

**ESTUDO DA PRESENÇA DE DIOXINAS E FURANOS NO
MATERIAL PARTICULADO EMITIDO POR MOTORES
DIESEL**

RAIMUNDO PAIVA DA NÓBREGA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Mestre em Saúde Pública

SÃO PAULO

2002

**ESTUDO DA PRESENÇA DE DIOXINAS E FURANOS NO
MATERIAL PARTICULADO EMITIDO POR MOTORES
DIESEL**

RAIMUNDO PAIVA DA NÓBREGA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Mestre em Saúde Pública

Área de Concentração:
Saúde Ambiental

Orientador:
Prof. Dr. JOÃO VICENTE DE ASSUNÇÃO

SÃO PAULO

2002

Aos meus pais,
Pelos valores transmitidos e incentivo aos meus estudos

Aos meus irmãos,
Pelo compartilhamento em tantas situações

Aos muitos amigos,
Pelo incentivo e solidariedade

À Heloisa e ao João Pedro,
Pelo companheirismo, carinho e compreensão

Agradecimentos

Ao professor João Vicente de Assunção, por me acompanhar e orientar nestas atividades e por todas as enriquecedoras discussões, as quais foram fundamentais para a conclusão desse programa de dissertação.

Aos amigos do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Motores da Cummins e do Laboratório de Ventilação e Poluição do Ar da FSP, por todo o apoio, e agradável convívio, em especial à Célia Pesqueiro, que contribuiu com várias sugestões e material bibliográfico para a realização deste estudo.

Ao Antonio Ferreira da Nóbrega, com saudades, cuja presença e amizade contribuiu na formação de meu espírito crítico e solidário.

À Cummins Latin América por ceder laboratório e motores para execução de ensaios e levantamento de dados.

À FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo), pela verba de auxílio a pesquisa concedida.

Resumo

Neste trabalho foram pesquisados os níveis de dioxinas e furanos em amostras de material particulado (fumaça) de gases de escapamento de motores diesel, cuja aplicação em frotas veiculares tem apresentado um aumento contínuo e são uma potencial fonte de emissão desses poluentes.

Os compostos analisados foram os 17 principais congêneres, a nível toxicológico das dioxinas e furanos. Para obtenção de dados de performance do motor conforme ciclo de testes especificado em norma da ABNT foi utilizada sala de teste de motores equipada com dinamômetro. Os testes foram executados utilizando diesel de referência conforme regulamentação do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Foi utilizado um mini túnel para diluição dos gases de escape e filtros para coleta do material particulado, e as análises foram realizadas em laboratório especializado.

Os resultados desta pesquisa ficaram abaixo do limite de detecção, sendo porem coerentes quando comparados com os níveis obtidos em outros estudos que constam da literatura, basicamente de países desenvolvidos, e contribuíram na verificação da importância dos veículos diesel como fonte de emissão de dioxinas e furanos para a atmosfera, pois estudos disponíveis dos efeitos de tais gases realizados em animais revelam a sua toxicidade e que esta pode estar afetando a saúde da população, tanto nos grandes centros urbanos, quanto em zonas rurais.

Foi identificada também a necessidade de novos estudos no processo de combustão de motores considerando composição do ar, combustível e óleo lubrificante utilizados e que estão diretamente relacionados com a formação de dioxinas e furanos.

Abstract

This work presents the research on levels of dioxins and furans in particulate material samples (smoke) in diesel engine exhaust , which use in vehicle freight has increased continually , being a potential source of these pollutant emissions.

The “compounds” analyzed were the seventeen main “congeneric”, in dioxins and furans toxicological level. To obtain the engine performance data , according to test cycles specified by ABNT rules, a room for motor tests equipped with dynamometer was used .

The tests were made using “reference diesel” , following the Conselho Nacional do Meio ambiente regulations . It was used also a mini-tunnel to dilute exhaust gases and filters to collect the particulates material and the analyses were made in a specialized laboratory.

The results of this research are bellow the limit of detection, although they are coherent when compared to the levels obtained in other studies mentioned in the bibliography , basically in developed countries and contributed to verify the importance of diesel vehicles as source of dioxins and furans emissions to the environment , for available studies of dioxins and furans effects made in animals show its toxicity what can be affecting the population health condition , either in big cities or in the country side .

It was identified , also, the necessity of new studies in the process of engine combustion, considering composition of air, fuel and lube oil used , which are directly related to the formation of dioxins and furans.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Anexos

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações Iniciais	1
1.2	A Evolução da Poluição Atmosférica no Mundo	2
1.2.1	Antes da Revolução Industrial	2
1.2.2	Após a Revolução Industrial	2
1.2.3	No Brasil	4
1.2.4	Na Região Metropolitana de São Paulo	5
1.3	Os Motores Veiculares e a Poluição	8
1.4	O Transporte Automotivo e a Qualidade do Ar	8
1.5	Efeito dos Principais Poluentes no Bem Estar e Saúde dos Seres Humanos	9
2	Objetivo	11
3	Revisão Bibliográfica	12
3.1	Dioxinas e Furanos	12
3.2	Origem das Dioxinas	13
3.3	Toxicidade	15
3.3.1	Toxicidade Equivalente	16
3.4	Fontes de Dioxinas e Furanos	17
3.5	Estimativa da Produção Anual de Componentes de Dioxina e Furano	18
3.6	Biotransformação e Biodegradação	23
3.7	Fontes Relacionadas ao Setor Veicular	23

3.7.1	Regeneração de Catalisadores no Refino de Petróleo	23
3.7.2	Queima de Pneus	24
3.7.3	Combustão em Motores Veiculares	24
3.8	A Evolução dos Motores Diesel	28
3.8.1	Fatores que Influenciam a Emissão Proveniente dos veículos	30
3.8.2	Tecnologias de Controle para Veículos Equipados com Motores Diesel	31
3.8.3	Projeto do Motor	31
3.8.4	Pós Tratamento da Exaustão	33
3.8.5	Material Particulado de Motores Diesel	34
3.9	Combustível Diesel	35
3.9.1	Definição	35
3.9.2	Utilização	35
3.9.3	Produção	35
3.9.4	Tipos	36
3.9.5	Principais Características	37
	3.9.5.1 Qualidade de Iginição	37
	3.9.5.2 Volatilidade	39
	3.9.5.3 Densidade	39
	3.9.5.4 Teor de Enxofre	40
	3.9.5.5 Nebulização e Escóamento a Baixa Temperatura	40
3.10	Regulamentação Conama	43
4	Materiais e Método	46
4.1	Infra Estrutura Utilizada	46
4.2	Sistemas de Amostragem	49
4.3	Filtro de Amostragem do Material Particulado	50

4.3.1	Especificação da Câmara de Pesagem e da Balança de Precisão Analítica	52
4.4	Sistemas de Amostragem do Material Particulado	52
4.4.1	Sistema de Amostragem do Fluxo Parcial	53
4.4.2	Componentes do Sistema de Diluição do Fluxo Parcial	54
4.4.3	Calibração e Verificação da Aparelhagem	56
4.5	Amostragem e Cálculo	56
4.5.1	Amostragem do Fluxo Parcial	56
4.6	Cálculo de Emissão Específica de Material Particulado	57
4.7	Cálculo do Fator de Ponderação Efetivo	58
4.8	Condições para Validação dos Resultados	59
4.9	Determinação das Emissões Gasosas	59
4.9.1	Medição Indireta	61
4.9.2	Fluxo de Massa	60
4.10	Fator de Ponderação	60
4.11	Coleta de Amostras	62
4.12	Condições de Ensaio do Ciclo 13 Pontos	68
4.13	Obtenção das Amostras	71
4.14	Procedimentos Utilizados	72
4.15	Procedimentos de Análise em Laboratório	79
4.15.1	Procedimentos de Extração e Clean-up	79
4.15.2	Descrição dos Métodos Analíticos	79
5	Resultados e Discussão	84
5.1	Cálculo da Emissão de Material Particulado, Dioxinas e Furanos	84
5.2	Emissões Específicas de Material Particulado e Gases (HC, CO, NOx)	85
5.3	Níveis de Dioxinas e Furanos nas Amostras	86

5.4	Discussão dos Resultados	95
5.4.1	Comentários Sobre as Possíveis Causas para Valores Encontrados de Dioxinas e Furanos Abaixo do Limite de Detecção	96
6	Conclusões	104
7	Recomendações	105
8	Referências	106
9	Bibliografia Consultada	113

Lista de Figuras

Figura	Titulo	Pág
1	Estrutura das PCDDS e PCDFs	12
2	Constituição do Material Particulado	34
3	Regulamentação de Emissões Conama para Nox e MP	44
4	Área de Preparação de Motores para Instalação em Dinamômetro	47
5	Vista Parcial de Instalação de Motor em Banco Dinamométrico	47
6	Analisadores de Emissão Gasosa de Motores diesel	48
7	Sistema de Monitorar Dados de Teste do Moto em Dinamômetro	48
8	Equipamento de Medição de Material Particulado	49
9	Esquema de Diluição do Fluxo Parcial	53
10	Esquema do Sistema de Amostragem do Fluxo Parcial	56
11	Equipamento para Instalação de Filtros para Coleta de MP	77
12	Equipamento para Instalação de Filtros para Coleta de MP e Gases	78
13	Fluxograma de Análise	82
14	Fluxograma de coleta de amostras, análise laboratorial e cálculo de concentração	83

Lista de Tabelas

Tabela	Titulo	Pág
1	Padrão Brasileiro de Qualidade do Ar	6
2	Emissões na Região Metropolitana de São Paulo	7
3	Principais Poluentes, Fontes e Efeitos à Saúde e Qualidade do Ar	10
4	Congêneres e Isômeros das Dioxinas e Furanos	13
5	Fatores de Equivalência de Toxicidade Adotados pela USEPA (TEF) e pela NATO (I-TEF) para os 17 compostos de interesse	17
6	Produção de Motores Diesel no Brasil	42
7	Limites de Emissões para Motores Diesel	43
8	Limites de Emissões para a América Latina	45
9	Material particulado, amostra por testes	51
10	Principais Parâmetros Registrados pelo Equipamento de Medição de Material Particulado Durante o Ciclo de Testes	61
11	Características do Ciclo de Ensaio	63
12	Potências Características do Motor	66
13	Valores de Potência, Torque Máximo e Respektivas Rotações Medidos em Testes em Dinamometro	69
14	Característica do Combustível Diesel Utilizado nos Testes de Emissões	71
15	Plano de Atividades	73
16	Testes de Emissões Ciclo 13 Pontos	74
17	Etapas de Coleta de Amostras de Material para Análise	74
18	Plano de Coletas para a Amostra A3	75
19	Plano de Coletas para a Amostra A4	76
20	Plano de Coletas para a Amostra A5	77
21	Volume do Ar Amostrado em cada Teste	84

22	Emissões para Gases e Material Particulado	85
23	Teores em Fator Tóxico das Amostras Analisadas	86
24	Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A1	87
25	Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A2	88
26	Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A3	90
27	Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A4	91
28	Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A5	93
29	Concentração de Dioxinas e Furanos	94
30	Temperaturas dos Gases de Exaustão e Ar de Diluição durante os Testes	96
31	Resultado Analítico do Diesel e Lubrificante Usado no Teste	101
32	Emissões de dioxinas e furanos em função do consumo de combustível	103
33	Níveis de dioxinas e furanos, em pg-I-TEQ/m ³	103
34	Níveis de dioxinas e furanos, em pg-I-TEQ/km	103

Lista de Anexos

Anexo 1-Procedimento de Teste de Motores

Anexo 2-Balança de Pesagem

Anexo 3-Especificação do diesel

× 1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O transporte veicular de cargas e de passageiros é largamente utilizado principalmente em grandes centros urbanos. A possibilidade de se locomover de forma individual é considerada atualmente como um fator de qualidade de vida das pessoas, notoriamente nos grandes centros urbanos como é a cidade de São Paulo. O uso dos veículos tem aumentado continuamente, mas além do aspecto benéfico, propiciado pela autonomia e versatilidade na locomoção das pessoas e cargas, existe também o ônus do comprometimento do uso do solo urbano, destinado aos automóveis entre ruas e estacionamentos, da emissão de poluentes tais como ruídos e materiais gasosos e particulados. Estes poluentes liberados para a atmosfera afetam diretamente a saúde das pessoas, contribuem para a poluição ambiental deteriorando prédios, obras de arte, provocando chuva ácida que é nociva a plantas e animais e também aumentando a temperatura global e o buraco de ozônio na atmosfera terrestre.

Existe atualmente regulamentação para a emissão de alguns poluentes veiculares como hidrocarbonetos, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono, fumaça e materiais particulados (Conama, 1993).

Existe a preocupação quanto as emissões de poluentes altamente tóxicos, em especial os de origem orgânica.. Dentre esses estão as dioxinas e furanos clorados, que são quimicamente classificados como hidrocarbonetos aromáticos halogenados.

Existe algumas medições já realizadas na RMSP que indicam a presença de dioxinas e furanos na atmosfera. (Assunção et al,2001).

1.2. A Evolução da Poluição Atmosférica

1.2.1 Antes da Revolução Industrial

De acordo com o referenciado por Stern et al (1984), as tribos se deslocavam constantemente, entre outros objetivos para se afastar do mau cheiro produzido pelos detritos animais, vegetais e de seus próprios integrantes.

Quando descobriram o uso do fogo, os seres humanos passaram a conviver por milênios em ambientes em que o ar era poluído por resultado da combustão incompleta, como cinza e fumaça.

Em 61 AC., o filósofo romano Sêneca relata que notou que sua saúde melhorou ao se afastar de Roma, poluída pela fumaça das chaminés, vapores e cinzas.

Nos séculos que precederam a revolução industrial, as principais indústrias associadas à poluição eram as de produtos animais, de cerâmicas e metalúrgicas.

1.2.2 Após a Revolução Industrial

A Revolução Industrial destacou-se pela utilização do vapor de água para movimentar máquinas de fábricas, locomotivas, embarcações marítimas e também em residências. Motores e turbinas a vapor requeriam caldeiras aquecidas pela queima de vegetais ou combustíveis fósseis, como o carvão e o óleo.

Para controlar a poluição produzida pelos principais poluidores até o final do Século XIX- a fumaça e a cinza- foram criados depuradores para remover gases ácidos, sistemas de coletores de poeiras e mecanismos para otimizar a queima do carvão, além de projetos e processos com princípios físico/químicos aperfeiçoados.

Neste período, referencia Stern et al.(1984) que a principal mudança tecnológica foi a substituição do motor a vapor pelo motor elétrico, para operar máquinas e bombas de água. A substituição do carvão por óleo em várias aplicações também diminuiu a poluição por cinzas.

Ocorreram, portanto, grandes mudanças na produção da poluição do ar e na criação de tecnologias para controlá-la. Mas o mesmo não aconteceu em relação à legislação e regulamentação. As cidades cresceram, as fábricas multiplicaram-se e o problema da poluição aumentou.

Em princípio, a poluição nos EUA era considerada como uma responsabilidade municipal. A primeira legislação estadual foi adotada somente em 1947, na Califórnia (Stern et al, 1984).

O primeiro simpósio sobre poluição do ar ocorreu nos Estados Unidos em Pasadena, Califórnia, em 1949. E a primeira conferência técnica sobre o mesmo tema teve lugar em Washington, em 1950.

A mudança mais significativa entre 1900 e 1925 ocorreu com o rápido crescimento do número de automóveis, que não existiam na virada do século e que em 1925 já eram em torno de 4 milhões somente nos Estados Unidos.

Vários eventos de graves conseqüências, ocorridos principalmente neste século, demonstram que a poluição do ar constitui-se numa ameaça grave à saúde pública. Tais eventos denominados de EPISÓDIOS AGUDOS DE POLUIÇÃO DO AR caracterizam-se pela pequena duração, de minutos a alguns dias, e por provocarem conseqüências graves.

Muitos destes episódios ocorreram devido a permanência de condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes por vários dias, como inversão térmica, ausência de chuvas, ventos calmos, aliados a emissão contínua de poluente e topografia desfavorável (um vale, por exemplo). Alguns destes episódios ocasionaram a morte de centenas e até milhares de pessoas, como o ocorrido na Inglaterra e abaixo descrito:

Londres – Inglaterra, 1952, 1957 e 1962 – Em dezembro de 1952 ocorreu um episódio com duração de cinco dias, tendo como conseqüência a ocorrência de cerca de 4000 mortes em excesso, em relação à taxa de mortalidade normal da cidade. As mortes ocorreram principalmente na faixa etária dos idosos. Este episódio é um exemplo clássico, que ocorre devido à presença de altas concentrações de fumaça

(material particulado) e dióxido de enxofre na atmosfera, e também devido à presença de condições meteorológicas desfavoráveis, tais como inversão térmica, calmaria e neblina (fog), dando origem ao termo smog. Outros episódios agudos ocorreram em Londres, nesse mesmo ano, ocasionando a morte de centenas de pessoas. Em 1957 um episódio ocasionou a morte de 800 pessoas e em 1962 outro episódio resultou na morte de 700 pessoas.

A ocorrência desses episódios fizeram com que a busca de solução ocorresse de forma mais intensa. A Inglaterra é um exemplo disto. Após o episódio agudo de 1952, em Londres, as autoridades iniciaram um intenso programa de controle, sendo que, em 1956, foi promulgada a primeira Lei do Ar Limpo naquele País. Pela ação intensa desenvolvida, a poluição de Londres foi reduzida para menos da metade, num período de 10 anos, a partir de 1958. Nos Estados Unidos da América, a primeira Lei do Ar Limpo data de 1955.(Assunção,2000)

1.2.3 No Brasil

No Brasil, o problema surgiu na década de 60, na região do ABC, pela sua rápida industrialização, principalmente em função da implantação da indústria automobilística naquela área. Na década de 70, a poluição do ar aparece em várias regiões do Brasil, principalmente nas regiões metropolitanas de São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Porto Alegre, sendo então criados vários organismos para cuidar do assunto. Em 14.08.75 foi promulgada a primeira Lei Federal com vistas ao controle da poluição industrial(Decreto – Lei 1413) Em 31.05.76 o Governo do Estado de São Paulo aprovou a sua primeira Lei Estadual de Controle da Poluição (Lei 997). Em 1981 a Lei 6938 estabeleceu a estrutura e as regras gerais para controle da poluição ambiental brasileira, criando o CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão normativo e deliberativo em relação aos grandes problemas nacionais. Em 22/02/1989 foi criado o IBAMA- Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, vinculado ao Ministério do Interior, extinguindo – se a SEMA. Em março de 1990, foi criada a Secretaria Nacional de Meio Ambiente, ligada diretamente à Presidência da República, que se

transformou em Ministério do Meio Ambiente em 19/11/92, ficando o IBAMA com a função de órgão executivo da política ambiental brasileira.. (Assunção, 2000)

1.2.4 Na Região Metropolitana de São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo têm 39 municípios e uma população aproximada de 17 milhões de pessoas. O Município de São Paulo com 10 milhões de pessoas é a terceira cidade do mundo em número de habitantes. Possui uma frota de automóveis de em torno de 5 milhões de automóveis, o que dá uma relação de um automóvel para cada dois habitantes e é muito similar aos países chamados de primeiro mundo. O programa de controle da poluição do ar para fontes estacionárias começou na década de 70 e com a criação do Proconve em 1986 teve início o controle de emissões para veículos novos. A qualidade do ar inicialmente começou a ser controlada para quatro poluentes mais significativos que eram: Partículas em suspensão, monóxido de carbono, dióxido de enxofre e oxidantes fotoquímico. A determinação desses poluentes seguiu o padrão estabelecido pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte. Este padrão foi revisado pela resolução Conama N^o3 de 28 de junho de 1990, sendo que os poluentes a serem controlados passaram a ser: Partículas inaláveis (PM10), fumaça, SO₂, NO₂ e ozônio, (Ribeiro e Assunção,2000). O limite de nível de exposição diária é indicado na Tabela 1 e as emissões na RMSP em 2001 é indicado na Tabela 2.

Tabela 1: Padrão brasileiro de qualidade do ar (ug/m3)

Poluente	Padrão Primário	Padrão Secundário
Monóxido de carbono	40.000 (média de 1 hora)	Mesmo do primário
	10.000 (média de 8 horas)	
Dióxido de Nitrogênio	320 (média de 24 horas)	190 (média de 1 hora)
	100 (média anual)	100 (média anual)
Dióxido de Enxofre	365 (média de 24 horas)	100 (média de 24 horas)
	80 (média anual)	40 (média anual)
Ozônio	160 (média de 1 hora)	Mesmo do primário
Partículas Inaláveis	150 (média de 24 horas)	Mesmo do primário
	50 (média anual)	
Partículas Totais em Suspensão	240(média de 24 horas)	150(média de 24 horas)
	80(média anual)	60(média anual)
Fumaça	150(média de 24 horas)	100(média de 24 horas)
	60(média anual)	40(média anual)

Fonte: Conama, 1990

Tabela 2- Emissões na Região Metropolitana de São Paulo em 2001 (1000 ton.)

Tipo de Fonte	CO	HC	NOx	SOx	Partículas
Veículos a gasolina	780,8	226,7	44,4	10,2	5,1
Veículos a álcool	207,5	40,8	12,7	-	-
Veículos a Diesel	433,3	70,6	316,5	10,9	19,7
Taxi	3,5	0,7	0,7	0,4	0,2
Motocicletas	217,5	44,2	1,1	0,8	0
Outras fontes de Transporte	-	-	-	-	8,1
Fontes Industriais	38,6	12	14	17,1	31,6
Total	1681,2	395	389,4	39,4	64,7
%de fontes móveis	97,7	96,9	96,4	56,6	51,2

Fonte: CETESB, 2001

Os valores da Tabela 2 indicam uma predominância de fontes móveis de poluição do ar, principalmente para CO, HC e NOx.

1.3 Os Motores Veiculares e a Poluição

Os motores veiculares de combustão interna transformam a energia química do combustível de origem vegetal ou fóssil em energia térmica, para que os veículos funcionem.

No processo de combustão interna dos motores, além de energia liberada para o trabalho, é inevitável a geração de ruído, calor, particulados e gases (Heywood,1988). Por isso, os motores veiculares são considerados uma fonte importante de emissões de poluentes e com repercussão em relação ao meio ambiente e à saúde humana (John,1988).

1.4 O Transporte Automotivo e a Qualidade do Ar

Conforme Stern (1984) o ar puro pode ser definido como a mistura de nitrogênio e oxigênio, com traços de argônio , neônio etc.O ar atmosférico, por sua vez, também contém vapor de água, dióxido de carbono, outros gases e pequenas partículas em suspensão.

“A poluição do ar ocorre quando a alteração da composição da atmosfera resulta em danos reais ou potenciais. Dentro deste conceito, pressupõe-se a existência de níveis de referência para diferenciar a atmosfera poluída da atmosfera não poluída. O nível de referência sob o aspecto légal é denominado Padrão de Qualidade do Ar”. (Assunção 2000, p.141).

A poluição acontece principalmente pela ação de fontes não naturais (diretamente ligadas às atividades humanas) como por exemplo:

Produtos da incineração de lixo residencial e industrial, gases e particulados de fontes estacionárias (processos industriais), gases e particulados de fontes móveis (veículos automotivos), são os principais responsáveis pela poluição nas áreas urbanas.

