combustível, fortemente impactado pela emissão de metano. Quando da utilização desse combustível, a maior emissão ocorreu quando se utilizou o ciclo de congestionamento NYCC. Para os combustíveis líquidos não se observou esse comportamento.

No gráfico da Figura 56 são mostrados os valores da emissão de CO.

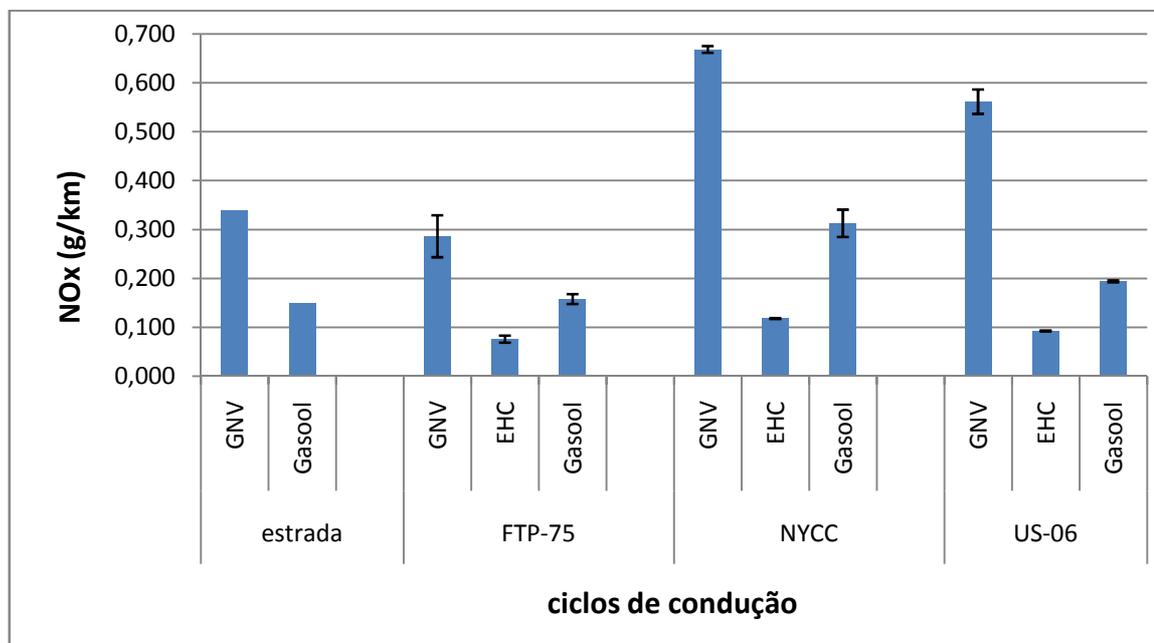
Figura 56 - Valores médios de emissão de CO em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível



Para o poluente CO as maiores emissões foram observadas nos ensaios realizados utilizando o ciclo de condução agressivo US-06. Para esse poluente, independente do ciclo utilizado, as emissões foram maiores quando se utilizou como combustível o gasool.

Os valores da emissão de NO_x são mostrados no gráfico da Figura 57.

Figura 57 - Valores médios de emissão de NOx em g/km, considerando as variáveis ciclo de condução e combustível



Para o poluente NOx as condições do ciclo de congestionamento mostraram ser impactantes na emissão, principalmente para os combustíveis GNV e gasool. Também ocorreu alta emissão de NOx no ciclo agressivo, para o combustível GNV, mostrando que o veículo também apresentou sensibilidade nas condições de altas velocidade e acelerações quando foi utilizado esse combustível.

Em geral os ensaios revelaram resultados muito repetitivos, comprovado pela baixa variabilidade nas medições mostrada pelas barras de incerteza. Qualquer análise mais aprofundada, no entanto, deve ser objeto de observações mais apuradas, o que não fez parte dos objetivos deste trabalho.

CURRICULUM LATTES

Vanderlei Borsari

Endereço para acessar este CV:

<http://lattes.cnpq.br/7103299827091284>

Última atualização do currículo em 10/03/2014

Possui graduação em Tecnologia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (1983). Atualmente é membro da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, membro de comissão da Associação Brasileira de Normas Técnicas, avaliador técnico do Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial-Inmetro e gerente da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. Tem experiência na área de Saúde Coletiva, com ênfase em Controle da Poluição, atuando principalmente no tema emissão veicular. **(Texto informado pelo autor)**