A emissão de poluentes automotivos no meio ambiente gera diversos problemas, como a chuva ácida que é nociva à vegetação, materiais e animais. O efeito estufa é causado pelo aumento da concentração de dióxido de enxofre, clorofluorcarbonos,

metano e ozônio. Os clorofluorcarbonos, presentes no sistema de ar condicionado de veículos mais antigos, também reduzem a camada de proteção estratosférica de ozônio, produzindo o chamado buraco de ozônio. As conseqüências imediatas são o acúmulo de ozônio na troposfera, com o aumento do efeito estufa, enfraquecimento do sistema imunológico humano e aumento de casos de câncer de pele, devido a maior incidência da radiação ultravioleta.

1.5 Efeito dos Principais Poluentes no Bem Estar e Saúde dos Seres Humanos .

A intensificação das atividades humanas relacionadas com o consumo de energia- em grande parte combustíveis de origem fóssil- tem afetado o meio ambiente e o próprio bem estar e saúde dos seres humanos.

Podem ser encontrados, na Tabela 3, poluentes provenientes dos processos de combustão interna de motores associados com efeitos na saúde:

Tabela 3 Principais Poluentes, Fontes e Efeitos à Saúde e Qualidade do Ar

POLUENTES	PRINCIPAIS FONTES	EFEITOS NA SAÚDE
CO	veículos	<ul style="list-style-type: none"> • liga-se à hemoglobina, substância do sangue que leva o oxigênio às células, formando a carboxihemoglobina e diminui a oxigenação do sangue; • causa tonturas e vertigens; • causa alterações no sistema nervoso central; • pode ser fatal, em doses altas, em ambiente fechado; • doentes cardíacos, portadores de angina crônica, são considerados o grupo mais susceptível aos efeitos da exposição ao CO.
SO₂	indústrias e veículos a Diesel	<ul style="list-style-type: none"> • provoca coriza, e danos irreversíveis aos pulmões; • em doses altas pode ser fatal;
MP	veículos movidos a Diesel; indústrias; desgastes dos pneus e freios de veículos em geral; ressuspensão de poeiras assentadas	<ul style="list-style-type: none"> • agrava quadros alérgicos de asma e bronquite; • pode ser carcinogênico; • as poeiras mais grossas ficam retidas no nariz e na garganta, causando irritação e facilitando a propagação de infecções gripais; • as poeiras mais finas (partículas inaláveis) chegam aos alvéolos, agravando casos de doenças respiratórias ou do coração.
HC	queima incompleta e evaporação dos combustíveis (álcool, gasolina, e Diesel) e outros produtos voláteis	<ul style="list-style-type: none"> • responsáveis pelo aumento da incidência de câncer no pulmão; • provoca irritação nos olhos, nariz, pele e aparelho respiratório.
Aldeídos	veículos	<ul style="list-style-type: none"> • provoca irritação dos olhos, nariz e garganta; • os aldeídos emitidos por veículos a Diesel e gasolina podem provocar câncer.

Fonte: John H J, 1988 e Nebel, 1993

2 Objetivo

Considerando que estudos disponíveis dos efeitos de dioxinas e furanos realizados em animais revelam a sua toxicidade e que esta pode estar afetando a qualidade de vida da população tanto nos grandes centros urbanos, quanto em zonas rurais e considerando também um aumento contínuo da frota automotiva, que é uma potencial fonte de emissão desses poluentes, este trabalho tem o seguinte objetivo:

Verificar a contribuição dos motores veiculares pesados, alimentados com combustível diesel, para a emissão de dioxinas e furanos, através do material particulado emitido para a atmosfera.

3- Revisão Bibliográfica

3.1 Dioxinas e Furanos

As dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDDs) e os dibenzo-para-furanos policlorados (PCDFs) são quimicamente classificados como hidrocarbonetos aromáticos halogenados.

Existe possibilidade de formação de 210 congêneres de dioxinas e furanos, conforme mostrado na Tabela 4, sendo que destes somente 17 tem significado em termos de toxicidade.

A geometria das moléculas de dioxinas e furanos é indicada nas Figura 1:

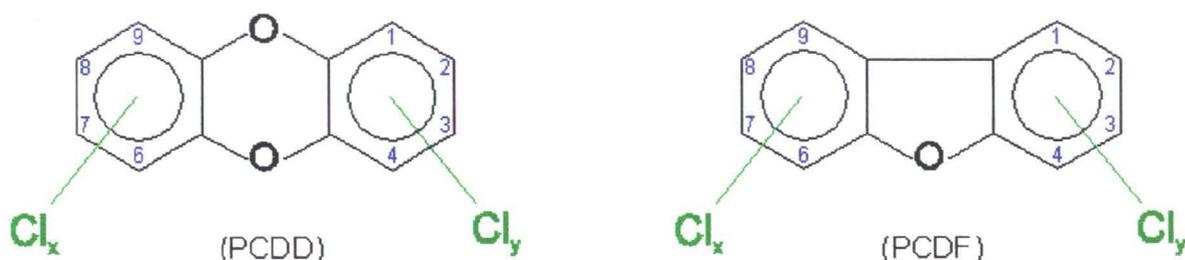


Figura 1 - Estruturas das PCDDs e PCDFs .

As seguintes definições são importantes para entender os diversos compostos químicos dentro da família das dioxinas e furanos (BELLIN e BARNES, 1986):

Congêneres: denominação de um dado composto pertencente a uma classe de substância química. Neste caso, qualquer composto com 1 a 8 átomos de cloro pertencente à classe das dioxinas ou dos furanos corresponde a um congêneres.

Homólogos: denominação dos compostos com o mesmo número de átomos de cloro e pertencentes à mesma classe de substâncias. Há oito grupos de homólogos das dioxinas policloradas e 8 para os furanos policlorados.

Isômeros: são compostos diferentes com mesma fórmula molecular (moléculas dentro do mesmo grupo homólogo, com diferentes localizações dos átomos de cloro).

A Tabela 4 mostra os isômeros e os congêneres das dioxinas e furanos.

Tabela 4. Congêneres e isômeros das dioxinas e furanos

Átomos de cloro	Isômeros das Dioxinas	Isômeros dos Furanos
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Congêneres	75	135

Fonte: BELLIN e BARNES (1986)

3.2 Origem das Dioxinas

Estudos indicam que as dioxinas e furanos são sempre subprodutos indesejáveis de atividades humanas, não sendo portanto produzidos para utilização com exceção daqueles fabricados com o objetivo de análises laboratoriais. Sua formação acontece em processos envolvendo o cloro e uma temperatura de reação entre 200 e 400 C⁰, sendo que os teores mais elevados são encontrados em processos químicos caracterizados pelos teores elevados dos produtos base. Dioxinas e furanos podem ser encontrados em processos metalúrgicos e siderúrgicos, processos da indústria de

celulose e papel, processos da indústria química relacionada com produtos clorados e queima de combustíveis.

Excluindo as exposições ocupacionais ou acidentais, a maior parte da exposição humana direta resulta da alimentação, notadamente pela ingestão de carne, leite, ovos, peixe e produtos derivados, uma vez que esses compostos persistem no ambiente e acumulam-se na gordura animal (DYKE et al., 1997).

A preocupação da sociedade com as dioxinas teve início com o “Times Beach” incidente, onde ocorreu a contaminação do solo causado pela disposição de sobras de produção de herbicidas que continham quantidades em traços de um isômero de dioxina – 2,3,7,8 TCDD. Nesta mesma época, traços de dioxinas eram medidos em um lote de material em um incinerador em Hempstead, Nova York. A presença de dioxinas e furanos nas emissões de incineradores precipitou a preocupação da sociedade quanto à exposição às dioxinas (Jones, 1993).

A emissão no meio ambiente de PCDDs e PCDFs originários de processos de combustão pode ser explicado por três principais teorias que não podem ser consideradas mutuamente exclusivas :

a- Contaminação do estoque de alimentação do incinerador

O material utilizado para a combustão contém PCDDs e PCDFs e uma parte sobrevive ao *stress* térmico imposto pelo calor de incineração ou processo de combustão e em seguida é emitido através da chaminé.

b- Formados pelo colapso térmico e re-arranjo molecular dos compostos precursores. Compostos precursores são hidrocarbonetos aromáticos clorados que tem sua estrutura reformulada para molécula de PCDDs e PCDFs. Dentre os precursores identificados estão as bifenilas policloradas, os fenóis clorados e os benzenos clorados. Acredita-se que a formação dos PCDDs e PCDFs ocorra após o precursor ter se condensado e ter sido adsorvido por partículas de cinzas. Os pontos ativos da superfície das partículas em movimento promovem a reação química formando os PCDDs e PCDFs. Estas reações tem sido observadas na presença de cloro adsorvido pelas partículas. Temperaturas na faixa de 200 °C - 400 °C têm sido

identificadas como condição necessária para que esta reação ocorra, sendo que temperaturas mais baixas ou mais altas inibem o processo. Desta forma, a teoria dos precursores, foca na região onde a temperatura é baixa, ou seja, afastada da zona de alta temperatura do forno ou chama de combustão. Esta é a localização onde os gases e fumaças provenientes da combustão passam por um resfriamento, durante o deslocamento do fluxo pelos dutos, na tubulação da caldeira (trocador de calor), nos equipamentos de controle de poluição do ar ou na chaminé.

c- Sintetizados de-novo na zona de resfriamento. Nesta teoria, PCDDs e PCDFs são formados de substâncias que tendo similaridade contribuem para a formação da estrutura de PCDDs e PCDFs. Em outros termos, estes não precursores incluem diversas substâncias como produtos de petróleo, plásticos clorados (PVC), plásticos não clorados (poliestireno por exemplo), celulose, coque, carvão, partículas de carvão e gás hidrogênio. A formação de PCDDs e PCDFs requer a presença de um cloro doador - a molécula que irá contribuir com um átomo de cloro para a pré-molécula de dioxina - e a formação e clorinação de uma substância química intermediária que torna-se um precursor. A distinção primária entre teorias (b) e (c) é que a teoria (b) requer a presença de um composto precursor no material alimentador e a teoria (c) começa com a combustão de diversas substâncias não definidas como precursoras, que eventualmente reagem para formar precursores e eventualmente moléculas de dioxinas (USEPA,1994).

3.3 Toxicidade

Atualmente a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte (USEPA) classifica o 2,3,7,8-TCDD como um carcinógeno “B2”, com uma potência de $1,6 \times 10^5$ (mg / kg-d)⁻¹, que é o mais potente carcinogênico até hoje avaliado por essa Agência como relata DEMPSEY e OPPELT (1993). A categoria B2 é uma das cinco categorias que a USEPA usa para agrupar, pelo peso da evidência de carcinogenicidade para humanos, um produto químico e significa que o peso da evidência da carcinogenicidade baseada em estudos com animais é “suficiente”, mas os estudos epidemiológicos mostram uma “evidência inadequada” ou uma ausência de dados para considerá-lo um carcinógeno para humanos.

A exposição do Homem à 2,3,7,8-TCDD ou a outras dioxinas congêneres, devido à exposição industrial ou acidental, tem sido associada à cloracne e alterações das enzimas hepáticas, quer em crianças quer em adultos. Crianças expostas a dioxinas através do leite materno manifestam alterações nos níveis de hormônios e possíveis deficiências neurológicas e neuro-comportamentais. A extraordinária potência da 2,3,7,8-TCDD tem sido demonstrada em várias espécies animais, existindo evidência suficiente acerca da carcinogenicidade da 2,3,7,8- tetraclorodibenzo-para-dioxina.

Estudos realizados em várias espécies animais, entre os quais ratos, coelhos, macacos e gado demonstram que o sistema imunológico é alvo para as dioxinas e furanos. Estudos realizados em laboratório têm demonstrado que a dioxina é carcinógeno em vários pontos do organismo, em ambos os sexos, e em diversas espécies. Vários estudos indicam que, em grande parte, os humanos parecem responder semelhantemente aos animais submetidos a testes, no que diz respeito aos efeitos bioquímicos e carcinogênicos (ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999; USEPA, 1994)

3.3.1 Toxicidade Equivalente

Os Fatores de Toxicidade Equivalente (TEF) comparam a toxicidade dos vários congêneres com a 2,3,7,8-TCDD (tetraclorodibenzo-para-dioxina), considerada como padrão (Fator de Toxicidade Equivalente = 1). A concentração em toxicidade equivalente (TEQ) é obtida pela multiplicação da concentração do composto pelo valor do seu TEF. A Tabela 5 apresenta os valores de TEF utilizados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA, que atualmente estão unificados com os da OTAN (Organização do Tratado do Atlântico Norte) (USEPA, 1998).

Tabela 5. Fatores de equivalência de toxicidade adotados pela USEPA (TEF) e pela NATO (I-TEF) para os 17 compostos de interesse.

Composto	TEF	Composto	TEF
Dioxinas		Furanos	
2,3,7,8-TetraCDD	1	2,3,7,8-TetraCDF	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
		2,3,4,7,8-Penta CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8,HeptaCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCD	0,001	1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	0,001

Fonte: USEPA (1998)

3.4-Fontes de Dioxinas e Furanos

As principais fontes de liberação de dioxinas e furanos para a atmosfera podem ser agrupadas em três tipos:

Processo Industrial: Dioxinas e furanos são formados através de clorinação de compostos naturais tais como compostos fenólicos encontrados nas polpas das madeiras. A formação de PCDDs e PCDFs resulta do uso do cloro no processo de branqueamento da polpa da madeira ou fabricação de papel, tendo como resultado a

presença de PCDDs e PCDFs em produtos de papel, bem como em resíduos líquidos e sólidos deste processo, ainda que mais recentemente estas indústrias tenham introduzido alterações em seus processos eliminando ou minimizando o uso de cloro para diminuir a formação de PCDDs e PCDFs. Dioxinas e furanos podem também ser formados na manufatura de produtos de cloro e compostos clorados como fenóis, PCBs, herbicidas, benzenos clorados e compostos alifáticos clorados. Ainda que a manufatura de muitos compostos fenólicos intermediários e seus produtos, assim como os PCBs, tenham terminado por volta de 1970 nos Estados Unidos, a continuidade do uso limitado e a disposição destes compostos podem resultar na liberação de PCDDs, PCDFs, e PCBs para o meio ambiente .

Incineração e Combustão: Dioxinas e furanos podem ser gerados e liberados para o meio ambiente de vários processos de combustão quando o cloro estiver presente. Estes processos podem incluir a incineração de resíduos municipais, lodos de esgotos, lixo hospitalar, processos metalúrgicos a alta temperatura como na produção de aço, beneficiamento de minérios, queima de carvão, madeira, produtos de petróleo e queima de pneus usados.

Reservatórios-Fonte: A estabilidade e natureza hidrofóbica destes compostos é a causa do seu acúmulo em solos, sedimentos e materiais orgânicos e se mantêm em locais de disposição de resíduos. As dioxinas e furanos nestes “reservatórios” podem ser redistribuídos pela ressuspensão e transporte de poeiras e sedimentos. Certas liberações não são de fontes originais sob o ponto de vista global, podendo ocorrer em uma escala local. Por exemplo, liberações podem ocorrer naturalmente de sedimentos via volatilização ou via operações que causem distúrbios em aterros por exemplo. Liberações no ar podem ocorrer durante incêndios de florestas. A conscientização a respeito dessas possíveis fontes tem crescido nestes últimos anos e algumas modificações tem ocorrido de forma a reduzi-las (USEPA, 1994).

3.5-Estimativa da Produção Anual de Componentes de Dioxinas e Furanos

Dioxinas e furanos clorados nunca foram intencionalmente produzidos, exceto em escala laboratorial para uso em análises químicas. Componentes de dioxinas e

furanos são liberados para a atmosfera em variadas quantidade e formas dependendo da fonte. Componentes de dioxina tem sido encontrado em todas as partes do mundo (Baker,2000 e USEPA 2002). A presença natural em toda parte destes componentes, sugere que múltiplas fontes existem e que uma extensa faixa de transporte pode ocorrer. Uma questão não resolvida é qual o impacto relativo de uma fonte local e uma fonte distante para uma determinada região. Possivelmente, o predomínio em áreas industriais serão de fontes locais e em áreas rurais de fontes distantes. Contudo, considerações específicas como altura das chaminés, natureza dos ventos, magnitude das fontes locais, etc, podem influenciar nestas comparações.

Conforme relatório USEPA 1994, as maiores fontes de liberação para a atmosfera estão agrupadas em quatro maiores tipos:

Processo Industrial/Municipal: Componentes de dioxinas são formados através da cloração de componentes naturais tais como fenóis encontrados nas polpas das madeiras. A formação de CDDs e CDFs resultou do uso do cloro no processo de branqueamento na manufatura da polpa da madeira ou fabricação de papel, tendo como resultado a presença de CDDs e CDFs em produtos de papel, bem como em resíduos líquidos e sólidos desta indústria, ainda que mais recentemente estas indústrias tenham introduzidos alterações em seus processos para minimizar a formação de CDDs e CDFs. Ocasionalmente, esgostos municipais contém CDD e CDFs.

Processo Químico de Manufatura: Componentes de dioxinas podem ser formados como produtos de manufatura com cloro e componentes clorados como fenóis, PCBs, herbicidas, benzenos clorados, componentes alifáticos clorados, catalisados clorados, eters alógenos difenil. Ainda que a manufatura de muitos fenólicos intermediários e produtos, assim como os PCBs, tenham terminado nos anos 70, a continuidade do uso limitado e a disposição destes componentes podem resultar na liberação de CDDs e CDFs, para o Meio Ambiente.

Incineração e Combustão: Componentes de dioxina podem ser gerados e liberados para o Meio Ambiente de vários processos de combustão quando cloros estão presentes como doadores. Estes processos podem incluir a incineração de resíduos como resíduos municipais, lodos de esgotos, lixo hospitalar, processos metalúrgicos a alta temperatura como na produção de aço, beneficiamento de minérios, queima de carvão, madeira, produtos de petróleo, queima de pneus usados para a geração de energia e potência.

Reservatórios: A natureza persistente e hidrofóbica destes componentes é a causa do seu acúmulo em solos, sedimentos e materiais orgânicos e se mantêm em locais de acúmulo de resíduos. Os componentes de dioxinas nestes “reservatórios” podem ser redistribuídos por poeiras ou sedimentos em resuspensão e transporte. Certas liberações não são de fontes originais sob um ponto de vista global, podendo ser porém em uma escala local. Por exemplo liberações podem ocorrer naturalmente de sedimentos via volatilização ou via operações que causem distúrbios como desaterro. Liberações aéreas podem ocorrer durante a queima de florestas. A conscientização sobre possíveis fontes tem crescido nos últimos anos e algumas modificações tem ocorrido de forma a diminuir as emissões dessas fontes(Rappe et all,1988) . Por exemplo, liberação de componentes de dioxina tem sido reduzida pelo interruptor automático para abastecimento de combustível para automóveis (associado ao uso de conversores catalíticos e redução de aditivos dos combustíveis), mudanças na fabricação de papéis, novas normas de emissões e melhorias dos controles de emissões de incineradores e redução na manufatura de fenóis clorados e seus produtos.

Testes de queimadores e incineradores – Monitoramento: Atualmente o monitoramento de CDDs e CDDFs em fontes de chaminés de emissão de gases não podem ser conduzidos de forma contínua ou em uma base de tempo real. O método de teste (Metodo 23 do EPA) requer coleta na chaminé por 5hs ou mais. Algumas semanas seriam necessárias até se obter o resultado final dos testes em laboratórios e sua análise. Esta situação aumenta a preocupação sobre a representatividade da amostra e sobre a inabilidade para detectar variabilidade nas emissões. De uma

perspectiva de saúde pública, um método de medição contínuo e instantâneo das emissões é desejável. Esta situação sugere duas áreas de pesquisa: A primeira área poderia ser o desenvolvimento de medições de CDDs e CDFs em chaminés com técnicas fornecendo resultados rápidos. A segunda área poderia ser para identificar e monitorar parâmetros de combustão fortemente correlacionados com a magnitude das emissões de dioxinas. Alguns parâmetros poderiam ser medidos interna e externamente ao forno e poderiam incluir: temperatura, dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxigênio, hidrocarbonetos totais e particulados.

Controle das Emissões: Pesquisas de engenharia são necessárias para desenvolver mudanças nos processos ou nos controles de emissões de forma a reduzir as emissões de dioxinas. Por exemplo, pesquisas preventivas de poluição são necessárias se a emissão de dioxinas pode ser reduzida via a redução de índice de cloro no material de combustão, mudanças nas temperaturas de operação ou outras técnicas.

Relação entre fonte e receptor: Estudos são necessários para avaliar as fontes de CDDs e CDFs que contribuem para a exposição da população em relação a contribuição dessas mesmas fontes para a poluição da atmosfera e ainda se determinadas fontes contribuem exageradamente para a exposição da população. Por exemplo existe a especulação de que as emissões de exaustão de motores diesel que ocorrem em uma extensa linha ao nível do chão podem causar uma maior exposição (por unidade de emissão) do que chaminés de fontes estacionárias (Jones, 1993)

Mecanismos de transporte no ar: Uma vez liberados para a atmosfera CDDs e CDFs são dispersados no meio ambiente pelo transporte e deposição atmosféricos.

Em uma recente avaliação da importância do transporte e deposição atmosféricos de CDDs e CDFs realizado para a EPA, Hites e Harless (1991) geraram dados e análises as quais suportam o argumento histórico da presença de uma faixa de congêneres de CDDs e CDFs no Meio Ambiente em solos e sedimentos (maior do que os congêneres pela presença de cloro), que pode ser atribuída, em larga escala, à ação atmosférica de transporte e transformação de CDDs e CDFs liberados de fontes de combustão. Eles indicaram (após vários estudos e medições) que durante o transporte existe uma separação entre as fases de vapor e partículas, sendo que, a alta pressão os

congêneres tendem a permanecer na fase de vapor e apresentaram a seguinte conclusão sobre o tema:

“Métodos de amostragem do ar ambiente com o objetivo de obter uma aproximação indicativa da proporção de V/P indicam ser os principais responsáveis as mudanças nas temperaturas e o teor de cloro dos CDDs e CDFs. Isto está de acordo com o que se poderia esperar dos valores individuais de pressão. O método fornece valores realistas da separação sob condições ambientais variáveis. Contudo o método tem certamente limitação ao buscar uma real medição da separação de Vapor/Partículas no ar ambiente. Primeiro, a fibra de vidro do filtro é apta para capturar e reter material particulado maior ou igual a 0.1um de diâmetro. Partículas menores do que este diâmetro podem passar através do filtro e serem retidas pela espuma de poliuretano de medição de vapor. Neste caso, a soma de partículas de CDDs e CDFs poderia ser subestimada e em contrapartida a soma de fase vapor estaria superestimada. Segundo, o volume relativamente alto de amostra de ar passando pelo sistema (de 200 a 400 m³ de ar em 24hs) poderia arrastar os congêneres mais voláteis do filtro para o reservatório absorvente em um processo conhecido como “blow-off”. Novamente isto pode levar a uma sobrestimada fração da fase de vapor”

Towara et al.(1993), estudaram a distribuição do tamanho de partículas de CDDs e CDFs na atmosfera. A cada 48hs amostras eram coletadas em uma área rural da Alemanha no verão de 1992 .Partículas com diâmetros aerodinâmicos menores do que 1.35 u m (i.e., partículas que tem tempo de residência relativamente longa) são muitas vezes encontradas, em todas as combinações de tamanhos de partículas.

CDDs e CDFs são fisicamente removidos da atmosfera por deposição (isto é são recolhidas por precipitação), deposição de partículas secas (isto é, sedimentação gravitacional de partículas) e deposição na fase gasosa (isto é, absorção das CDDs e CDFs na fase vapor na superfície das plantas.) (Rippen and Wesp, 1993; Welsch

Pausch et al.,1993). Precipitação pode ser uma forma efetiva de se remover CDDs e CDFs da atmosfera.

Como parte de seus estudos, Hites e Harless (1991) também mediram deposição úmida de CDDs e CDFs e calcularam os fluxos úmido e seco para determinar que processo predomina na deposição de CDDs e CDFs para as cidades de Bloomington, Indiana e Indianápolis, Indiana. A deposição por fluxo seco mostrou-se similar para ambas as cidades; 220 ng/m²-ano para Indianápolis e 210 ng/m²-ano para Bloomington, como era de se esperar. Contudo, a deposição por fluxo úmido apresenta uma diferença de fator 2 entre as cidades(160ng/m²-ano para Bloomington e 320 ng/m²-ano para Indianápolis. A deposição úmida foi calculada adotando-se o processo dominante por Bloomington; sendo que a deposição seca foi calculada adotando-se o processo dominante por Indianápolis. A diferença foi atribuída a quantidade de material particulado em suspensão no ar de Indianápolis.

3.6-Biotransformação e Biodegradação.

Investigações sobre a biodegradabilidade das CDD/Fs tem sido focadas na degradação microbiológica do 2,3,7,8-TCDD. Witticch (1998) forneceu uma compreensiva revisão de estudos conduzidos durante os anos 70 e 80. Ele concluiu que 2,3,7,8-TCDD são recalcitrantes quanto a degradação microbiológica..

3.7-Fontes Relacionadas ao Setor Veicular:

3.7.1-Regeneração de Catalisadores no Refino de Petróleo.

Regeneração de catalisadores em processos de reforma em refinarias de petróleo tem sido identificado como uma fonte de CDDs e CDFs em testes conduzidos no Canadá (Thompson et al.,1990). De acordo com (Thompson et al.,1990), a reforma catalítica é um processo usado pela refinaria para produzir gasolina com alta octanagem. Este processo ocorre a altas temperaturas e pressões e requer o uso de um catalisador. Durante o processo catalítico, uma mistura complexa de componentes poliaromáticos conhecido como carvão de coque é formada e depositada no catalisador. A medida que o coque é depositado, a atividade do catalisador é

diminuída e o alto custo do catalisador recomenda a sua regeneração. Esta regeneração é obtida, removendo o coque depositado via queima e a reativação do catalisador se dá através do uso de componentes clorados. A queima de carvão produz gases de combustão que contém CDDs e CDFs em companhia de outros produtos de combustão. Thompson et al.(1990) reportaram uma concentração total de $160\text{ng}/\text{m}^3$ e $210\text{ng}/\text{m}^3$ em amostras de gases de refinaria produzidos em atividades de reforma. Também foi observado que a distribuição de congêneres encontrados era similar aquelas encontradas nas cinzas e gases de incineradores municipais. Dado que os gases de combustão podem ser lavados com água, efluentes internos também podem ser contaminados com CDDs e CDFs. Thompson et al.(1990) observaram CDDs e CDFs na água interna de lavagem de um purificador de gases de um regenerador periódico/cíclico.

3.7.2- Queima de Pneus.

Foram medidas emissões de dioxinas originários da incineração de pneus de automóveis na chaminé de um incinerador conforme testes executados pelo State of California Air Resources Board (CARB,1991). As instalações de dois fornos equipados com caldeiras a vapor para recuperar a energia da combustão. Os pneus descartados alimentam as unidade de incineração a uma taxa de $3000\text{kg}/\text{hr}$. Os fornos são equipados para queimar gás natural como combustível auxiliar. O vapor produzido pelas caldeiras é usado para alimentar uma turbina de um gerador elétrico que produz 14.4 megawatts de eletricidade. Na instalação são utilizados um lavador de gás ácido e filtros que minimizam as emissões que saem pelas chaminés.

3.7.3- Combustão em Motores Veiculares

Uma das primeiras evidências de que CDDs e CDFs podem ser criados durante o processo de combustão de motores a gasolina e diesel vem de Ballschmiter et al (1986) que mediu estes componentes em motores em uso na Alemanha. A combustão incompleta e a presença de fontes de cloro em forma de aditivos no lubrificante e combustível(como dicloroetano ou pentacloroetano) eram suspeitos de propiciar a formação de CDDs e CDFs. As amostras isômeras eram caracterizadas como típicas do processo de combustão.

Marklund et al (1987) forneceram a primeira evidência direta da emissão desses componentes em carros, baseado em medições em canos de escapamento em quatro carros suecos rodando com gasolina. Eles encontraram de 20 a 220 pg de TEQ por quilometro rodado. Neste estudo foi usado gasolina sem chumbo e era adicionado chumbo tetrametila (0,15 gramas de chumbo por litro ou 0,57 gramas por galão) e dicloroetano(0,1g/l para reduzir os depósitos). O combustível usado talvez não represente com acuracidade o combustível comercial que contem tipicamente mistura de cloro e bromo Marklund et al (1990).

Marklund et al (1990) testaram veículos abastecidos com combustível diesel e gasolina , medindo as emissões de CDDs e CDFs antes e após o silencioso de veículos suecos(incluindo veículos novos e velhos). Os resultados foram reportados em unidades de pg TEQ/L de combustível consumido e também em unidades de pg TEQ/km rodado durante o teste. Baseado no ciclo de dirigibilidade empregado durante o teste (velocidade média de 31km/hr, velocidade máxima de 91,2 km/hr; e 17,9% do tempo na condição de marcha lenta.), foi observado um consumo de combustível de aproximadamente 9 a 10 km/l ou 22 a 24 milhas/galão.

Gasolina com chumbo/carro/antes do silencioso: de 2,4 a 6,3 pg TEQ/km(ou 21 a 60 pg TEQ/L do combustível consumido)

Gasolina com chumbo/carro/na saída do escape: 1.1 a 2.6 pg TEQ/km(ou 10 a 23 pg TEQ/L)

Gasolina sem chumbo/carro equipado com catalisador/na saída do escape:0,36pg TEQ/Km (ou 3,5 pg TEQ/L)

Gasolina sem chumbo/carro /na saída do escape:0,36 a 0,39 pg TEQ/Km (ou 3,5 pg TEQ/L)

Combustível Diesel/caminhão aplicação pesados/antes do silencioso: não detectado; isto é: menor do que 100 pg TEQ/L.

Com relação a medição do combustível Diesel, os autores observaram que os testes foram feitos com combustível de referência, não sendo portanto representativo do

combustível comercial. Também, por problemas analíticos, um limite maior de detecção (em torno de 100 pg TEQ/L) foi empregado nos testes com diesel do que nos motores a gasolina (5 TEQ/L). Possivelmente alguma incerteza foi introduzida pelo fato do diesel ser coletado somente do silencioso. O nível de TEQ na exaustão de carros usados abastecidos com gasolina com chumbo, eram em torno de seis vezes maior quando medido antes do silencioso, comparada com as medições após o silencioso.

Hagenmaier et al (1990) fizeram uma série de testes em veículos equipados com motores leves na Alemanha. Foi reportado a seguinte taxa média de Emissões de TEQ por litro de combustível consumido:

Gasolina com chumbo: 1083 pg TEQ/L

Gasolina sem chumbo: (equipado com catalisador) : 7 pg TEQ/L

Gasolina sem chumbo: (sem catalisador) : 510 pg TEQ/L

Diesel: 240 pg TEQ/L

Alguns estudos tem sido conduzidos na Europa para avaliar as emissões de CDDs e CDFs de veículos, pela medição da presença de CDDs e CDFs no ar de túneis. Este sistema tem a vantagem de ter uma amostragem aleatória de um grande número de carros, incluído faixa de idade e estado de manutenção. A desvantagem deste sistema é que a medição é feita de forma indireta (ao invés da medição direta no escape), o que pode trazer incertezas e dificuldades de interpretação. Este assunto é preocupante, posto que o monitoramento tem detectado partículas ressuspensas que se acumulam ao longo do tempo, contribuindo para a sobre estima das emissões. Também os padrões de dirigibilidade encontrados nos estudos nestes túneis são mais próximas das condições de dirigibilidade parada (ponto a ponto) do que condições de dirigibilidade transiente e de partida a frio que são típicos do ciclo de dirigibilidade urbano, podendo portanto afetar o nível de emissões. Wevers et al(1992) encontrou que o nível de emissões de CDDs e CDFs dentro de um túnel na Bélgica era em torno de duas vezes o encontrado no ar ambiente e estimou que as emissões por veículos era de em torno 42 a 45 pg TEQ/Nm³. Rappe et al (1988) conduziram um

estudo similar na Suíça e Oehme conduziu um estudo similar na Noruega, sendo que os resultados preliminares foram reportados por Larssen et al. (1990). O estudo de Oehme et al. (1991) estimou as emissões de veículos leves e pesados, conduzido contando-se o número de veículos de cada classe que passaram pelo túnel durante o estudo.

Os níveis médios de emissões estimados nesses estudos são:

Caminhões pesados com motores Diesel: 5100 pg TEQ/km

Combustível Diesel: Existem poucos dados disponíveis para embasar a avaliação da extensão das emissões de dioxinas resultantes da combustão de motores diesel. O estudo em túnel feito por Oehme et al. (1991) gerou um fator de emissões de 5100 pg TEQ/km. Um grau de confiança “baixa” é atribuído a este fator, porque ele se baseia no combustível e requisitos de controle noruegueses que diferem dos americanos. Também, ainda que as amostras coletadas representassem mais de cem veículos, o método indireto de análise em condições de durabilidade representam mais uma condição estável do que o ciclo transiente, o que também introduz considerável incerteza.

O resultado de somente uma medição feita diretamente no cano de escape (combustível diesel em um caminhão sueco ciclo pesado) foi publicado (Marklund et al., 1990), e este estudo reportou não haver emissões até o limite de 100pg TEQ/L. Se assumido que o consumo de combustível de motores diesel é de aproximadamente 5 milhas por galão (ou 2 km/L), então 100 pg TEQ/L pode ser convertido para aproximadamente 50 pg TEQ/km- um fator 100 vezes menor do que o nível de emissões reportado por Oehme et al. (1991). Por causa dos resultados do Marklund et al., (1990) serem baseados em somente um veículo usando combustível de referência sueco não comercial, o fator de emissões também é considerado como de “baixo” nível de confiança.

Para obter uma estimativa do possível nível anual TEQ de emissões de dioxina resultante do combustível diesel, foi calculada a média geométrica dos fatores de emissão derivados por Oehme et al. (1991) e Marklund et al., (1990) de valor 500 pg

TEQ/km. Combinando este fator de emissão conforme descrito acima com a quilometragem rodada nos USA em 1990 por caminhões equipados com motor diesel (171 bilhões de km) tem-se uma emissão estimada de 85 g TEQ/ano. Tendo como referência reduzido nível de confiança dos fatores, a faixa estimada de emissões pode variar por um fator de 10 entre a menor e maior extremidade. Portanto, a faixa é calculada para estar entre 27 e 270 g TEQ/ano.

3.8- A Evolução dos Motores Diesel

Conforme publicação AEA (1993) no dia 23 de fevereiro de 1893, em Berlim, foi emitido o certificado de concessão da patente DRP 67207 dos motores Diesel em atendimento ao solicitado por Rudolf Diesel que teve o apoio das empresas Maschienenfabrik Augsburg, a Sulzer e a Krup, as quais se comprometeram a construir e testar um motor experimental.

O primeiro ensaio de potência foi realizado em 1895, quando foi reportado um consumo específico de 382g/hph, correspondendo a uma eficiência de 16,6%. Superados os problemas iniciais de atomização e durabilidade, foi executado um teste oficial em 1897 tendo sido obtida a eficiência de 26,2% o que possibilitou a negociação e venda dos motores Diesel na Alemanha e em outros países. Diesel declarava, já nos primórdios do desenvolvimento do seu motor, que ele seria concebido como um “dispositivo facilmente adaptável em porte e custos, funcionando com combustíveis localmente disponíveis, o que permitiria o seu uso por uma gama maior de usuários como por exemplo por artesãos independentes. Já nesta época ele previa que “haveriam motores pequenos como um chapéu ou grandes como uma cabana, adequados para funcionar com combustíveis variados, desde o xisto betuminoso até o carvão, do azeite de dendê aos excedentes de manteiga”. Em 1912, já havia uma grande variedade de aplicações dos motores Diesel na Alemanha, cujo desenvolvimento e aplicação se propagou rapidamente pelo mundo todo e têm continuidade até os dias de hoje.

Segundo Riley (1994) o projeto de um motor de ignição por compressão(CI) foi concebido pelo Dr. Rudolph Diesel com o objetivo de otimizar a baixa eficiência de combustão dos motores ciclo Otto.

Um relatório com a teoria foi publicada em 1893 e estimulou pesquisas adicionais pelos contemporâneos alemães. Contudo, os primeiros projetos eram inadequados e alguns motores protótipos explodiram durante os testes.

Enquanto experimentos estavam sendo conduzidos na Alemanha conforme o projeto elaborado por Diesel, um engenheiro inglês chamado Herbert Akroyd-Stuart desenvolveu e patenteou uma versão mais bem sucedida. O projeto de Stuart utilizou o princípio de admissão de ar que dava início a queima pela injeção de combustível líquido diretamente na câmara de combustão que é como operam hoje os modernos motores diesel. O tempo de ignição é controlado pela injeção de combustível ao invés da centelha. A potência disponível (quantidade de combustível por ciclo) do motor é controlada pela duração da injeção. A entrada de ar não é controlada.

Os projetos de motores Diesel apresentam as versões de injeção direta (DI) e indireta (IDI). Os motores de injeção direta têm um rendimento térmico maior, requerem tolerâncias de fabricação mais apertadas, são mais sensíveis a variação de propriedade do combustível e geralmente são mais ásperos e ruidosos do que motores de injeção indireta. No início dos anos 80, um automóvel típico motorizado com motor diesel tinha um consumo de aproximadamente 30% menor do que um carro similar movido a gasolina. Atualmente as melhorias introduzidas no motor do ciclo Otto, reduziram esta diferença para em torno de 10-15% a favor do motor diesel. As melhorias introduzidas nos sistemas de admissão de ar com a adição de turbo compressor e melhorias no sistema de rejeição de calor tem contribuído para a melhoria da eficiência dos motores diesel. O aumento específico de potência e redução de consumo de combustível é devido a introdução do turbo.

Sem pós tratamento, as emissões dos motores diesel são significativamente menores do que as dos motores a gasolina. Com a introdução dos conversores catalíticos de três vias para o tratamento dos poluentes dos motores a gasolina, os motores diesel passaram a ser um alvo importante dos esforços para redução de emissões e

regulamentações cada vez mais restritivas estão sendo implementadas. Motores Diesel produzem uma grande quantidade de material particulado em forma de cinzas e também óxidos de nitrogênio, monóxidos de carbono e hidrocarbonetos, poluentes que são nocivos a saúde. Em consequência disso, para os diferentes componentes do sistema de exaustão do Diesel requerem que seja dado grande ênfase no controle das emissões (Obert, 1968).

3.8.1-Fatores que Influenciam a Emissão Proveniente dos Veículos

Conforme Faiz et al. (1996) as faixas de emissão de poluentes nos veículos em funcionamento variam dependendo das características do veículo, condições de operação, nível de manutenção, características do combustível e condições ambientais tais como temperatura, umidade e altitude.

Fatores que influenciam as emissões provenientes dos veículos com motores de combustão interna:

1-Veículo/Combustível características:

Tipo de motor e tecnologia: dois tempos, quatro tempos, ciclo Diesel, ciclo Otto, sistema de injeção de combustível, tipo de transmissão e outros elementos de projeto. Exaustão, respiro do Carter, controle de emissões evaporativas adotadas-conversores catalíticos, recirculação dos gases de escape, injeção de ar e outros.

Condições mecânicas do motor e manutenção adequada .

Condicionamento de ar e outros acessórios.

Propriedades do combustível e qualidade-contaminação, depósitos, enxofre, característica de destilação, composição,(teor de aromáticos, óleos finos), aditivos, nível de oxigenação, octanagem da gasolina e cetanagem do Diesel.

Combustíveis alternativos

Características de deterioração dos equipamentos de controle de missões.

Disponibilidade e efetividade do programa de Inspeção e Manutenção.

2-Características da Frota

Composição da Frota (número e tipo de veículos em uso)

Utilização de Veículos (Quilômetros por veículo por ano) considerando o tipo de veículo.

Perfil de idade da frota de veículos.

Condições de tráfego e forma de dirigir.

Regulamentação de emissões vigente e existência ou não de incentivos fiscais para a compra de veículos “limpos”.

Adequação e compatibilização do programa de manutenção da frota.

Programa de combustíveis “limpos”

3-Características de Operação.

Altitude, temperatura, umidade.

Padrão de uso dos veículos: número e distância de viagens, número de partidas a frio, velocidade, cargas, agressividade na condução do veículo.

Grau de congestionamento de tráfego, capacidade e qualidade da infraestrutura das rodovias, sistema de controle de tráfego.

Programa de gerenciamento da demanda de transporte.

Fonte: Faiz (1996)

3.8.2-Tecnologias de Controle Para Veículos Equipados com Motores Diesel

Conforme Faiz et al (1996) os principais poluentes emitidos por motores Diesel são óxidos de nitrogênio (Nox), dióxido de enxofre (Sox), material particulado (PM) e hidrocarbonetos (HC). Motores diesel também produzem monóxido de carbono (CO), fumaça, odores e ruído. A qualidade do combustível também afeta as emissões, sendo os principais fatores a densidade do combustível, o teor de aromáticos e as características de destilação. As variáveis do motor diesel com grande efeito nas emissões são o projeto da câmara de combustão, a razão/ar combustível, a mistura ar/combustível, o tempo de injeção, a taxa de compressão. A temperatura e pressão no cilindro.

3.8.3-Projeto do Motor

Existe uma relação inversa entre óxido de nitrogênio e material particulado medidos em motores diesel, que implicam em uma solução de compromisso entre os dois poluentes. Embora esta relação não seja absoluta, sendo possível reduzir ambos simultaneamente, existe limites na extensão em que um possa ser reduzido sem que ocorra um aumento do outro. Para reduzir todos os poluentes simultaneamente, são necessárias otimizações da injeção do combustível, da mistura ar-combustível e do processo de combustão em toda a faixa de operação.

A redução dos óxidos de nitrogênio e do material particulado que tem sido observado mais recentemente nos motores novos é o resultado de uma melhoria no entendimento do processo de combustão e dos fatores que afetam a formação e destruição dos poluentes nos cilindros. Modificar o processo de combustão é algo bastante complexo; produz um impacto direto no custo, na economia de combustível,

na potência e torque, na partida a frio, na fumaça visível, e envolve uma complexa relação entre as emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e material particulado.

A maioria dos fabricantes de motores têm, de forma geral, seguido um padrão similar para reduzir as emissões do diesel, ainda que as técnicas específicas usadas sejam consideravelmente diferentes de um fabricante para outro. Os maiores elementos usados nestas soluções típicas são:

1. Reduzir emissões parasitas de hidrocarbonetos e material particulado (não diretamente relacionados com o processo de combustão) através da redução do volume morto do bico injetor e do consumo de óleo lubrificante.
2. Reduzir a emissão de particulados e o consumo de combustível e melhorar a potência disponível com o uso de turbo compressor e de um refinamento na combinação do turbo e motor.
3. Reduzir emissões do material particulado e óxidos de nitrogênio pelo resfriamento do ar comprimido através do pós- resfriador.
4. Incrementar a redução de emissões de NO_x para alcançar os objetivos da regulamentação, retardando o instante de injeção em toda a curva de velocidade-potência. Um sistema flexível de injeção minimiza os efeitos adversos do atraso das injeções nas emissões de fumaça, de partida e de hidrocarbonetos à baixas cargas.
5. Incrementar a redução de NO_x em veículos leves pela recirculação dos gases de escape sob condições de baixas cargas.
6. Reduzir o aumento de PM que resulta do tempo de injeção retardado pelo aumento de pressão de injeção e taxa de injeção.
7. Otimizar a utilização de ar (e reduzir as emissões de hidrocarbonetos e PM) pela minimização dos volumes parasitas na câmara de combustão

tais como a folga entre pistão e cabeçote do cilindro e a folga entre pistões e parede dos cilindros.

8. Otimizar o movimento do ar no cilindro através de mudanças na geometria da câmara de combustão e o turbilhonamento na entrada do ar para prover uma adequada mistura à baixas velocidades (para minimizar fumaça e PM) sem que ocorra uma mistura muito rápida à altas velocidades (que pode resultar em aumento de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e consumo de combustível).
9. Controlar as emissões de fumaça e PM na operação a plena potência e acelerações transientes através de uma melhoria no formato da curva governada, que irá limitar a fumaça governada (frequentemente através de um controlador eletrônico).

Estas alterações reduziram em mais de 80% as emissões do PM dos motores diesel e em torno de 50 a 70% as emissões de NOx quando comparadas com emissões não controladas.

Estas reduções de emissões e melhorias de combustível tem requerido um completo redesenho de grande quantidade de peças do motor e sistema de combustão, sendo que o aumento de custo para os fabricantes e compradores de motores tem sido significativo.

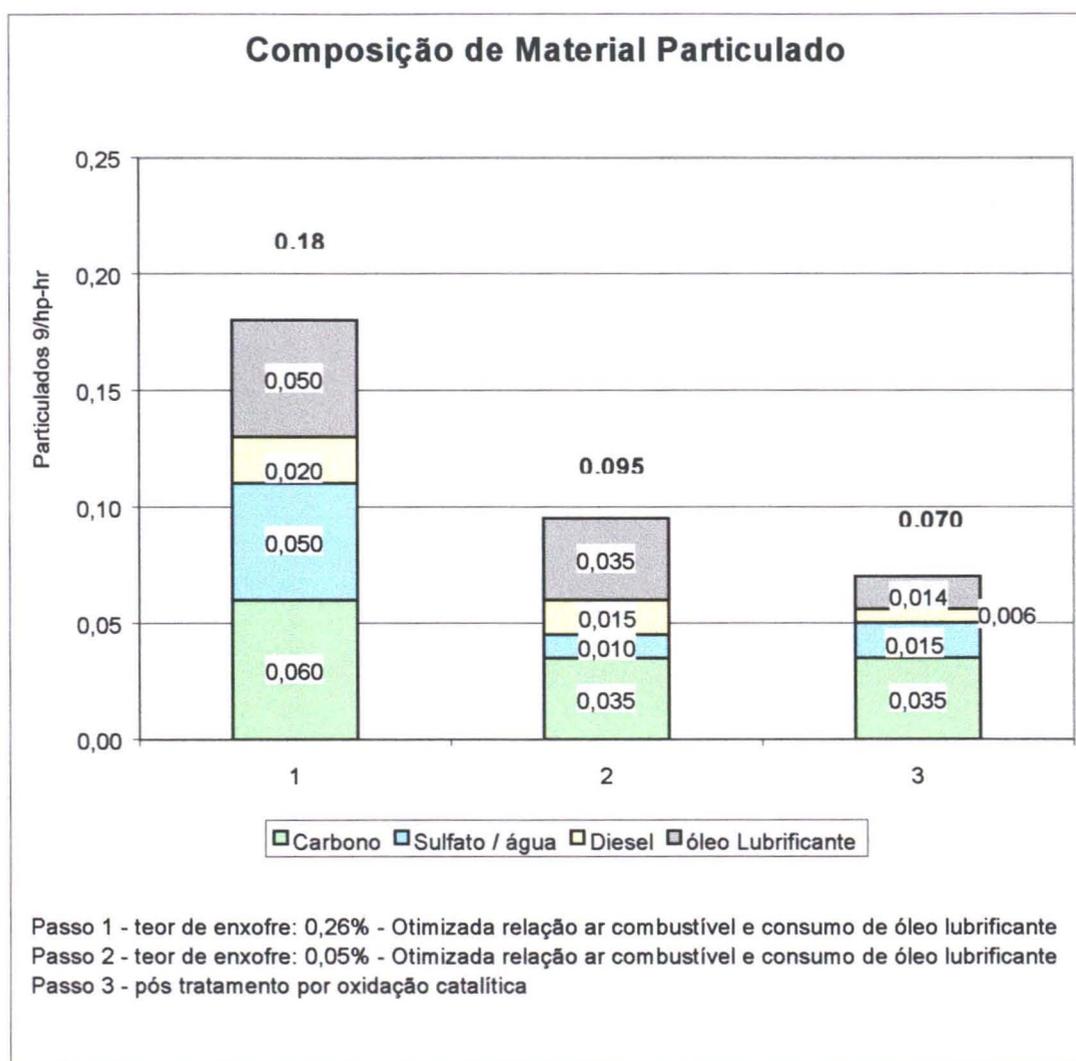
3.8.4-Pós Tratamento da Exaustão

Uma outra forma da redução de emissão de poluentes é usar um processo em separado para eliminar os poluentes da exaustão após eles deixarem o motor, porém antes de eles serem emitidos para atmosfera. O sistema de pós tratamento inclui filtro de oxidação de particulados e conversor catalítico, sendo que ambos tem sido usado em veículos. Têm sido conduzidos trabalhos para desenvolver catalisadores para minimizar o NOx dos motores diesel, mas o sucesso tem sido limitado. A especificação do combustível tem que ser compatível com esta tecnologia, sendo por exemplo um fator limitante o teor do enxofre no diesel.

3.8.5 Material Particulado de Motores Diesel

Na constituição do material particulado em motores diesel são encontrados hidrocarbonetos (em função da queima incompleta de combustível diesel e óleo lubrificante), fuligem, carbono, partículas metálicas, água e resíduos não identificados.

Na Figura 2 encontra-se a proporção de compostos encontrados na análise de emissão de material particulado da combustão de um motor diesel com variação do teor de enxofre no combustível e do nível tecnológico (Zelenka et al,1990).



Fonte: Zelenka P et al,1990

Figura 2 – Constituição do material particulado

3.9. –Combustível Diesel

3.9.1-Definição

Conforme publicação do Instituto Brasileiro do Petróleo-IBP-(1993) o óleo Diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, os quais são compostos formados por átomos de carbono e hidrogênio e selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel.

É um produto inflamável, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico.

3.9.2-Utilização

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna de ignição por compressão (motores de ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como:

automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas pesadas, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (por exemplo, geradores elétricos).

Em função do tipo de aplicação, o diesel apresenta propriedades e cuidados diferenciados.

3.9.3-Produção

O óleo diesel é obtido pelo refino do petróleo, em cujo processo inicial de destilação atmosférica, separam-se, entre outras, as frações denominadas de gasóleos atmosféricos leve e pesado, básicas para a produção de diesel. Devido a esta destinação estas frações são mais conhecidas como diesel leve e pesado. A distinção entre frações leves e pesadas é feita principalmente pela densidade. A elas podem ser agregadas outras frações como querosene e o gasóleo leve de vácuo obtido na segunda fase da destilação do petróleo, conduzida a pressões sub-atmosféricas.

A incorporação dessas frações e de outras obtidas por outros processos de refino como hidrocraqueamento para redução de enxofre, depende da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor, sendo que a melhoria da qualidade do diesel tem sido uma necessidade contínua. .

3.9.4-Tipos

Os óleos diesel podem ser classificados, de acordo com sua destinação nos seguintes tipos:

-óleo diesel automotivo;

-óleo diesel marítimo

O óleo diesel automotivo é dividido em subgrupos que permitem sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários.

Tem-se os seguintes tipos de diesel automotivo:

-óleo diesel metropolitano

-óleo diesel comercial

-óleo diesel de referência (também chamado diesel padrão)

O primeiro tipo, como seu nome indica, destina-se à utilização nas grandes metrópoles, de elevada densidade demográfica e cuja qualidade do ar é controlada em termos de emissões. Desta forma, limita-se o teor de enxofre deste tipo em 0,2% em peso.

Este valor difere daquele permitido no óleo diesel comercial, que é de 0,5% em peso, destinando-se este tipo à utilização fora das grandes metrópoles.

O chamado óleo diesel de referência é produzido especialmente para as companhias montadoras de veículos diesel, que o utilizam em ensaios de performance e emissões.

Também ocorrem subdivisões no caso do óleo diesel marítimo, de forma a se dispor da qualidade requerida pelo usuário. São encontrados os seguintes tipos, comercializados no país e/ou destinado à exportação:

-óleo diesel marítimo comercial;

-óleo diesel especial para a marinha;

-óleo diesel ártico

O primeiro tipo é o produto comercial destinado às máquinas diesel utilizadas em pequenas embarcações marítimas. Difere do óleo diesel automotivo apenas na necessidade de se especificar a característica de ponto de fulgor relacionada à maior segurança necessária à utilização deste produto por embarcações marítimas.

Os dois últimos tipos deste óleo são produzidos para atender necessidades militares e apresentam maior rigidez quanto as características de ignição, de volatilidade, de escoamento a baixas temperaturas e regiões de preservação ambiental, dentre outras.

Em algumas situações, utilizam-se aditivos no diesel com objetivos diversos, citando-se, entre outros, aqueles do tipo anti-espumante, inibidores de oxidação e desemulsificantes.

3.9.5-Principais Características

Os óleos diesel são preparados de modo a atender os diversos requisitos em sua utilização em motores. Qualidade de ignição, volatilidade, teor de enxofre, densidade, atomização, escoamento a baixas temperaturas, estabilidade química e ausência de contaminantes são algumas das características controladas para que os veículos tenham desempenho adequado, com emissões de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais

3.9.5.1 Qualidade de Ignição

Nos motores diesel, inicialmente somente ar é admitido na câmara de combustão, sendo então comprimido até próximo do ponto morto superior, quando o diesel é

injetado. Para que se consiga o maior rendimento e potência do motor é necessário que a combustão se inicie no instante correto. Para cada projeto de motor tem-se o momento ideal de injeção e de início da queima e é fundamental que a combustão se inicie em um tempo o menor possível. Isto evita acúmulo de diesel sem queimar, o que do contrário acarreta a chamada “batida de pino do motor diesel

A qualidade de ignição do diesel é medida pelo seu “Número de Cetano” que avalia o desempenho do combustível em um motor padrão, comparando-o a compostos de referência.. Utiliza-se o n-hexadecano ou cetano IC-100, sendo o alfa metil naftaleno definido como IC-0. Na realização dos testes, pelas características toxicas deste ultimo, usa-se o heptametil como IC-15.

O número de cetano do diesel será igual a média ponderada das frações da mistura de Cetano com heptaetil nonano que produzirá um combustível de mesmo desempenho que o diesel analisado.

Por questões práticas, pode-se controlar a qualidade de ignição através do “ índice de cetano calculado” por uma equação sugerida pela American Society Testing Materials-ASTM, que guarda uma aceitável correlação com o teste que determina o número de cetano, se o combustível não incorpora aditivos com influência no número de cetano..

Maiores valores de número de cetano levam as seguintes influências:

-No motor:

redução de temperatura ambiente mínima para a partida

redução de erosão nos pistões

menor tempo para iniciar a combustão

ausência de pós-ignição

-Nas emissões:

redução dos particulados

redução de CO, hidrocarbonetos e aldeídos.

-No veículo:

menor consumo de combustível

menor ruído

3.9.5.2 Volatilidade

É a propriedade que informa as condições de temperatura em que ocorrerá a vaporização do diesel. Sendo este produto uma mistura de hidrocarbonetos com pontos de ebulição diferentes, deve-se controlar toda a faixa de temperaturas em que ocorre a vaporização da menor à maior, as quais apresentam diferentes influências.

Os produtos mais leves, de menores temperaturas de ebulição devem ser controlados por questões de segurança no manuseio, transporte e armazenagem do diesel devido a riscos de inflamabilidade.

Os produtos mais pesados, de vaporização mais difícil, devem ser controlados, pelo fato de que a combustão só ocorre no combustível já vaporizado. A redução do ponto final de destilação possibilita os seguintes efeitos:

-no motor: redução da formação de depósitos

-nas emissões: redução dos particulados.

3.9.5.3 Densidade

Permite determinar a quantidade de massa por unidade de volume de combustível que será queimada no motor. A potência é diretamente proporcional a massa de combustível queimado e a bomba injetora alimenta volumes constantes de diesel para o motor. Assim o controle da densidade do diesel em uma faixa permite ajustar o volume necessário de combustível para produzir a energia necessária ao movimento do veículo.

Dentro dessa faixa de controle otimiza-se o consumo, pode-se adequar a forma do jato de combustível injetado no motor e minimiza-se o aquecimento das válvulas. Valores elevados de densidade podem conduzir a aumento da emissão de particulados, de CO, de hidrocarbonetos e de fumaça.

3.9.5.4 Teor de Enxofre

O petróleo contém compostos de enxofre, muitos dos quais são removidos pelo refino. Os óxidos de enxofre formados pela combustão do diesel podem ser descarregados para a atmosfera, ou se transformarem em ácidos na câmara de combustão. Menores teores de enxofre no diesel apresentam os seguintes efeitos:

-no motor:

redução do desgaste de anéis e cilindros

redução de depósitos nos cilindros.

-nas emissões: redução dos particulados

3.9.5.5 Nebulização e Escoamento a Baixa Temperatura

É necessário garantir que mesmo a baixas temperaturas o diesel escoe perfeitamente desde a sua saída do tanque até ser injetado na câmara de combustão. Para isto, na preparação do diesel, controla-se as propriedades relacionadas ao escoamento em baixas temperaturas, as quais são a viscosidade, o ponto de névoa e o ponto de entupimento.

A viscosidade além de dar indicações sobre a energia necessária para o escoamento do produto do tanque a câmara, serve para expressar a função lubrificante do produto em relação ao sistema de injeção e também para adequar a forma do jato de diesel injetado na câmara.

Valores de viscosidade dentro da faixa de controle conduzem aos seguintes efeitos:--

- **no motor:**

penetração e dispersão corretas do diesel

lubrificação adequada do sistema de injeção

redução de desgaste do bico injetor e do pistão

-nas emissões:

redução da fumaça e dos particulados

-no veículo:

otimização do consumo de combustível.

As outras duas propriedades controladas- ponto de névoa e de entupimento- influem diretamente no escoamento a baixas temperaturas, permitindo facilidade na partida nestas condições.

A quantidade de motores diesel produzidos no Brasil e suas respectivas aplicações estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6- Produção de Motores Diesel no Brasil e suas aplicações

Produção de motores Diesel no Brasil por aplicação -1966 - 2001-unidades					
ano	automóveis	comerciais leves	caminhões	ônibus	total
1966		859	10.334	3.609	14.802
1967		648	10.007	4.765	15.420
1968		921	15.058	6.995	22.974
1969		914	16.875	5.621	23.410
1970		589	21.100	4.100	25.789
1971		504	21.771	4.304	26.579
1972		589	30.441	4.205	35.235
1973		573	38.930	6.333	45.836
1974		545	42.048	7.070	49.663
1975		726	53.551	8.780	63.057
1976		1.449	66.762	10.972	79.183
1977		1.614	88.373	12.012	101.999
1978		4.315	78.372	11.859	94.546
1979		15.870	77.526	11.524	104.920
1980		19.686	81.350	11.532	112.568
1981		34.899	54.819	9.171	98.889
1982		43.983	40.217	8.042	92.242
1983		28.638	32.322	6.575	67.535
1984		29.183	40.189	5.983	75.355
1985		26.169	53.748	7.141	87.058
1986		27.421	70.236	8.488	106.145
1987		23.759	55.795	10.068	89.622
1988		36.042	54.769	12.968	103.779
1989		43.612	48.069	9.485	101.166
1990	71	36.415	41.186	10.091	87.692
1991	291	34.857	41.338	16.865	93.060
1992	489	28.617	25.594	13.706	67.917
1993	1.136	40.516	37.703	11.390	89.609
1994	1.008	38.726	50.386	10.313	99.425
1995		12.578	56.954	14.839	84.371
1996		13.318	40.573	12.589	66.480
1997		18.611	52.305	14.091	85.007
1998		18.156	49.919	15.228	83.303
1999		28.180	46.906	10.674	85.760
2000		38.284	61.507	16.383	116.174
2001		43.674	70.509	16.531	130.714

Fonte (Anfavea, 2002)

Conforme indicado na Tabela 6, a partir de meados da década de 70 a produção de motores Diesel no Brasil tem-se mais ou menos estabilizada, com uma média de 92 mil motores por ano que em sua maior parte se agregam a frota do país e contribuem de forma significativa para a poluição atmosférica.

3.10 Regulamentação Conama

Em sua resolução nº18 de de 17 de junho de 1986, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) criou o Proconve - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores- com o objetivo de melhorar as condições ambientais no que se refere a emissão de poluentes automotivos. Os limites máximos de emissão de poluentes tem sido continuamente revisados pelo CONAMA , sendo que os que estão em vigor são os indicados na tabela 7.

Tabela 7- Limites de Emissões para motores Diesel

VEÍCULOS LEVES		
Poluentes	Limites	Implantação
CO (g/km)	2,0	
HC (g/km)	0,3	
NOx (g/km)	0,6	
MP (g/km)	0,124	01.01.1998
CHO (g/km)	0,03	
CO m.l (%)	0,5	
HC m.L (ppm)	N/A	
VEÍCULOS PESADOS		
Poluentes	Limites	Implantação
CO (g/kWh)	4,0	
HC (g/kWh)	1,1	01.01.2000
NOx(g/kWh)	7,0	
MP(g/kWh)	0,15	

Fonte: Conama 1993

Desde o início do Proconve, os limites de emissões de material particulado e óxido de nitrogênio estão sendo continuamente reduzidos a cada nova etapa de regulamentação CONAMA. A redução dos limites regulamentados pode ser observada na Figura 3, assim como uma projeção que se faz para os próximos anos.

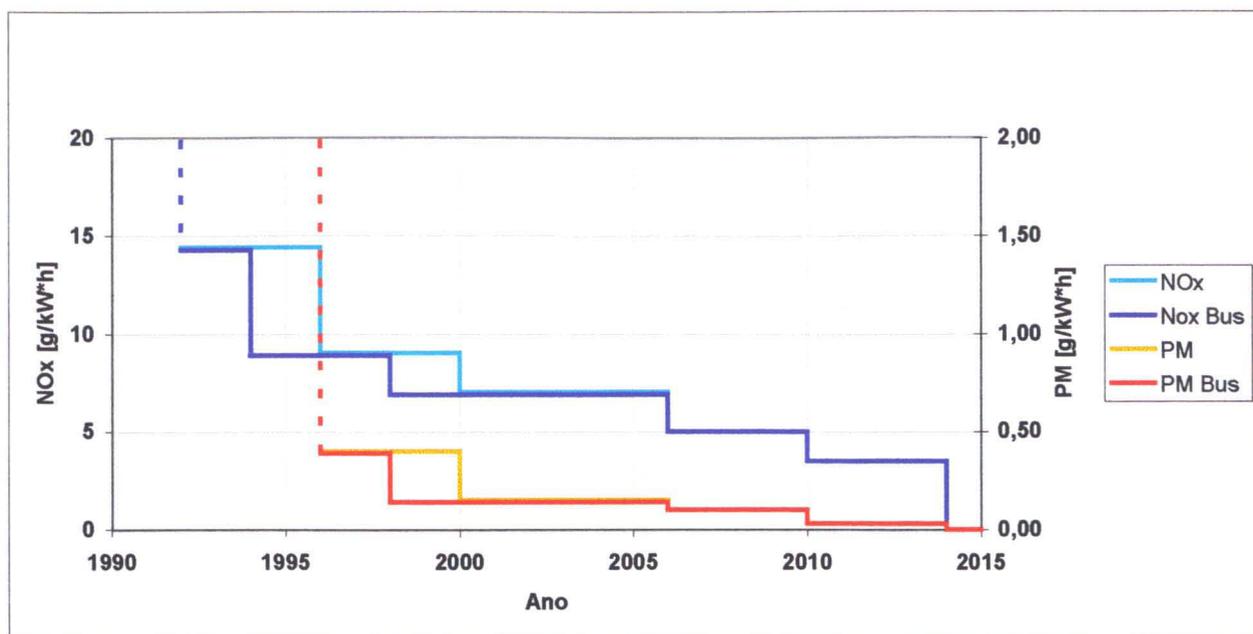


Figura 3 Regulamentação de Emissões Conama para NOx e MP

Fonte: Conama, 1993

Os motores Diesel produzidos no Brasil além de serem comercializados internamente, também são exportados para vários países da América Latina, tendo que atender a legislação específica de cada país. São apresentados na Tabela 8 os limites de emissões de vários países da América Latina, a serem atendidos por motores diesel.

Tabela 8 -LIMITES DE EMISSÃO PARA A AMERICA DO SUL

País	Agencia	Ciclo	ano	PM	NOx	HC	CO	Fumaça	Observações
Chile *	Euro II ou EPA 94	13 pontos ou Transiente	1998-2002 ônibus:	g/kW*h (g/hp*h)				HSU	Para veículos com carga ≤ 3800 kgf, o ciclo FTP 75 EPA (chassis dyno) é requerido para toda legislação.
	Euro III or EPA 98 ⁽¹⁾		1996-2002	0,150 (0,112)	7,00 (5,22)	1,10 (0,82)	4,00 (2,98)	40	
			Sep/2002- ** ⁽¹⁾	0,100 (0,075)	5,00 (3,73)	0,66 (0,49)	2,10 (1,57)	29,1	
Colômbia *	Col 1048	Transiente /13 mode	2001-**	0,134 (0,100)	6,705 (5,00)	1,74 (1,3)	20,79 (15,5)		Para veículos Pesados (mais do que 13 passageiros ou carga > 3860 kgf).
Equador *	INEN 2207	Transiente	2000-**	0,134 ⁽²⁾ (0,1)	6,71 (5,0)	1,74 (1,3)	20,79 (15,5)	50 %	
		13 pontos	2000-**	0,150 (0,112)	7,00 (5,22)	1,10 (0,82)	4,00 (2,98)		
Mercosul (Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai) *	Euro I	13 pontos	1996-1999	0,360	8,00			40	
	Euro II		2000-2004	0,150	7,00	1,10	4,00		
Peru									
Venezuela *			2000-**	0,335 (0,25)	6,705 (5,00)	1,74 (1,30)	20,79 (15,5)	50	Para motores com potência menor ou igual a 114 hp este valor de PM deve ser multiplicado por um fator de 1,7.

* Aceitam certificação da Cetesb; ** A ser definido

(1) Proposto somente para Santiago;

(2) Para ônibus este valor é de 0,07

4 Materiais e Método

4.1 Infra Estrutura Utilizada

Para realização dos ensaios foi utilizado banco dinamométrico do Centro Técnico da empresa Cummins conforme mostrado nas figuras 4,5,6,7 e 8 seguindo Norma ABNT para obtenção de valores de torque e Potência utilizados no cálculo de emissões segundo ciclo de 13 pontos para material particulado.

A coleta do material particulado foi feita utilizando-se um mini túnel de diluição de fabricação AVL. Além dos testes de material particulado, obteve-se valores de emissão gasosa de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxido de nitrogênio como informação complementar em laboratório conforme indicado na figura 6, utilizando – se analisadores de gases de fabricação Horiba .

Para os testes foram utilizados motores diesel de fabricação Cummins, aplicação veicular (figura 5), produzidos e comercializados em conformidade com a legislação brasileira de emissões. A análise das dioxinas e furanos no material particulado amostrado foi realizada por laboratório contratado para esta finalidade.

No Brasil existem poucas opções de laboratórios aptos a desenvolver este tipo de análise e os custos envolvidos somente de análise para cada amostra é de R\$ 1450,00. Foi apresentado um projeto de auxílio a pesquisa à FAPESP que aprovou a liberação de recursos para pagamento das despesas de análise da amostragem. O laboratório contratado foi o Analytical Solutions do Rio de Janeiro, com experiência anterior neste tipo de análise.



Figura 4- Área de preparação de motor para instalação em dinamômetro.



Figura 5- Vista parcial de Instalação de motor em banco dinamométrico



Figura 6-Analísadores de Emissão gasosa de Motores Diesel



Figura 7- Sistema de monitorar dados de teste do motor em dinamômetro

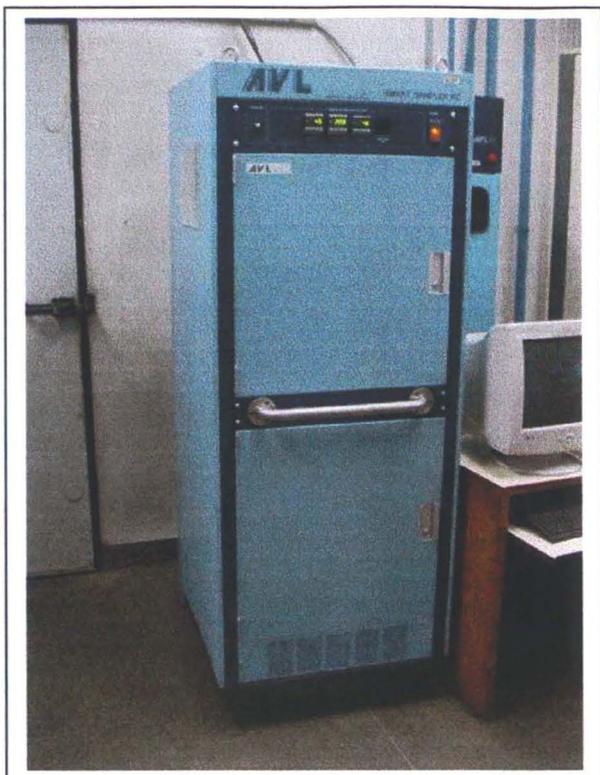


Figura 8 Equipamento para medição de material particulado em motores diesel

4.2- Sistemas de Amostragem

A determinação de emissão do material particulado requer um sistema de diluição capaz de manter a temperatura do gás de escapamento diluído no máximo a 325 K (52°C) e prevenir a condensação de água, um sistema de amostragem do material particulado, filtros de amostragem do material particulado e uma balança de precisão analítica, a qual deve ser mantida em uma câmara de pesagem com condicionamento de ar. Os dois principais sistemas de diluição de amostragem (sistema de diluição do fluxo total e sistema de diluição do fluxo parcial) conforme norma NBR14489 são descritos a seguir, bem como as especificações dos filtros, da balança e da sala de pesagem. No presente experimento foi utilizado o sistema de diluição de fluxo parcial.

4.3 Filtro de Amostragem do Material Particulado

Foram utilizados filtros de membrana à base de fluorcarbono com diâmetro de 70 mm (diâmetro de mancha de 60 mm).

A norma especifica um diâmetro mínimo de 47 mm (diâmetro de mancha de 37 mm). Filtros de maior diâmetro são aceitáveis.

O gás de escapamento foi amostrado por um par de filtros, montados em série (um primário e um secundário), durante a seqüência do ensaio. O filtro secundário estava localizado a não mais que 100 mm após o filtro primário e não estava em contato com o mesmo (conforme especificado).

A massa mínima recomendada de material particulado (carga mínima) no filtro primário de 47 mm é de 0,5 mg e em um filtro primário de 70 mm (diâmetro da mancha de 60 mm) é de 1,3 mg. Cargas mínimas equivalentes a $0,5 \text{ mg}/1075 \text{ mm}^2$ (massa / área da mancha) são recomendadas para outros filtros.

A massa de material particulado amostrada e os respectivos testes estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9 Material Particulado (MP) amostrado por teste

Motor	Teste N°	Amostra	Amostra de MP (mg)
1	1984	A1	3,2
1	1987	A2	3,0
2	2226	A3	1,5
3	2229	A3	2,6
4	2231	A3	1,5
5	2232	A3	1,4
6	2270	A4	2,6
7	2275	A4	1,5
8	2278	A4	2,4
9	2345	A5	1,4
10	2347	A5	1,2
11	2360	A5	2,0
12	2376	A5	1,5
13	2377	A5	1,1
14	2381	A5	1,9
15	2399	A5	2,4
16	2414	A5	2,0
17	2415	A5	2,0
18	2462	A5	1,5

4.3.1 Especificação da Câmara de Pesagem e da Balança de Precisão Analítica

A temperatura de câmara (ou sala) na qual os filtros de particulados foram acondicionados e pesados variaram de ± 6 K para um valor ajustado entre 293 K a 303 K (20°C a 30°C). A umidade relativa variou de $\pm 10\%$ da umidade relativa para um valor ajustado entre 35% a 55%. O ambiente da câmara (ou sala) estava livre de quaisquer contaminantes (tais como pó) que poderiam depositar - se nos filtros na fase de estabilização. Dois filtros de referência, não utilizados, foram pesados ao mesmo tempo, entre as pesagens dos filtros de amostragem. Se a média das massa dos filtros de referencia tivessem variado mais de $\pm 6\%$ da carga mínima recomendada para os filtros entra a pesagem dos filtros de amostragem, todos os filtros de amostragem teriam sido descartados e os ensaios repetidos.

No caso de uma variação de massa compreendida entre $- 3,0\%$ e $- 6,0\%$, pode-se repetir o ensaio ou adicionar a quantidade média de perda de massa à massa líquida de amostra. No caso de uma variação de massa compreendida entre $+ 3,0\%$ e $+ 6,0\%$, pode-se repetir o ensaio ou aceitar os valores medidos da massa dos filtros de amostragem. Se a massa média variar não mais que $\pm 3\%$, utilizam - se as massas medidas dos filtros de amostragem. Os filtros de referencia utilizados tinham a a mesma dimensão e eram do mesmo material que os filtros de amostragem, e são substituídos pelo menos uma vez por mês.

A balança utilizada para determinar a massa dos filtros tem uma incerteza (desvio - padrão) de 2% e uma capacidade de leitura de 1% da carga mínima recomendada para o filtro.

4.4 Sistemas de Amostragem do Material Particulado.

Todas as partes do sistema de diluição e do sistema de amostragem (do tubo de escapamento até o suporte do filtro), as quais estão em contato com gás de escapamento bruto e diluído, foram projetadas para minimizar a deposição ou a alteração do material particulado. Todas as partes foram feitas de material

eletricamente condutivo, que não reaja com os componentes do gás de escapeamento, e são aterradas para prevenir efeitos eletrostáticos.

4.4.1 Sistema de Amostragem do Fluxo Parcial

Neste sistema, a amostragem do material particulado é feita baseando-se na diluição de parte do gás de escapeamento. A massa de emissão de material particulado foi determinada a partir da amostra coletada em um par de filtros e da razão de diluição utilizada, do fluxo de amostragem e do fluxo do gás de escapeamento calculada a partir do fluxo de ar e fluxo de combustível no período do ensaio. Ver o esquema do sistema de diluição de fluxo parcial indicado na figura 9. Somente uma fração fixa do gás do escapeamento diluído (amostragem do tipo fracional) era coletada em cada um dos 13 modos de operação em regime permanente.

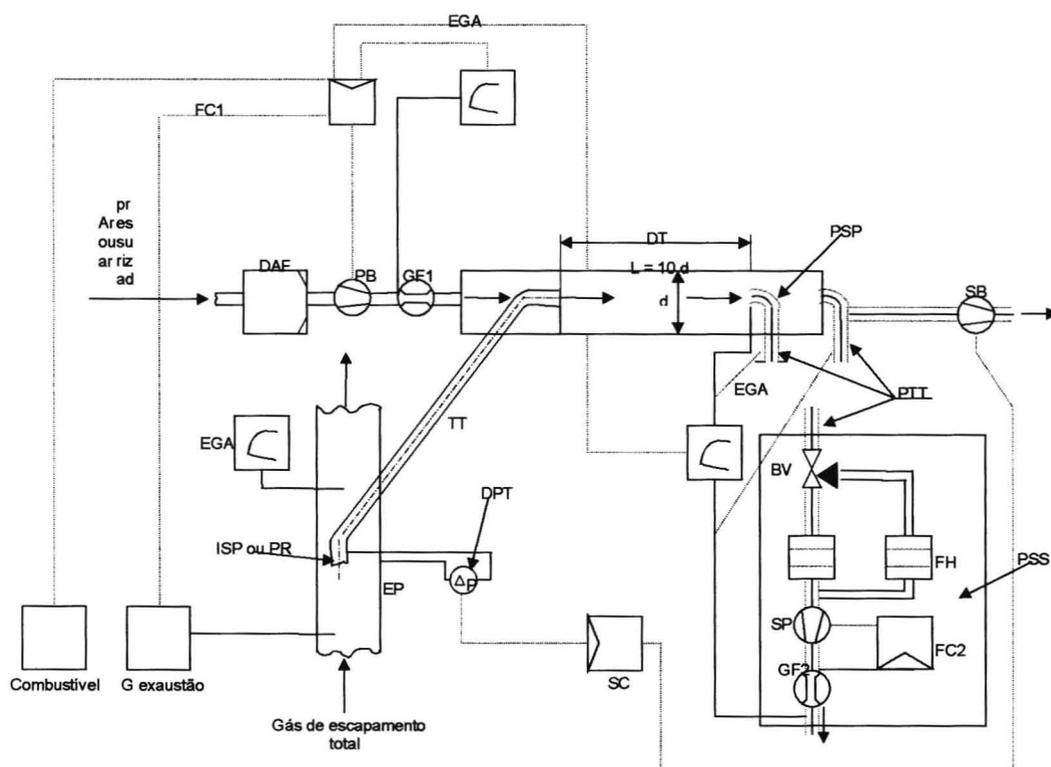


Figura 8– Esquema do sistema de diluição do fluxo parcial

4.4.2 Componentes do Sistema de Diluição do Fluxo Parcial

Tubo de escapamento – Conforme a norma NBR 14489 foi adotado um comprimento de seis vezes o diâmetro do tubo antes e três depois da tomada da sonda. A velocidade do gás de escapamento na sonda de amostragem era maior que 10 m/s e menor que 200 m/s e as variações de pressão no gás de escapamento não excederam ± 500 Pa. Não foi necessário utilizar sistema para reduzir as oscilações de pressão através do uso do próprio sistema de escapamento do veículo (incluindo o silencioso) o que poderia alterar o desempenho do motor, bem como causar a deposição do material particulado.

Sonda de amostragem – A sonda foi instalada com a face voltada para a montante, na linha de centro do tubo de escapamento e tinha um diâmetro interno de 4mm.

Tubo de transferência :

- a) Era isolado de forma que a temperatura do gás no tubo de transferência não fosse menor que 423 K (150°C). Se a temperatura do gás de escapamento fosse menor que 423 K (150°C), a temperatura do gás do tubo de transferência não poderia ser inferior à mesma;
- b) Tinha um diâmetro de 6,4 mm (deve ser maior do que o da sonda que neste caso é de 4mm).
- c) Tinha um comprimento de 900 mm (O comprimento máximo especificado é de 1 000 mm.)

A amostra de material particulado foi coletada na linha de centro do túnel de diluição, a jusante da região de mistura do túnel.

Medidor de vazão do ar de diluição – O medidor de vazão do ar estava localizado de forma a assegurar que a temperatura do ar admitido fosse mantida em 298 K (25°C) ± 5 K.

Túnel de diluição :

- a) diâmetro mínimo de 25 mm .
- b) O gás de escapamento do motor foi dirigido a jusante no ponto onde o ar é introduzido no túnel de diluição e completamente misturado com o ar de diluição através do orifício de mistura.

Sistema de amostragem de particulado – Foi configurado de forma a coletar uma amostra do túnel de diluição, direcionando através dos filtros de amostragem (no equipamento do tipo de amostragem parcial). Para evitar qualquer alteração nos ajustes, a bomba de amostragem trabalhou durante todo o procedimento do ensaio. Um sistema de desvio (*by - pass*) com uma válvula de esfera entra a sonda de amostragem e os porta - filtros foi usada para a passagem da amostra através dos filtros de amostragem no tempo desejado.

Sonda de amostragem do material particulado–Foi instalada com a face voltada para a montante, em um ponto onde o ar de diluição e o gás de escapamento estão bem misturados (isto é, na linha de centro do túnel de diluição, aproximadamente 10 diâmetros do túnel a montante do ponto onde o gás de escapamento entra no túnel de diluição);

- a) diâmetro de 4 mm.

Porta – filtro – Para o filtro primário e o secundário, foi utilizado o mesmo porta - filtro, o qual não estava aquecido.

Bomba de amostragem – Estava localizada a uma distância suficiente do túnel, de forma a manter a temperatura do gás admitido (± 3 K).

Controlador de vazão (vazão de amostra de particulado, opcional) – Foi utilizado um controlador de vazão, de forma a melhorar a precisão da razão de fluxo da amostra de particulado.

Medidor de vazão de gás (vazão da amostra)– O medidor de vazão de amostra (vazão de amostragem do material particulado) estava localizado distante o suficiente do túnel, mantendo desta forma a temperatura do gás admitido constante (± 3 k).

Válvula de esfera Tinha um diâmetro de 12mm portanto maior que o do tubo de amostragem (6mm) conforme especificado e um tempo de acionamento menor que 0,5 s.

4.4.3 Calibração e Verificação da Aparelhagem

O medidor de fluxo de ar e a instrumentação utilizada para determinar a vazão através dos filtros de particulado, que permitem calcular o valor da diluição, foram calibrados com um equipamento de medição de vazão de ar padrão, instalado a montante do instrumento.

As diferenças dos valores obtidos nas medições com o equipamento de medição de ar padrão sempre foram menores que $\pm 1\%$ do máximo valor da operação (indicação máxima de escala) e $\pm 2\%$ do valor do ponto.

O esquema do sistema de amostragem do fluxo parcial é indicado na figura 10.

4.5 Amostragem e Cálculo

4.5.1 Amostragem do Fluxo Parcial

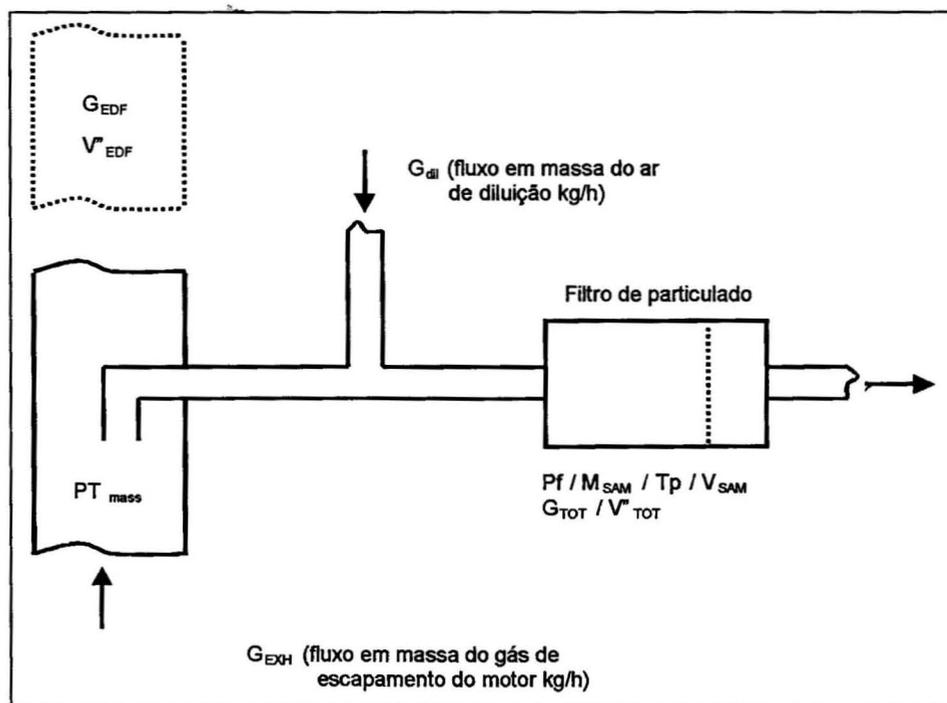


Figura 10-Esquema do sistema de amostragem do fluxo parcial

4.6 Cálculo de Emissão Específica de Material Particulado

O roteiro de cálculo utilizado conforme norma NBR 14489 e respectivas fórmulas está indicado na sequência a seguir. Para os testes realizados este roteiro está inserido em uma planilha eletrônica, a qual é parte integrante do equipamento de medição neste caso de fabricação AVL.

Rotação de potência máxima, intermediária e marcha lenta e respectivas cargas para cada ponto. Temperatura ambiente, umidade relativa, vazão de ar, vazão de combustível.

$$\overline{PT} = \frac{PT_{mass}}{\sum (P_i - P_{aux., i}) WF_i}$$

onde:

\overline{PT} é a emissão específica de material particulado, em gramas por quilowatts – hora;

PT_{mass} é o fluxo da massa de material particulado do motor, em gramas por hora;

P_i é a potência efetiva observada em cada ponto do ciclo, em quilowatts;

$P_{aux., i}$ é a potência dissipada pelos equipamentos auxiliares em cada ponto do ciclo, em quilowatts;

WF_i é o fator de ponderação de cada ponto do ciclo conforme a tabela 10.

- O fluxo da massa de material particulado (PT_{mass}) foi calculado da seguinte forma:

$$PT_{mass} = \frac{Pf \times \overline{G_{EDF}}}{M_{SAM}}$$

onde:

Pf é a massa do material particulado, em miligramas:

\bar{G}_{EDF} é o fluxo da massa equivalente do gás de escapamento diluído, ponderado, em quilogramas por hora;

M_{SAM} é a massa amostrada no sistema de filtragem durante o ciclo, em gramas, determinada por $\sum (G_{TOT, i} \times t_{p_i})$;

$G_{TOT, i}$ é o fluxo da massa do gás de escapamento diluído no sistema de filtragem, em cada ponto do ciclo, em gramas por segundo;

t_{p_i} é o tempo de amostragem do material particulado, em segundos, conforme a tabela 1;

- Os valor de \bar{G}_{EDF} e M_{SAM} do ciclo são determinados pela somatória dos valores médios dos pontos individuais, conforme segue:

$$\bar{G}_{EDF} = \sum (G_{EDF, i} \times WF_i)$$

$$M_{SAM} = \sum M_{SAM, i}$$

4.7 Cálculo do Fator de Ponderação Efetivo (WF_E) – (condição de validação do ensaio)

Para cada ponto (i), é definido por:

$$WF_{E, i} = \frac{M_{SAM, i} \times \bar{G}_{EDF}}{M_{SAM} \times G_{EDF, i}}$$

- Para validação do ensaio, os valores dos fatores de ponderação efetivos devem estar dentro de $\pm 0,003$ dos fatores de ponderação listados conforme a tabela 11.

4.8 Condições para Validação dos Resultados

Em atendimento a Norma NBR14489 para a correta obtenção dos resultados finais de emissão específica do material particulado, foram executados os cálculos para G_{EDF} a seguir:

Sistema com medição do fluxo de massa:

$$G_{EDF,i} = G_{EXH,i} \times q_i$$

onde:

$$q_i = \frac{GTOT,i}{GTOT,i - GDIL,i}$$

onde

$$q_i = \frac{V''_{DIL,i} + (V''_{EXH,i} \cdot r)}{V''_{EXH,i} \cdot r}$$

onde:

$GTOT,i$ é o fluxo de massa do gás de escapamento diluído, através do filtro de amostragem, em cada ponto do ciclo em gramas por segundo.

q_i é a razão de diluição em cada ponto do ciclo;

G_{DIL} é o fluxo da massa do ar de diluição, em quilogramas por hora;

r é a razão entre a área da sonda e o tubo de escapamento

4.9 Determinação das Emissões Gasosas

Embora não sendo o objetivo principal do presente estudo, foram executadas medições das emissões gasosas (HC, CO e NOx) durante os testes.

Para cálculo das emissões, é necessário conhecer a vazão de gás de escapamento. Para tanto, o método a seguir foi utilizado.

4.9.1 – Medição indireta – Obtida a partir das medições do fluxo de massa ou vazão de ar de admissão e do combustível.

4.9.2 Fluxo de Massa (base úmida¹⁾)

$$G''_{EXH} = G''_{AIR} + G_{FUEL}$$

onde:

G''_{EXH} é o fluxo de massa de gás de escapamento (base úmida), em quilogramas por hora;

G''_{AIR} é o fluxo de massa de ar de admissão (base úmida), em quilogramas por hora;

G_{FUEL} é o fluxo de massa de combustível, em quilogramas por hora.

NOTA: Conforme a medição do consumo de combustível, este valor foi obtido diretamente (medição gravimétrica) .

V''_{AIR} é a vazão do ar de admissão (base úmida), em metros cúbicos por hora.

NOTA: No caso de medidores de vazão com lóbulos (tipo Roots), ver anexo C

\overline{CO} , $\overline{NO_x}$, \overline{HC} são emissões específicas ponderadas de CO, NO_x e HC, em base úmida, em gramas por quilowatts – hora;

4.10 Fator de Ponderação

WF é o fator de ponderação para cada regime de operação do motor, obtido através da tabela 11.

A Tabela 10 mostra os principais parâmetros registrados pelo equipamento de medição de material particulado durante o ciclo de testes (13 pontos).

Tabela 10 – Parâmetros registrados pelo equipamento de medição de material particulado

Passo	GtotRes (g/s)	Gexh(kg/h)	GedfRes (kg/h)	WfeffTest	Rotação (RPM)	Torque (N.m)	Potência (KW).	Sample Time (s)	TExhMaxRe s	TExhMinRes	TInletMaxRe s	TInletMinRes	TDiAirMaxR es	TDiAirMinRe s	TFilterMaxR es	TFilterMinRe s	vazão diesel kg/h	vazão diesel kg
	(a)	(b)	(c)	(de)				(e)										
1	1,4	133,7	1407,6	0,0833	815	5,4	0,5	83,36	266,62	235,22	196,34	190,46	25,96	25,15	35,53	32,57	1,1	0,03
2	1,4	268,4	1418,6	0,0802	1560	73	12	80,47	176,30	173,54	203,21	197,84	24,02	23,33	33,76	30,49	4,3	0,10
3	1,4	284,6	1419,2	0,0802	1560	181	30	81,58	227,28	224,21	203,21	195,09	23,71	22,89	33,89	31,06	7,2	0,16
4	1,4	351	1423,1	0,0802	1560	362	59	80,78	326,73	322,60	201,96	190,96	23,71	23,08	34,08	30,74	13,1	0,29
5	1,4	444,4	1424,2	0,0802	1560	543	89	80,75	408,36	405,17	206,52	189,71	24,08	23,46	34,90	31,63	19,6	0,44
6	1,4	566,7	1406,7	0,2502	1560	725	118	25,10	473,48	464,78	205,27	189,21	24,83	24,08	36,85	32,95	26,6	0,19
7	1,4	133,7	1428,9	0,0833	815	5,4	0,5	83,92	259,36	228,84	202,71	190,71	24,83	24,08	34,46	29,99	1,0	0,02
8	1,4	970,1	1445,4	0,1000	2600	578	157	100,81	428,69	425,50	202,96	190,46	24,77	24,02	41,19	37,79	35,1	0,98
9	1,4	796,8	1558,2	0,0203	2600	434	118	20,58	381,65	381,21	205,27	201,40	25,02	24,46	40,31	36,91	26,5	0,15
10	1,4	626,7	1561,6	0,0202	2600	290	79	20,55	326,98	326,73	188,96	184,34	24,58	23,83	36,85	33,95	18,1	0,10
11	1,4	489,7	1509,9	0,0202	2600	145	39	20,52	253,42	252,67	190,21	185,15	24,21	23,46	34,90	31,88	11,2	0,06
12	1,4	437,6	1498,4	0,0202	2600	58	16	20,52	201,82	201,32	189,46	183,84	23,14	23,14	33,51	31,63	7,5	0,04
13	1,4	133,7	1441,1	0,0834	815	5,4	0,5	83,89	139,45	127,57	201,40	175,72	23,52	22,77	32,25	29,05	1,1	0,03

(a)- Fluxo de massa do gás de escapamento diluído para cada ponto; (b)Volume de gases de escapamento;

(c) Fluxo de massa do gás de escapamento diluído; (d)Fator de ponderação; (e) Tempo de amostragem;

4.11 Coleta de Amostras

O ensaio foi realizado com o motor instalado em um banco dinamométrico (Anexo A2), determinando-se inicialmente o torque a plena carga, nas rotações determinadas para o ensaio. O motor e seus dispositivos de controle tinham acumulado um número suficiente de horas de funcionamento para a estabilização das emissões e estavam aquecidos, com as pressões e temperaturas estabilizadas, conforme recomendação do fabricante. As emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos(HC), óxido de nitrogênio (NOx) e material particulado (PM) foram medidas simultaneamente durante o ciclo de 13 pontos, em regime constante, conforme a Tabela 11.

Ao término do ensaio, os elementos filtrantes foram levados à sala de pesagem, e após pesados condicionados em embalagem apropriada e enviados para o laboratório de análise de dioxinas e furanos. A massa de material particulado (PM) corresponde à soma das massas coletadas nos filtros primário e secundário.

Tabela 11 – Características do ciclo de ensaio

Ponto do ciclo	Rotação (rpm)	Porcentagem de torque ¹⁾	Tempo ¹⁾ em regime (min.)	Tempo acumulado (min.)	Fator de ponderação	Tempo ³⁾ de amostragem (s)
1	Marcha lenta	0	6,0	6,0	0,25/3	83
2	Intermediária	10	6,0	12,0	0,08	80
3	Intermediária	25	6,0	18,0	0,08	80
4	Intermediária	50	6,0	24,0	0,08	80
5	Intermediária	75	6,0	30,0	0,08	80
6	Intermediária	100	6,0	36,0	0,25	25
7	Intermediária	0	6,0	42,0	0,25/3	83
8	Nominal	100	6,0	48,0	0,1	100
9	Nominal	75	6,0	54,0	0,02	20
10	Nominal	50	6,0	60,0	0,02	20
11	Nominal	25	6,0	66,0	0,02	20
12	Nominal	10	6,0	72,0	0,02	20
13	Marcha Lenta	0	6,0	78,0	0,25/3	83

1) Admite – se uma tolerância de $\pm 2\%$ do máximo torque na rotação de ensaio.

2) Visto que o ensaio representa um ciclo dinâmico, os tempos devem ser respeitados sem interrupções.

3) Tempo no qual o gás de escapamento flui pelo conjunto de filtro no túnel de material particulado.

O combustível utilizado foi aquele recomendado para a finalidade do ensaio e declarado na apresentação dos resultados. Para homologação / certificação, usa-se o combustível padrão especificado na legislação em vigor.

As condições seguintes foram atendidas durante o ensaio de emissão, bem como a temperatura do ar de admissão e a pressão barométrica obedeceram as relações a seguir:

Para motores naturalmente aspirados ou mecanicamente sobrealimentados:

$$0,96 \leq \left[\frac{99}{P_s} \right] x \left[\frac{T}{298} \right]^{0,7} \leq 1,06$$

onde:

T é a temperatura de admissão, em Kelvin;

P_s é a pressão barométrica seca, em quilopascals, calculada conforme segue:

$$P_s = P_b - P_v$$

Sendo: P_v = pressão de vapor, em quilopascals, definida pela equação:

$$P_v = \frac{1}{7,5} \left\{ e^{\left[\frac{21,106 - \frac{5345,5}{(T_{BU} + 273)}}{7,5} \right]} - 0,49(T_{BS} - T_{BU}) \left(\frac{P_b}{100} \right) \right\}; \text{onde:}$$

T_{BS} é a temperatura do bulbo seco, em graus Celsius;

T_{BU} é a temperatura do bulbo úmido, em graus Celsius;

P_b é a pressão barométrica, em quilopascals.

NOTA – a pressão barométrica é obtida corrigindo-se a pressão observada, conforme instruções do fabricante do barômetro, quando aplicável.

Para motores turboalimentados, com ou sem pós – arrefecedor:

$$0,96 \leq \left[\frac{99}{P_s} \right]^{0,7} X \left[\frac{T}{298} \right]^{1,5} \leq 1,06$$

Os motores utilizados nos testes tinham sistema de pós- arrefecimento.

No mínimo 2 h antes do ensaio, cada filtro de material particulado é colocado em uma placa de Petri fechada, a qual não é selada, e mantido na câmara de pesagem para estabilização. No fim do período de estabilização cada filtro foi pesado e teve seu peso registrado. O filtro foi então armazenado na placa de Petri, e permaneceu na sala de pesagem até o momento do seu uso, ou em um porta filtro selado. Qualquer filtro não utilizado no intervalo de uma hora após ser removido da câmara de pesagem deve ser pesado novamente antes do uso.

O período de aquecimento do equipamento antes do ensaio deve estar de acordo com as recomendações do fabricante.

Durante cada ponto do ciclo, a rotação ajustada não variou mais que 50 rpm, o torque não variou mais que 2% do torque máximo na rotação de medição e o tempo ajustado não variou mais que 5% do respectivo tempo estabelecido na tabela 11.

A temperatura do combustível, medida na entrada da bomba injetora conforme a NBR ISO 1585, foi mantida entre 306 K e 316 K (33°C e 43°C). O regulador de rotações e o sistema de injeção estavam ajustados conforme estabelecidos pelo fabricante em seus manuais técnicos.

Os seguintes passos foram observados durante os ensaios:

- equipamentos e sondas de amostragem estavam instalados.
- o sistema de resfriamento e o sistema de diluição do sistema de diluição do fluxo parcial estavam ligados;
- o motor foi ligado e aquecido até que as pressões e temperaturas atingissem o equilíbrio;

- a curva de torque a plena carga foi determinada experimentalmente para definir os valores especificados para os pontos de teste e a máxima potência absorvida pelos equipamentos acionados pelo motor e declarados pelo fabricante para serem aplicados ao tipo de motor em teste;
- o valor ajustado no dinamômetro para cada rotação e carga foi calculado através da seguinte equação:

$$S = P_{\min} \cdot X \frac{L}{100} + P_{\text{aux}}; \text{ onde:}$$

L é a porcentagem do torque conforme indicado na tabela 1;

S é o valor ajustado no dinamômetro;

P_{\min} . É a mínima potência líquida do motor, conforme indicado na linha (E) da tabela 10;

P_{aux} é a potência absorvida total, permitida pelos equipamentos acionados pelo motor, subtraída a potência de qualquer equipamento realmente acionado pelo motor ($P_{\text{aux}} = D - B$, da tabela 12).

Tabela 12 – Potências características do motor

Condição	Potência em diferentes rotações KW	
	Intermediária	Nominal
(A)		
(B)		
(C)		
(D)		
(E)		

- (A) Potência máxima medida no teste (kW);
- (B) Potência total absorvida pelos equipamentos acionados pelo motor (kW);
- (C) Potência bruta do motor (kW); ($C = A + B$);
- (D) Potência máxima absorvida admitida, conforme declarado pelo fabricante para os equipamento acionados pelo motor, nas rotações intermediárias e nominal (kW).
- (E) Potência mínima líquida do motor (kW) ($E = C - D$).
- os analisadores de emissões devem ser ajustados em zero e fundo de escala (span) e o sistema de amostragem do material particulado deve ser ligado.
 - para um sistema de diluição parcial, a razão de diluição deve ser ajustada de modo a manter a temperatura do gás de escapamento diluído até no máximo 325 K (52°C) imediatamente antes dos filtros de amostragem do material particulado, de modo que o máximo fluxo de calor seja determinado a partir do gás de escapamento e/ou temperatura;
 - a faixa de velocidade do gás de escapamento e as oscilações de pressão foram verificadas e ajustadas de acordo com o requerido nos procedimentos de testes.
 - a seqüência do teste foi iniciada. O motor foi operado por 6 min em cada ponto, ajustando – se a rotação e a carga do motor no primeiro minuto.
 - Para amostragem do material particulado, somente um par de filtros (os filtros primário e secundário) foram usados para o ensaio completo. Com o sistema de fluxo parcial, o produto da razão de diluição e a vazão de gás de escapamento para cada ponto não foi maior que $\pm 7\%$ da média de todos os pontos. A massa de amostragem que flui através dos filtros de particulado (M_{sam}) foi ajustada a cada ponto, para se ter em conta o fator de ponderação do ponto e a razão de vazão do ar ou de combustível;

- um tempo de amostragem de no mínimo 20 s é recomendado para os gases. A amostragem deve ser realizada o mais tarde possível em cada ponto. A rotação e a carga de motor, a temperatura do ar de admissão e a vazão do gás de escapamento devem ser registradas durante os últimos 5 min de cada ponto, com a rotação e a carga requeridas sendo mantidas durante o tempo de amostragem do particulado, mas em qualquer caso durante o último minuto de cada ponto;
- qualquer dado adicional requerido para cálculo foi lido e registrado;
- o zero e fundo de escala ajustados para analisadores foram checados e reajustados, como requerido, pelo menos no final do teste;
- o teste foi considerado satisfatório pois o ajuste necessário ao seu final não excedeu a exatidão dos analisadores.

4.12. Condições de Ensaio do Ciclo 13 Pontos

Os motores utilizados em testes de engenharia, são de fabricação Cummins aplicação automotiva, denominados “família B” e “família C” modelos B 3.9 , 5.9 e 8.3, com potência e torque máximos medidos conforme indicado na tabela tabela 13.

Tabela 13- Valores de potência, torque máximo e respectivas rotações medidos em testes em dinamômetro.

Motor	Amostra	Teste N ^o	Modelo do Motor	Potencia/Rotação hp/rpm	Torque/Rotação Lbf.ft/rpm
1	A1	1984	3.9	162/2700	375/1500
1	A2	1987	3.9	161,4/2700	370/1500
2	A3	2226	3.9	139,8/2700	373/1500
3	A3	2229	3.9	149,9/2700	369/1500
4	A3	2231	3.9	138,8/2700	362/1500
5	A3	2232	5.9	190/2600	420/1500
6	A4	2270	5.9	210/2600	533/1500
7	A4	2275	5.9	170/2600	404/1500
8	A4	2278	8.3	300/2200	823/1500
9	A5	2345	5.9	189/2600	435/1500
10	A5	2347	8.3	256/2200	763/1500
11	A5	2360	8.3	277/2200	822/1500
12	A5	2376	5.9	193/2200	515/1560
13	A5	2377	8.3	246/2200	738/1500
14	A5	2381	8.3	213/2200	612/1600
15	A5	2399	8.3	298/2200	859/1500
16	A5	2414	8.3	218/2200	644/1500
17	A5	2415	8.3	293/2200	852/1500
18	A5	2462	5.9	204/2200	513/1560

Os ensaios foram realizados com os motores instalados em banco dinamométrico, determinando - se inicialmente o torque a plena carga, nas rotações de potência e torque máximos e respectivas rpm pré determinadas para o ensaio. O motor e seus dispositivos de controle tinham acumulado em torno de 2 horas de funcionamento para a estabilização das emissões e estavam aquecidos, com as pressões e temperaturas estabilizadas, conforme recomendação do fabricante do motor (Cummins). As emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos(HC), óxido de nitrogênio (NOx) e material particulado (PM) foram medidas

simultaneamente durante o ciclo de 13 pontos, em regime constante, conforme a tabela 10 que apresenta os resultados para o motor de nº 6.

A temperatura do combustível, medida na entrada da bomba injetora conforme a NBR ISO 1585, foi mantida entre 306 K e 316 K (33°C e 43°C). O regulador de rotações e o sistema de injeção estavam ajustados conforme estabelecido pelo fabricante.

Os seguintes passos foram observados durante os ensaios:

- equipamentos e sondas de amostragem estavam instalados.
- o sistema de resfriamento e o sistema de diluição do sistema de diluição do fluxo parcial estavam ligados;
- o motor foi ligado e aquecido até que as pressões e temperaturas atingissem o equilíbrio; as temperaturas mais significativas durante o teste que podem estar relacionadas a formação de dioxinas e furanos no processo de combustão estão indicadas na tabela 29.
- a curva de torque a plena carga foi determinada experimentalmente para definir os valores especificados para os pontos de teste.

Foram executados dois testes inicialmente no motor “A” conforme procedimento ciclo 13 pontos nas mesmas condições e em seqüência para verificar a repetibilidade dos resultados .

Foi utilizado um mini túnel para diluição dos gases de escape e filtros para coleta do material particulado. Os testes seguiram a norma NBR 14489 da ABNT (ABNT, 2000)

Para verificação das emissões gasosas de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e oxido de nitrogênio foram utilizados analisadores de gases de escape e gases de referência.

Os testes foram executados utilizando diesel de referência conforme LEI Nº 8.723 de 28 de Outubro de 1993 e a análise físico-química está indicada na Tabela 14

Tabela 14- Características do combustível Diesel utilizado nos testes de emissões

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Enxofre total	D 4294	0,0500 max	0.0201	% massa
Ponto de fulgor	D 93	55,0 min	67.5	grau C
Viscosidade cinemática a 37,8 GC	D 445	2,500 a 3,500	3.027	cSt
Cinzas	D 482	0,010 max	0.001	% massa
Índice de cetano calculado	D 976	48,0 a 54,0	48.8	
Ponto de entupimento	N 2332	-5 max	-12	grau C
Densidade relativa a 20/4 GC	D 4052	0,8350 a 0,8450	0.8422	
Corrosividade ao cobre 3H 50 GC	D 130	1 max	1	
RCR nos 10% finais da destilação	D 524	0,20 max	0.08	% massa
Água e sedimentos	D 1796	0,05 max	0,000	% volume
Cor ASTM	D 1500	3,0 max	L 1,0	
Aspecto	VIS000	PASS	PASS	
Insolúveis totais	D 5304	Anotar	0,0	mg/100 ml
Relação hidrogênio / carbono	N 1610	Anotar	6.6	% molar
50% recuperados	D 86	245,0 min	271,0	grau C
90% recuperados	D 86	320,0 a 340,0	332,0	grau C
Ponto final de ebulição	D 86	370,0 max	355.4	grau C

Fonte :Petrobras (Anexo 3)

4.13. Obtenção das Amostras

As amostras (A1,A2 , A3 e A4) de material particulado proveniente dos gases de escape dos motores foram coletadas em filtros de fibra de vidro revestidos com fluorcarbono seguindo o ciclo de ensaio e método 13 pontos realizado em banco dinamométrico conforme norma NBR 14489 (ABNT 2000), conforme exigido pela legislação nacional de teste emissões de motores de veículos pesados (CONAMA 1993). Nesse método de 13 pontos o motor é submetido a 13 condições distintas de testes, sendo cinco na rotação de torque máximo, cinco na rotação de potência máxima e três em marcha lenta. A amostragem é feita no último minuto de cada condição de teste.

Para a amostra A4 adicionalmente à coleta de material particulado, foi coletada também amostra gasosa através de um filtro “PUF”.

4.14 Procedimentos Utilizados

Os filtros utilizados foram previamente tratados em extrator soxhlet com tolueno por 2-3 horas e secos em estufa a vácuo à temperatura ambiente. Os filtros foram colocados em placas de Petri vedadas com fita de Teflon. O gás de escapamento foi amostrado em um par de filtro, montados em série (um primário e um secundário), durante a seqüência do ensaio. O filtro secundário estava localizado a não mais que 100 mm após o filtro primário e não estava em contato com o mesmo. Foi executado o teste ciclo 13 pontos conforme norma NBR 14489 (ABNT 2000) com duração de 78 minutos.

Ao final do teste o filtro primário foi retirado do amostrador, colocado no recipiente original, selado e transportado, via aérea, em caixa térmica com gelo seco, para o laboratório de análise. Para os testes executados com o motor "A" foi enviado também o filtro secundário para a análise em laboratório.

O material foi enviado via expressa o que assegurou um tempo de menos de 24 hs em trânsito desde o embarque em Guarulhos até o recebimento pelo laboratório de análise localizado na cidade do Rio de Janeiro.

Junto com cada lote de amostras, retornou ao laboratório o respectivo lote de filtros em branco, aclimatados no mesmo ambiente de teste dos motores e que receberam o mesmo tratamento das amostras.

Para assegurar confiabilidade de informações no manuseio dos filtros pelo laboratório de análise as placas de Petri. (contendo os respectivos filtros) receberam a identificação indicada na tabela 13.

O projeto aprovado para desenvolvimento da dissertação de mestrado previa no seu plano de atividades coleta de amostras de material particulado em três motores distribuídos da forma indicada na tabela 15.

Tabela 15: Plano Inicial de Atividades

Motor N°	Amostra	Quantidade de teste por amostra	Branco
1	A1	1	B1
1	A2	1	B1
2	A3	1	B2
2	A4	1	B2
3	A5	1	B3
3	A6	1	B3
Total de amostras a serem analisada	6		3

Este plano prevendo dois testes nas mesmas condições em um mesmo motor tinha como objetivo avaliar e assegurar a repetibilidade dos resultados obtidos (apresentados na Tabela 16) e por conseqüência uma maior confiabilidade no método, procedimentos e condições de ensaio utilizados. Na execução dos experimentos somente o motor n°1 teve seu teste repetido. Os outros testes foram feitos com 17 motores diferentes pertencentes a duas famílias de motores (B e C).

Tabela 16 Testes de emissões ciclo 13 pontos para as amostras A1 e A2

Resultados dos testes de emissões							
Motor	Teste N°	Amostra	CO	HC	Nox	MP	MP
			G/KW.h				mg
1	1984	A1	0,703	0,175	5,628	0,184	3,337
1	1987	A2	0,732	0,201	5,918	0,174'	3,143

Foram introduzidas alterações no planejamento de coleta de amostras em decorrência dos resultados iniciais obtidos quanto a presença de dioxinas e furanos no material particulado analisado das amostras A1 e A2.

Com o objetivo de facilitar o entendimento das atividades de coleta executadas, estas foram identificadas em etapas conforme indicado na Tabela 17

Tabela 17-Etapas de coleta de amostras de material para análise

Amostra	Etapa	Material Coletado
A1	1	Material particulado
A2	1	Material Particulado
A3	2	Material Particulado
A4	3	Material Particulado e Gases
A5	4	Material Particulado e Gases

O resultado obtido com o motor 1 indica repetibilidade esperada pelo método, procedimento e condições de ensaio utilizados.

No entanto, como está demonstrado no item 5.3 (níveis de dioxinas e furanos nas amostras) os valores encontrados nas amostras A1 e A2 ficaram abaixo do limite de detecção.

A partir do resultado de análise obtido nas amostras A1 e A2 foi revisto o plano de testes (Tabela 18) e alterações foram introduzidas (aumento da quantidade de material coletado) para a coleta da amostra a A3 (etapa 2), visando assegurar condições mais favoráveis nas amostras a serem analisadas quanto à detecção de dioxinas e furanos.

Tabela 18-Plano de coletas para a amostra A3

Motor	Previsão Inicial de coleta (Projeto)	Plano de Coleta adotado
	-	-Etapa3
2	X	X
3		X
4		X
5		X
Total	1	4

A alteração do número de testes realizados na amostra A3 de 1 para 4 teve como objetivo aumentar a quantidade de material particulado amostrado.

O plano de coletas para a amostra A4 está indicado na Tabela 19

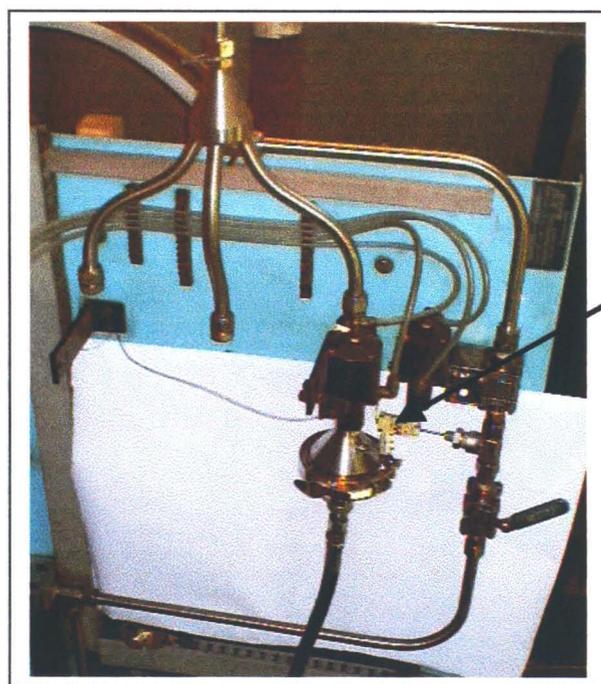
Tabela 19-Plano de coletas para a amostra A4

Motor	Previsão Inicial de coleta (Projeto)	Plano de Coletada adotado
	-Etapa 1	-Etapa3
3	X	-
6	-	X
7	-	X
8	-	X
Total	1	3

Na coleta de material A4 foi introduzida a utilização de um filtro cilíndrico de espuma de poliuretano instalado em um porta filtros na mesma linha e em sequência ao filtro de coleta de material particulado conforme indicado nas Figuras 11 e 12. Este filtro teve como finalidade reter a parte gasosa das emissões para análise das dioxinas e furanos.

Tabela 20-Plano de coletas para a amostra A5

Motor N°	Previsão Inicial de coleta (Projeto) -Etapa 1	Plano de Coletada adotado -Etapa 4
4	X	-
9	-	X
10		X
11		X
12		X
13		X
14		X
15		X
16	-	X
17		X
18	-	X
Total	1	10



Porta filtro
(Coleta de material particulado)

Figura 11 Equipamento para instalação de filtros de coleta de material particulado

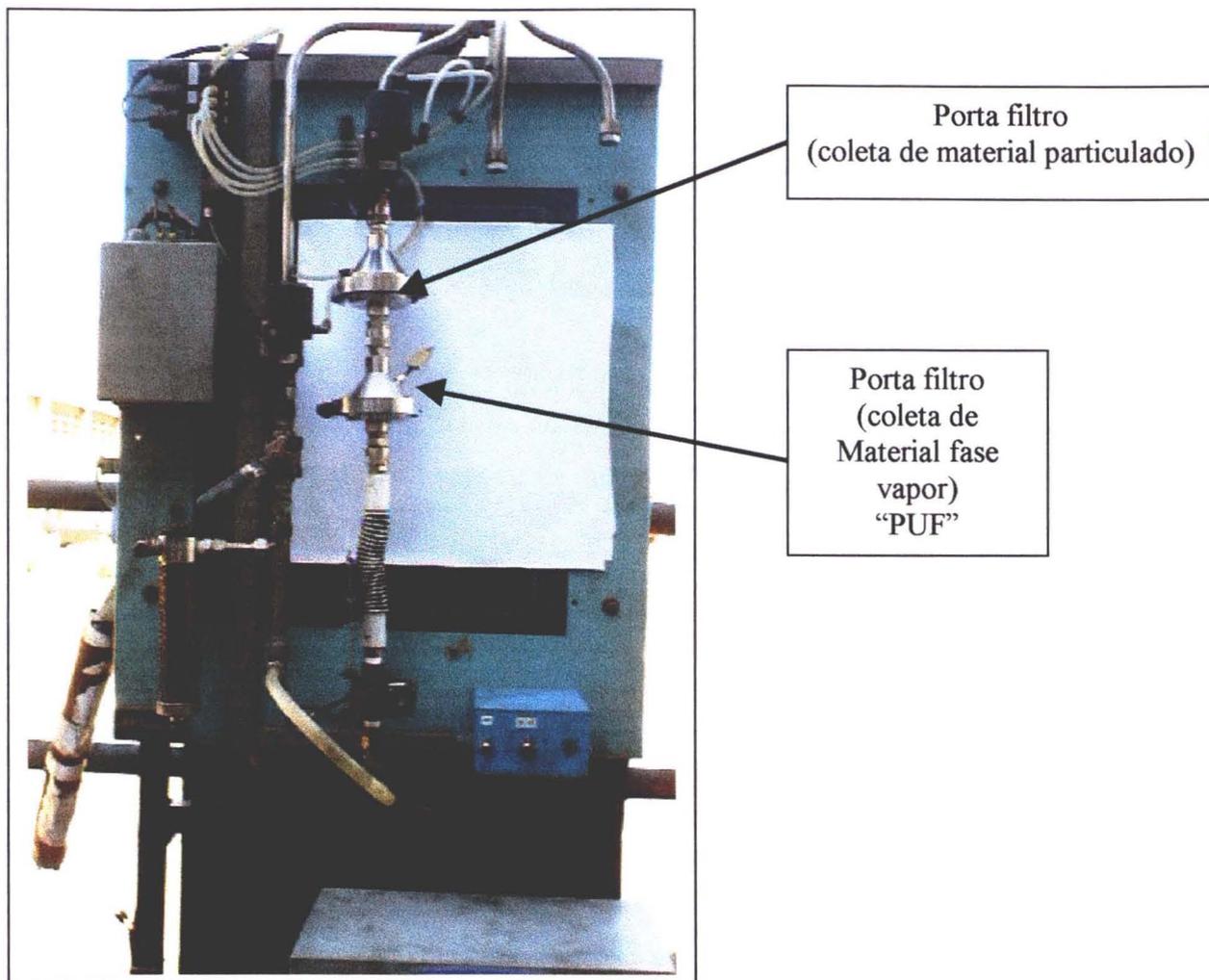


Figura 12 Equipamento para instalação de filtros para coleta de material particulado e gases.

Tabela 20 – Identificação dos filtros utilizados na coleta

Amostra	Filtro Primário de coleta de material (identificação)	Filtro secundário de coleta de material (identificação)	Filtro Branco (identificação)
A1	A1	A2	A3
A2	B1	B2	B3
A3	A3(MP)	-	A3(Branco)
A4	A4(MP) e A4 (Gases)	-	A4(Branco)
A5	A5(MP) e A5(Gases)	-	A5(Branco)

4.15 Procedimentos de Análise em Laboratório

4.15.1 Procedimentos de Extração e Clean-up

Conforme relatórios da Analytical Solutions (N^o:2289, 2778 e 2864), as amostras foram processadas de acordo com os procedimentos definidos no Procedimento Laboratorial Padrão #1. Em resumo, a amostra foi fortificada com padrões isotópicos ¹³C, e posteriormente extraídas com diclorometano. Os extratos orgânicos foram então concentrados em um concentrador de célula fechada TurboVap.

Os extratos foram dissolvidos em 1 ml de hexano e tratados com uma coluna de ácido sulfúrico e sílica gel. A fração de hexano foi finalmente submetida ao tratamento com florisil. A fração orgânica foi então levada a secar anteriormente à análise por CG/EM.

Imediatamente antes das análises por CG/EM, foram adicionados às amostras e ao branco fortificado com ¹³C₆-1,2,3,4-TCDD e 15 µl de nonano. Uma alíquota desta solução foi injetada no sistema CG/EM.

4.15.2 Descrição da Metodologia Analítica

A metodologia analítica seguida, conforme relatórios do laboratório Analytical Solutions (N^o:2289, 2778 e 2864) pode ser resumida como a seguir:

Padrões internos isotopicamente estáveis são adicionados em concentrações definidas às amostras anteriormente aos processos de extração e clean up.

Uma solução padrão contendo o primeiro e o último isômeros conhecidos de tetra, penta, hexa e hepta furanos é injetada no sistema CG/EM com monitoramento para todos os homólogos. Desta forma é definida a janela de aquisição apropriada para a aquisição de dados multi-grupo na análise de amostras. A janela de eluição resultante é incorporada às tabelas de aquisição multi-grupo.

A seguir, outra solução contendo o composto nativo 2378 TCDD além dos isômeros semelhantes conhecidos é injetada. Isto possibilita ao sistema a identificação de 2378-TCDD pela coluna.

Dois valores de massa são monitorados para cada congênere nativo e isotópico, possibilitando a verificação da razão isotópica obtida com o valor teórico como confirmação adicional da identidade do composto. Observar que apesar da operação do espectrômetro de massas ocorrer com poder de resolução 5,000 ainda persistem outros compostos que podem sobreviver ao processo de clean up e apresentar uma massa próxima o suficiente para gerar uma resposta nos canais relativos às dioxinas e furanos. Para auxiliar na identificação destes interferentes dois outros valores de massa são monitorados. Primeiramente as espécies de íon molecular para difenil éteres policlorados que geram fragmentos em seus espectros exatamente iguais aos furanos, se a resposta observada neste canal coincidir com as massas dos furanos, então os picos serão descartados. Depois, como parte do procedimento de verificação da performance do sistema, a chamada “lock mass” de perfluoroquerosene (continuamente alimentada durante toda a corrida cromatográfica) é monitorada visando quaisquer desvios durante a análise. Desta forma, é possível monitorar a “lock mass” antes mesmo da correção dos desvios de tempo de retenção. Na ausência de grandes quantidades de outros compostos, este traço deve aparecer como uma linha reta, porém, se picos intensos (centenas de nanogramas ou microgramas) forem eluídos da coluna cromatográfica, a sensibilidade da fonte de íons é suprimida e um leve “pico negativo” é observado. Se tal pico coeluir com alguns interferentes, também será descartado (segundo narrativa de amostra).

Padrões de ambos os congêneros nativos e isotópicos da classe 2378 de interesse são injetados seqüencialmente, a partir do mais diluído.

Todos os congêneres nativos da classe 2378 são quantificados por métodos de diluição isotópica relativamente a seus padrões internos isotópicamente marcados. Para a quantificação do teor “total” dos congêneres diferentes da classe 2378, o fator de resposta relativo é assumido como sendo o mesmo do primeiro congênere da classe 2378 da mesma série homóloga a ser eluído. Por exemplo, 2,3,7,8-PeCDFs não clorados são quantificados utilizando os RRFs derivados de 1,2,3,7,8-PeCDF.

Um branco de hexano é injetado anteriormente às análises. Para a continuação da análise de amostras, este branco não pode conter isômeros de interesse acima dos níveis de ruído.

Conforme relatório de análise do laboratório “Analytical Solutions” todos os resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão contidos no SOP #1 e protocolos internacionais USEPA 8290 e 1613.

As análises das amostragens seguiram a metodologia padrão da U.S. Environment Protection.

Em laboratório, conforme relatórios da Analytical solutions, antes da extração foi adicionado uma mistura de 12 padrões recuperação de PCDDs e CDFs marcados isotopicamente com $^{13}\text{C}_6$, que foram utilizados como padrão interno. A extração foi feita em extrator soxhlet com diclorometano por 16 horas. O extrato obtido foi concentrado, em concentrador turbo-vap, diluído com 1mL de hexano e foi feito o clean-up em coluna cromatográfica preparativa de ácido sulfúrico e sílica-gel, utilizando hexano como eluente, e de florisil utilizando diclorometano como eluente

A fração orgânica foi levada à secura e imediatamente antes das análises foi adicionado $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4 - TCDD e 15 μL de nonano. A análise foi feita por HRGC/HRMS, utilizando coluna cromatográfica apropriada. Um esquema deste procedimento está indicado na figura 13

A Figura 13 mostra o fluxograma dos procedimentos utilizados, desde a coleta da amostra até o cálculo da concentração das 17 PCDDs/PCDFs de interesse.

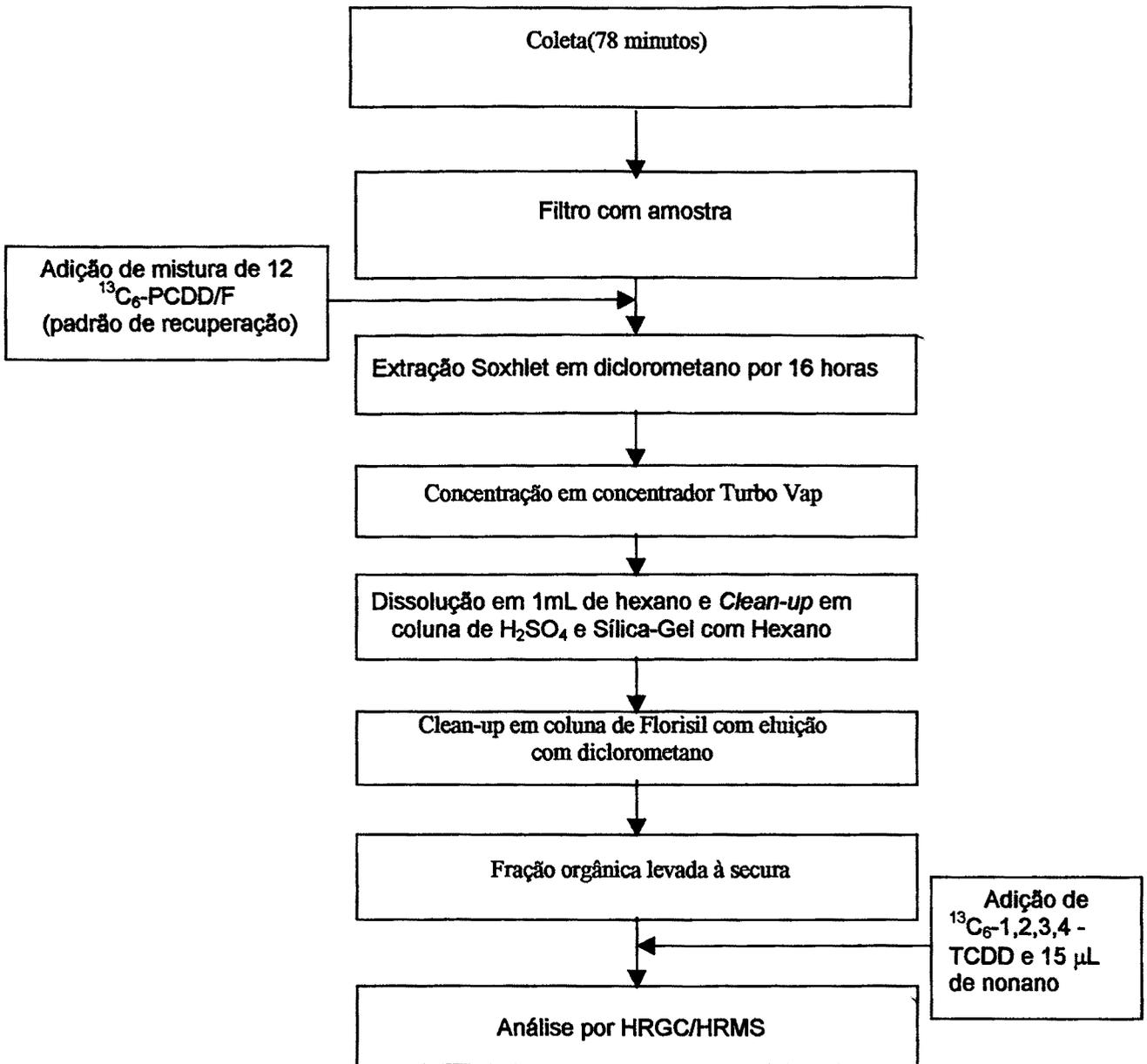


Figura 13 – Fluxograma de análise

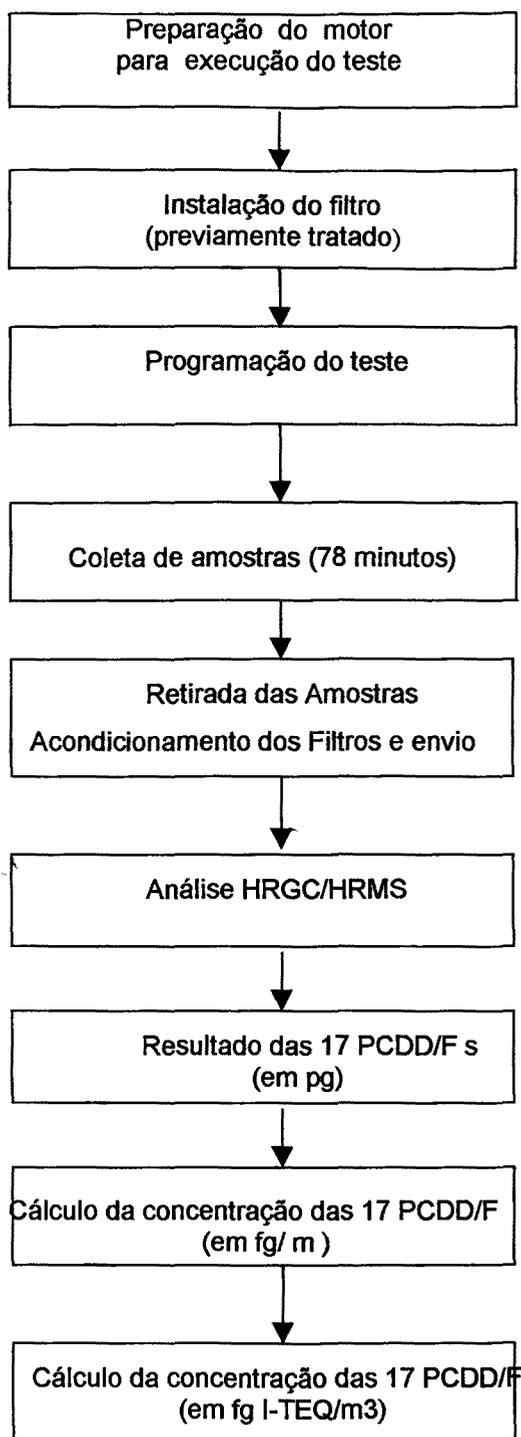


Figura 14. Fluxograma de coleta de amostras , análise laboratorial e cálculo de concentração.

5 Resultados e Discussão

5.1 Cálculo da Emissão de Material Particulado, Dioxinas e Furanos

Executados todos os procedimentos de teste e cálculos obteve-se os valores de volume de ar em litros e em gramas indicados na Tabela 21 durante os testes executados conforme ciclo 13 pontos em dinamômetro.

Tabela 21 – Volume do ar amostrado em cada teste

Ponto	Vazão		Tempo de amostragem	Massa de ar	Volume de ar
	g/s	L/s			
1	1,4	1,38	83	116,2	114,8
2	1,4	1,38	80	112	110,7
3	1,4	1,38	80	112	110,7
4	1,4	1,38	80	112	110,7
5	1,4	1,38	80	112	110,7
6	1,4	1,38	25	35	34,6
7	1,4	1,38	83	116,2	114,8
8	1,4	1,38	100	140	138,3
9	1,4	1,38	20	28	27,7
10	1,4	1,38	20	28	27,7
11	1,4	1,38	20	28	27,7
12	1,4	1,38	20	28	27,7
13	1,4	1,38	83	116,2	114,8
Total			774	851,2	1070,7

5.2 –Emissões Específicas de Material Particulado e Gases (CO,HC, e NOx).

O resultado da medição de emissões de material particulado, HC, CO e NOx nos testes ciclo 13 pontos executados em dinamômetro está indicado na tabela 22

Tabela 22 Emissões de gases e material particulado nos testes:

Motor	Teste N°	Amostra	CO	HC	NOx	MP
1	1984	A1	0,703	0,175	5,628	0,184
1	1987	A2	0,732	0,201	5,918	0,174
2	2226	A3	0,595	0,183	7	0,084
3	2229	A3	0,492	0,216	7,635	0,15
4	22310	A3	0,616	0,176	6,913	0,091
5	2232	A3	0,844	0,324	6,706	0,099
6	2270	A4	1,167	0,326	6,105	0,145
7	2275	A4	1,039	0,464	6,148	0,113
8	2278	A4	0,678	0,234	5,794	0,118
9	2345	A5	0,931	0,357	6,825	0,107
10	2347	A5	0,357	0,215	5,477	0,056
11	2360	A5	0,776	0,133	6,415	0,086
12	2376	A5	0,916	0,408	6,049	0,095
13	2377	A5	0,536	0,247	5,933	0,067
14	2381	A5	0,595	0,189	5,642	0,125
15	2399	A5	0,657	0,177	6,199	0,115
16	2414	A5		0,175	5,795	0,126
17	2415	A5		0,196	5,794	0,094
18	2462	A5	0,707	0,318	6,830	0,092
Conama IV			4	1,1	7	0,15

Observação: O resultado obtido não está em conformidade com a regulamentação Conama IV(1993) de emissões especificada para motores Diesel aplicação veicular no que se refere a material particulado para o motor “1” e NOx para o motor “3”. Este resultado indica a necessidade da continuidade de atividades de engenharia de desenvolvimento para enquadramento desses motores à regulamentação Conama

como parte do processo para homologação e liberação para a produção. Para o objetivo de pesquisa de dioxinas e furanos o resultado é positivo, pois assegura uma maior quantidade de massa de material particulado a ser analisada.

5.3 Níveis de Dioxinas e Furanos nas Amostras

Os teores em toxicidade equivalente para cada uma das amostras estão mostrados na Tabela 23. Os resultados estão reportados em pg (valor absoluto) .

Tabela 23 – Teores em fator tóxico equivalente das amostras analisadas

Referência	Descrição	Teor i-TEQ (pg)
Branco 1/2	A1 - Filtro "branco" referência + A2 - Filtro "branco" referência	0,0
Amostra 1	A1 - Filtro primário de coleta de material + A1 - Filtro secundário de coleta de material	0,0
Amostra 2	A2 - Filtro primário de coleta de material + A2 - Filtro secundário de coleta de material	0,0
Branco 3	A3 - Filtros "brancos" de referência	0,04
Amostra 3	A3 - Filtro primário de coleta de material	0,09
Amostra 4	A4-Filtros primários de coleta de material (papel +PUF)	0,0
Amostra 5	A4-Filtros primários de coleta de material (papel +PUF)	0,0

Com os valores de massa de material particulado e vazão de ar obtidos em testes de bancada e os valores de dioxinas e furanos obtidos na análise em laboratório foram calculadas as quantidades de dioxinas e furanos por massa de material particulado e vazão de ar, conforme indicado nas tabelas 24, 25, 26 , 27 e 28.

Tabela 24- Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A1

Composto	Limite de Detecção	I-TEQ USEPA	Limite de Detecção	Valor de Massa		Níveis de dioxinas e furanos		
	pg I-TEQ		pg	pg I-TEQ	pg	pg/g	pg I-TEQ/g	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	2,5	1	2,5	<2,5	<2,5	<749,18	<749,18	<2,33
1,2,3,7,8-PeCDD	1,3	0,5	2,6	<1,3	<2,6	<779,14	<389,57	<2,43
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<899,01	<8,99	<2,80
OCDD	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<899,01	<0,90	<2,80
Total de Dioxinas TEQ	4,733	1,811	20,1	<4,733	<20,1	<6023,37	<1418,34	<18,77
2,3,7,8-TCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,7,8-PeCDF	0,125	0,05	3	<0,125	<3	<899,01	<37,46	<2,80
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	0,5	3	<1,3	<3	<899,01	<389,57	<2,80
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<899,01	<89,90	<2,80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<899,01	<8,99	<2,80
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<899,01	<8,99	<2,80
OCDF	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<899,01	<0,90	<2,80
Total de Furanos TEQ	2,99	1,071	30	<2,99	<30	<8990,11	<895,41	<28,01
Grande Total	7,72	2,88	50,1	<7,72	<50,1	<15013,49	<2313,75	<46,78

Amostra A1-Massa de MP: 3,337 mg ; Volume de Ar:1,0709 m³

Tabela 25- Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A2

Composto	Limite de Detecção	I-TEQ USEPA	Limite de Detecção	Valor de Massa		Níveis de dioxinas e furanos		
	pg I-TEQ		pg	pg I-TEQ	pg	pg/g	pg I-TEQ/g	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	2,5	1	2,5	<2,5	<2,5	<795,42	<795,42	<2,33
1,2,3,7,8-PeCDD	1,3	0,5	2,6	<1,3	<2,6	<827,24	<413,62	<2,43
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<954,50	<9,55	<2,80
OCDD	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<954,50	<0,95	<2,80
Total de Dioxinas TEQ	4,733	1,811	20,1	<4,733	<20,1	<6395,16	<1505,89	<18,77
2,3,7,8-TCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,7,8-PeCDF	0,125	0,05	3	<0,125	<3	<954,50	<47,73	<2,80
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	0,5	3	<1,3	<3	<954,50	<477,25	<2,80
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<954,50	<95,45	<2,80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<954,50	<9,55	<2,80
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<954,50	<9,55	<2,80
OCDF	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<954,50	<0,95	<2,80
Total de Furanos TEQ	2,99	1,071	30	<2,99	<30	<9545,02	<1022,3	<28,01
Grande Total	7,72	2,88	50,1	<7,72	<50,1	<15940,18	<2528,2	<46,78

Amostra A2-Massa de MP: 3,143 mg ; Volume de Ar:1,0709 m³

Os teores de dioxinas e furanos encontrados nas amostras A1 e A2 ficaram abaixo do limite de detecção. Com o objetivo de aumentar a amostra de material particulado a ser analisado, aumentou-se o número testes na amostra A3.

Passou-se de **um teste** inicialmente previsto para **três testes** efetivamente executados.

O material particulado amostrado passou de 3,143 mg na amostra A2 para 7,024mg na amostra A3.

O volume de ar para o material particulado amostrado passou de 1,0709m³ na amostra A2 para 4,283m³ na amostra A3.

Os resultados estão indicados na Tabela 26.

Tabela 26- Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A3

Composto	Limite de Detecção	I-TEQ USEPA	Limite de Detecção	Valor de Massa		Níveis de dioxinas e furanos		
	pg I-TEQ		pg	pg I-TEQ	pg	pg/g	pg I-TEQ/g	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	2,5	1	2,5	<2,5	<2,5	<355,92	<355,92	<0,58
1,2,3,7,8-PeCDD	1,3	0,5	2,6	<1,3	<2,6	<370,16	<185,08	<0,30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<427,11	<4,27	<0,01
OCDD	0,003	0,001	3	0,004	4,00	569,48	0,57	0,01
Total de Dioxinas TEQ	4,733	1,811	20,1	<4,733	<20,1	<3003,99	<673,97	<1,11
2,3,7,8-TCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,7,8-PeCDF	0,125	0,05	3	<0,125	<3	<427,11	<21,36	<0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	0,5	3	<1,3	<3	<427,11	<213,55	<0,30
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<427,11	<42,71	<0,07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	484,05	4,84	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<427,11	<4,27	<0,01
OCDF	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<427,11	<0,43	<0,00
Total de Furanos TEQ	2,99	1,071	30	<2,99	<30	<4328,04	<458,00	<0,70
Grande Total	7,72	2,88	50,1	<7,72	<50,1	<7332,04	<1131,98	<1,81

Amostra A3-Massa de MP: 7,024 mg ; Volume de Ar:4,283 m³

Tabela 27- Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A4

Composto	Limite de Detecção	I-TEQ USEPA	Limite de Detecção	Valor de Massa		Níveis de dioxinas e furanos		
	pg I-TEQ		pg	pg I-TEQ	pg	pg/g	pg I-TEQ/g	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	2,5	1	2,5	<2,5	<2,5	<388,68	<388,68	<0,78
1,2,3,7,8-PeCDD	1,3	0,5	2,6	<1,3	<2,6	<404,23	<202,11	<0,40
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<466,42	<4,64	<0,01
OCDD	0,003	0,001	3	<0,003	<4	<466,42	<0,464	<0,00
Total de Dioxinas TEQ	4,733	1,811	20,1	<4,733	<20,1	<3125	<735,85	<1,48
2,3,7,8-TCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,7,8-PeCDF	0,125	0,05	3	<0,125	<3	<466,42	<23,32	<0,04
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	0,5	3	<1,3	<3	<466,42	<233,21	<0,40
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<466,42	<46,64	<0,09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<466,42	<4,66	<0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<466,42	<4,66	<0,01
OCDF	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<466,42	<0,47	<0,00
Total de Furanos TEQ	2,99	1,071	30	<2,99	<30	<4664,18	<464,86	<0,93
Grande Total	7,72	2,88	50,1	<7,72	<50,1	<7789,18	<1200,71	<2,42

Amostra: A4-Massa de MP: 6,432 mg ; Volume de . Ar:3,2127 m³

Nas amostras A4 e A5 foi adicionado um filtro de espuma de poliuretano com o objetivo de reter as emissões gasosas (fase vapor), em adição ao filtro de retenção do material particulado .

A análise da amostra indicou valores de dioxinas e furanos abaixo do limite de detecção conforme indicado nas tabelas 27 e 28.

Tabela 28- Limites de Detecção e Teores de Dioxinas e Furanos na Amostra A5

Composto	Limite de Detecção	I-TEQ USEPA	Limite de Detecção	Valor de Massa		Concentração de dioxinas e furanos		
	pg I-TEQ		pg	pg I-TEQ	pg	pg/g	pg I-TEQ/g	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	2,5	1	2,5	<2,5	<2,5	<146,77	<146,77	<0,23
1,2,3,7,8-PeCDD	1,3	0,5	2,6	<1,3	<2,6	<152,64	<76,32	<0,24
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<176,12	<1,76	<0,28
OCDD	0,003	0,001	3	<0,003	<4	<176,12	<0,18	<0,28
Total de Dioxinas TEQ	4,733	1,811	20,1	<4,733	<20,1	<1179,99	<277,86	<1,88
2,3,7,8-TCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,7,8-PeCDF	0,125	0,05	3	<0,125	<3	<176,12	<7,34	<0,28
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	0,5	3	<1,3	<3	<176,12	<76,32	<0,28
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,3	0,1	3	<0,3	<3	<176,12	<17,61	<0,28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<176,12	<1,76	<0,28
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,03	0,01	3	<0,03	<3	<176,12	<1,76	<0,28
OCDF	0,003	0,001	3	<0,003	<3	<176,12	<0,18	<0,28
Total de Furanos TEQ	2,99	1,071	30	<2,99	<30	<1761,18	<175,53	<2,80
Grande Total	7,72	2,88	50,1	<7,72	<50,1	<2941,18	<453,21	<4,68

Amostra: A5-Massa de MP: 17,034 mg ;Volume de . Ar:10,707 m³

Tabela 29 – Resumo da verificação das concentrações de dioxinas e furanos, em pg/g e pg/m³ no material particulado coletado nas amostras A1, A2, A3, A4 e A5.

	A1		A2		A3		A4		A5	
	pg/g	pg/m ³	pg/g	pg/m ³	pg/g	pg/m ³	pg/g	pg/m ³	pg/g	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	<749,18	<2,33	<795,42	<2,33	<355,92	<0,58	<388,68	<0,78	<146,77	<0,23
1,2,3,7,8-PeCDD	<779,14	<2,43	<827,24	<2,43	<370,15	<0,61	<404,23	<0,81	<152,64	<0,24
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
OCDD	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	569,48	0,93	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
Total de Dioxinas TEQ	<6023,37	<18,77	<6395,16	<18,77	<2861,62	<4,69	<3125,00	<6,26	<1179,99	<1,88
2,3,7,8-TCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,7,8-PeCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
2,3,4,7,8-PeCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	484,05	0,93	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
OCDF	<899,01	<2,80	<954,50	<2,80	<427,11	<0,70	<466,42	<0,93	<176,12	<0,28
Grande Total	<8990,11	<28,00	<9545,02	<28,00	<4271,1	<7,00	<4664,18	<9,34	<1761,18	<2,80
Concentração	<15013,4 9	<46,78	<15940,18	46,78	<7132,69	<11,70	<7789,18	<15,59	<2941,18	<4,68

Resultados menores que o limite de detecção do método de análise

Tabela 30 - Relação entre o limite de detecção de Dioxinas e Furanos e o combustível consumido em cada amostra

Amostras	A1	A2	A3	A4	A5
Combustível consumido na amostragem (litros)	3,56	3,54	14,28	16,56	57,2
Níveis de Dioxinas e Furanos por combustível consumido (pg/L)	14,07	14,15	3,51	3,02	0,875

5.4 – Discussão dos Resultados

Os resultados indicam que as dioxinas e furanos analisadas apresentam valores em geral abaixo do limite de detecção conforme indicados nas tabelas 17,18,19,20 e 21

As possíveis causas são indicadas e comentadas a seguir.

- 1- O ciclo de teste utilizado no experimento (ciclo 13 pontos) é inadequado para verificar formação de dioxinas e furanos
- 2- A coleta do material foi realizada de forma inadequada (filtros, operação)
- 3- O acondicionamento e envio de material foi feito de maneira inadequada
- 4- A ausência de cloro nas possíveis fontes(ar, diesel, lubrificante), impossibilitou a formação de dioxinas e furanos.
- 5- A análise laboratorial foi realizada de forma inadequada e não detectou a presença de dioxinas e furanos nas amostras analisadas.
- 6- Este motor especificamente não forma dioxinas e furanos na sua combustão.
- 7- A Combustão de Motores diesel é uma fonte irrelevante na formação de dioxinas e furanos.

5.4.1 Comentários Sobre as Possíveis Causas para Valores Encontrados de Dioxinas e Furanos Abaixo do Limite de Detecção:

1- O ciclo de teste utilizado no experimento (ciclo 13 pontos) é inadequado para verificar formação de dioxinas e furanos.

A temperatura de formação de dioxinas e furanos situa-se entre 200 e 400 °C(USEPA,1994) e no ciclo 13 pontos o motor opera em cargas parciais, estando as temperaturas dos gases de combustão e ar de diluição monitoradas durante o teste indicadas na tabela 22. Com base nestas temperaturas temos uma situação favorável à formação de dioxinas e furanos durante o ciclo de testes.

Tabela 30-Temperaturas dos gases de exaustão e ar de diluição durante o teste

Pto	Min. (A)	Max. (A)	Min. (B)	Max. (B)	Min. (C)	Max. (C)	Max. (D)	Min. (D)
	T Filtro °C	T Filtro °C	TEX. °C	TEX. °C	T inl. °C	T inl. °C	T Dil.ar. °C	T Dil.ar. °C
1	27.4	30.1	235	260	199	204	25.4	25.7
2	28.6	29.4	166	168	180	189	22.9	23.3
3	27.1	28.0	203	204	183	193	22.4	22.7
4	27.5	29.0	272	275	189	199	23.0	23.3
5	28.0	29.0	335	341	185	196	23.2	23.5
6	27.7	29.5	393	400	186	199	22.9	23.2
7	27.9	28.4	209	236	183	192	22.5	22.7
8	27.5	29.5	462	469	191	197	23.1	23.7
9	27.5	28.3	356	357	189	194	23.2	23.3
10	27.0	27.7	287	287	182	187	22.9	23.0
11	26.4	26.8	229	230	179	182	22.5	22.7
12	25.6	25.9	190	191	191	194	22.3	22.5
13	24.9	26.0	121	132	184	194	21.9	22.1

(A) - Temperatura medida no Porta Filtros

(B) -Temperatura medida no tubo de exaustão dos gases

(C) -Temperatura medida na entrada do túnel de diluição

(D)- Temperatura do ar de diluição

2-A coleta do material foi realizada de forma inadequada (filtros, operação)

A coleta foi feita seguindo o procedimento de testes , utilizando filtros previamente tratados pela Analytical Solutions e não existe em principio nenhum indicativo de falha neste processo.

3- O acondicionamento e envio de material foi feito de maneira inadequada.

Os filtros foram acondicionados em caixa de isopor com gelo seco, enviados via Sedex 10 e recebidos pela Analytical Solutions em torno de 9 hs da manhã (menos de 24 hs em trânsito). As amostras foram consideradas de acordo pela inspeção de recebimento do laboratório de análise.

4- A ausência de cloro nas possíveis fontes(ar, diesel, lubrificante), impossibilitou a formação de dioxinas e furanos.

A presença de cloro doador é condição básica para a formação de dioxinas e furanos.

Neste experimento não foi verificada a presença de cloro nas potenciais fontes envolvidas no processo: ar, combustível e óleo lubrificante.

A literatura internacional disponível indica que a fonte do cloro doador no processo de combustão em motores é desconhecida e existe a necessidade de se pesquisar este assunto. (M. Oehme, 1991)

5- A análise laboratorial foi realizada de forma inadequada e não detectou a presença de dioxinas e furanos nas amostras analisadas.

Dada a complexidade dessas análise e com amostras com baixo teor das substâncias a serem pesquisadas (ordem de ppt) e que requerem equipamentos de alta sensibilidade, de uso dedicado a somente este tipo de análise, para evitar contaminações, tornou-se necessário a contratação de serviços de um laboratório com esta capacitação.

O laboratório escolhido e contratado foi o Analytical Solutions, por ter experiência anterior neste tipo de análise.

6- Este motor especificamente não forma dioxinas e furanos na sua combustão

O motor utilizado é representativo do estado da arte da atual geração de motores diesel utilizado em aplicações automotivas no mercado brasileiro. Não existe em princípio nenhuma característica específica neste motor que pode contribuir para minimizar a formação de dioxinas e furanos no processo de combustão.

7- A combustão de motores diesel é uma fonte irrelevante na formação de dioxinas e furanos.

A contribuição de motores de combustão para o total de dioxinas e furanos encontrados no meio ambiente é um assunto bastante controverso e não existe ainda um consenso entre os estudiosos e pesquisadores desse assunto. Segue um resumo de aspectos que podem ser considerados relevantes de relatórios publicados relacionados a este tema. Por outro lado, como já é sabido, dados de pesquisa sobre este assunto são ainda bastante limitados e escassos não somente no Brasil como no exterior.

Em experimento realizado no Japão o produto total de dioxinas e furanos do Diesel (número 3) era em torno de 70% menor por extração ultra-sônica quando comparada com extração Soxhlet. Isto confirma que extração ultra-sônica não é uma forma adequada de extração de dioxinas e furanos de material particulado. O combustível Diesel continha de 0,6 a 0,9 mg/L de cloro (conhecida para formação de dioxinas) e estes estudos indicaram que o nível de TEQs nos motores diesel é 2,5 vezes maior do que nos motores a gasolina. A concentração de I-TEQ em material particulado suspenso (SPM) calculado é de 242 pg/g, sendo que no ambiente urbano no Japão o ar contém 40 ug/m³. De acordo com o SPM relatado, o nível de I-TEQ no ambiente pode ser estimado em pelo ao menos 0,01pg/ m³. A emissão veicular anual de dioxinas e furanos é 0,07 g I-TEQs / e o total de emissão anual estimada de dioxinas e furanos para o Japão é de 5kg I-TEQ. Assim sendo a contribuição veicular para a emissão de dioxinas e furanos é da ordem de 0,3% do total. (Yuchi Miyabara, 1999).

Segundo relato de M. Oehme et al (1991) a razão para a formação de dioxinas e furanos em motores Diesel e a origem do cloro não é ainda muito clara. Normalmente, o cloro presente no óleo diesel é na ordem de 1 ppm ou menos. As dioxinas e os furanos têm sido encontrados no óleo dos motores diesel, indicando que eles estão se formando durante a combustão. Muito pouco trabalho tem sido feito para indicar a fonte do cloro responsável pelas emissões observadas. A alta temperatura de combustão de um combustível pobre de hidrogênio talvez favoreça a formação de dioxinas e furanos, ainda que com somente traços de cloro. A conclusão do experimento do túnel é que motores pesados parecem ser a mais importante fonte de formação de dioxinas e furanos no trânsito. Esta suposição poderia ser checada conforme M. Oehme et al (1991), logo que possível por medições bem definidas em dinamômetro usando combustível com diferentes quantidades de cloro. A determinação da quantidade total do cloro no sistema de escape também poderia ser incluído.

Além disso, a quantidade de cloro no diesel comercial, poderia não somente ser controlada nas refinarias, mas também nos postos de abastecimentos.

Dependendo das condições de dirigibilidade, o fator estimado de emissões foi da ordem de 40 –500 pg/km 2,3,7,8- TEQ (Nordic Model) para LDV e 800-9500 pg/km para HDDV.

O USEPA publicou fator de emissão de Dioxinas e furanos em um “draft report” intitulado “Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds” no qual estimou que as emissões de dioxinas e furanos para veículos com motores diesel pesados é de 482 pg-TEQ/veh-km. (Onde TEQ é 2,3,7,8- TCDD toxicidade equivalente, e foram utilizados fatores para normalizar as concentrações isômeras de dioxinas, baseadas na toxicidade relativa. Para chegar a este valor, o USEPA usou algumas medições publicadas em literatura, incluindo um estudo da frota da Noruega, realizado em um túnel de auto estrada por Oehme et al (1991), que reportou emissões de HDD de dioxinas e furanos de 5100 pg TEQ/km (ou 8200 pg – TEQ/veh-mi). Gertler A W et al (1998), realizaram um estudo com o objetivo primário de medir nas estradas para os veículos em uso nos USA, as emissões de dioxinas e furanos. Para uma limitada faixa de veículos em condições de operação(velocidade e aceleração) e tipo

(caminhões de transporte entre cidades), a média do fator de emissões para esta operação era de 280 +- 130 pg-TEQ/veh-mi.

“Como conclusão este estudo demonstra que motores diesel pesados são fonte de dioxinas e furanos, contudo, para um mix de veículos e condições de operações medidas neste estudo, o fator de emissões de 280 mais ou menos 130 pg-TEQ/veh-mi para esta espécie é significativamente menor do que o previamente estimado.” Este estudo teve o suporte/patrocínio do Instituto Americano de Petróleo e da Associação Americana de Fabricantes de Motores.

Foi desenvolvido um estudo por Stellan Marklund et al (1990), utilizando um veículo pesado, caminhão Volvo TD 120 com potência de 121,3 KW e usando combustível Diesel. O veículo diesel pesado foi testado em um dinamômetro de chassis, porém em um modo estático com cargas aplicadas de acordo com o ciclo U.S.Federal-13 pontos

O óleo diesel utilizado era o de referência CEC e o resultado analítico do combustível e lubrificante está indicado na tabela 22 .

Tabela 31- Resultado analítico do diesel e óleo lubrificante usado no teste (Stellan Marklund et al,1990):

Item	característica		Diesel	Óleo lubrificante	
				Novo	Usado
1	Índice Cetano		51		
2	Aromáticos	%	19		
3	Alifáticos	%	18,6		
4	Parafinas	%	56		
5	Densidade	kg/L	0,84		
6	Enxofre	%	0,26		
7	Bromo	ppm	0,08	<3	36
8	Cloro	ppm	0,61	290	310
8	Eadon-TEF/86	pg/L	<800	4200	NA
9	I-TEFs/89	pg/L	<250	1200	NA

OBS: Existe uma incoerência entre o texto e a tabela, pois no texto os autores afirmam que não foi encontrado cloro no combustível diesel e na tabela indicam o valor de 0,61ppm.

Dois testes foram realizados com veículos pesados, um com 10% de carga e outro com 100% de carga (ponto 12 e 6 respectivamente) de acordo com o ciclo 13 pontos Federal Americano. As amostras foram coletadas antes do silencioso, e a temperatura de exaustão era resfriada para 150⁰ C antes de entrar no filtro.

Nos resultados apresentados não foram detectados dioxinas e furanos nos testes de veículos heavy-duty testados com combustível diesel, porem o diesel usado era de

referência e não representativo do diesel comercial. Por causa de problemas analíticos no nível de detecção das emissões de exaustão, 100 pg/L de combustível, era mais alto para veículos heavy-duty diesel do que para veículo a gasolina, cujo limite de detecção era de 5 pg/L de equivalente TCDD .

Em um estudo realizado por K.J.Geueke et. Al (1998), foi testado um motor Scania 139 KW aplicação gerador funcionando com 30% de carga e rotação nominal , usando lubrificante convencional e consumindo de 10 a 12 kg/h de combustível durante as medições e também um motor MAN tipo D 2866 LF 16 . Potência de 294 KW a 2200 rpm e torque nominal de 1730Nm a 1500 rpm. Motor de 6 cilindros em linha com volume de 12 litros. O teste foi executado com um Diesel de referência para ter uma composição bem definida. Para simular as condições de operação em rodovias, torque e rotação variavam simultaneamente de acordo com um ciclo de teste chamado FIGE. Este ciclo é idêntico ao ciclo ETC Europeu. Os resultados encontrados neste experimento ficaram abaixo ou muito próximos do limite de detecção determinados na análise do “branco” que é de 4 pg I-TEQ/m³ . Com base nestes resultados a emissão estimada é de em torno de 30 g I-TEQ por ano para os países europeus , indicando desta forma que motores diesel são uma fonte de importância menor para a composição das emissões de Dioxinas e Furanos na Europa.

Estes resultados estão de acordo com os mais recentes estudos realizados com outros tipos de motores Diesel, porém diferem consideravelmente de dados prévios realizados em caminhões nos USA , mas não publicados oficialmente.

Nas tabelas 32,33 e 34 estão indicados um resumo dos valores encontrados no presente estudo comparados à resultados de experimentos similares realizados com outros tipos de motores diesel.

Tabela 32 - Emissões de dioxinas e furanos, em função do consumo de combustível, comparadas com a de Maklund

Local	Característica (Amostra)	Ano	Nível. (pg/L)	Referência
Brasil	Motor Diesel (A1)	2002	<14,07	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A2)	2002	<14,15	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A3)	2002	<3,51	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A4)	2002	<3,02	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A5)	2002	<0,87	Este estudo
Suíça	Motor Diesel	1990	<100	S.Maklund

Tabela 33- Níveis de dioxinas e furanos, em pg-I-TEQ/m³ de ar, comparados ao de Geuke et al.

Local	Característica (Amostra)	Ano	Nível (pg-I-TEQ/m ³)	Referência
Brasil	Motor Diesel (A1)	2002	<7,21	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A2)	2002	<7,21	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A3)	2002	<1,80	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A4)	2002	<2,40	Este estudo
Brasil	Motor Diesel (A5)	2002	<0,72	Este estudo
Alemanha	Motor Diesel	1990	<4	K.J.Geueke et all,

Tabela 34- Níveis de dioxinas e furanos, em pg-I-TEQ/km, comparados ao da literatura.

Local	Característica (Amostra)	Ano	Nível (pg-I-TEQ/Km)	Referência
Brasil	Motor Diesel (A1)	2002	<0,74	Este estudo
USA	Motor Diesel	2002	8-23	B. K. Gullett e Jeffrey V.Rian
USA	Motor Diesel	1994	482	USEPA
Noruega	Motor Diesel	1991	38-520	Oehme et al
Alemanha	Motor Diesel	90/91	35	Hagenmaier et al
USA	Motor Diesel	1987	241	CARB

6- Conclusões:

As medições de dioxinas e furanos realizadas em motores diesel operando em condições controladas em banco dinamométrico, indicaram emissões em geral abaixo do limite de detecção do método adotado na análise de laboratório que é de 7,72 pg I-TEQ . Em uma das amostras foi detectado 7,76 pg I-TEQ, tendo os OCDD e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ficado um pouco acima do limite de detecção, conforme indicado na Tabela 26. O fator estimado de dioxinas e furanos é de 0,723 pg-TEQ/veic.-km

Estes resultados indicaram que a emissão de dioxinas e furanos no material particulado oriundo do processo de combustão interna dos motores diesel utilizados neste experimento pode não ser significativa. Os resultados encontrados estão coerentes com recentes publicações de estudos realizados com outros tipos de motores diesel em países europeus, porém divergem do USEPA que publicou fator estimado de emissão de dioxinas e furanos para veículos com motores diesel pesados de 482 pg-TEQ/veh-km.

Embora os resultados tenham indicado que a presença de dioxinas e furanos no material particulado oriundo do processo de combustão interna de motores diesel pode não ser significativa, existe a necessidade de executar um maior número de testes para confirmação desses resultados incluindo-se a análise de emissões gasosas e esta atividade terá continuidade dentro do projeto em desenvolvimento com o auxílio da Fapesp

7- Recomendações:

A real contribuição de motores diesel para a formação de dioxinas e furanos encontrados no meio ambiente necessita de estudos que gerem mais dados, informações e conhecimentos relativos aos seguintes aspectos:

a) Verificação da origem do cloro doador que participa do processo durante a combustão para a formação de dioxinas e furanos e pode ter como fonte o ar, o combustível e o óleo lubrificante.

b) Execução de testes variando a composição físico-química do combustível, de forma a obter resultados representativos do combustível utilizado na prática.

c) Determinação em dinamômetro de chassis de ciclo representativo do uso do motor e veículo na prática com coletas em condições de temperatura favoráveis a formação de dioxinas e furanos .

d) Após o processo de combustão e emissões diretas dos gases de escape pelos motores diesel, verificar a contribuição desses gases para a formação “in situ” de dioxinas e furanos na atmosfera.

e) Validar o método de análise através do uso de padrões que permitam uma correlação entre laboratórios e que não estavam disponíveis comercialmente durante a execução do presente experimento.

7 REFERÊNCIA

1. Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA). **Rudolf Diesel: Uma Vitória da Persistência 1993**. São Paulo: AEA, 1993.
2. Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). **Anuário Estatístico da Indústria Automotiva Brasileira 2000**. São Paulo: Anfavea, 2001.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 1585, de 29/07/1996: **Veículos rodoviários-Código de ensaio de motores-Potência líquida efetiva**. Rio de Janeiro:1996,26p.
4. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 14489, de 29/05/2000: **Motor Diesel- Análise e Determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel- ciclo de 13 pontos**. Rio de Janeiro:2000,41p.
5. Assunção J V, Pesquero R C. **Dioxinas e Furanos:origens e riscos**. Revista de Saúde Pública, Vol.33, Número 5, Outubro 1999, p.523-30. São Paulo:1999.
6. Assunção JV de. **Poluição do ar**. In: Castellano E, Chaudhry FH (eds.). **Desenvolvimento sustentado: Problemas e estratégias**. São Carlos: EESC-USP, 2000 pp 139-168. (ISBN 85-85205-33-4)
7. Assunção J V, Pesquero R C, Carvalho L R F. **Measurement of Dioxins and Furans in the Atmosphere of São Paulo City**. 94 th Annual Conference & Exhibition Orange County Convention., 1968. Orlando, Florida-USA 2001.
8. Baker J I, Hites R A . **Is Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzo - p – dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation**. **Environmental Science & Technology**, Vol.34,2000
9. Ballschmiter K ,Bucher H, Niemczyk R, Munder A ,Swerev M. **Automobile exhausts versus municipal waste incineration as sources of the polychloro-**

- dibenzodioxins and furans found in the environment. **Chemosphere** 15 (7):901-915,1986
10. Bellin JS, Barnes DG. Interim procedures for estimating risks associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans. **Risk Assessment Forum**, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 1986.
 11. California Air Resources Board (CARB). **Emissions Test of the Modesto Energy Project tires-to-energy facility**. State of California Air Resources Board (CARB), Engineering Evaluation Branch, Monitoring and laboratory Division. Project # C – 87-072, 1991.
 12. Cetesb. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2001. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/AR/ar.geral.htm> (acessado em 16.09.2002)
 13. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 03, de 28.6.90. Estabelece padrões para a qualidade do ar. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 16 ag. 1990.
 14. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 8, de 31.8.93. Estabelece limites máximos de emissão de poluentes para os motores destinados a veículos pesados novos, nacionais e importados. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 31 ag. 1993.
 15. Davis L C, Wood M W. **Sample Methodology to Reduce Background Contamination of Polychlorodibenzo-dioxin/furans During Stationary Source Sampling**. Air & Waste Management Association's 90th. Annual Meeting & Exhibition, June 8-13, 1997, Toronto, Ontario, Canada.
 16. Dempsey CR, Oppelt ET. Incineration of hazardous wastes: A critical review update. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Vol.43, 1993.
 17. Dyke PH, Foan C, Wenborn M, Coleman PJ. **A review of dioxin releases to land and water in the UK**. The Science of the Total Environment, 207(1997) 119-131

18. Faiz A, Weaver CS, Walsh MP. **Air Pollution From Motor Vehicles**. USA: The World Bank, 1996.
19. Gertler A W, Sagebiel J C, Dippel W A, Farina R J. **Measurement of Dioxin and Furan Emission Factors from Heavy-Duty Diesel Vehicles**. Journal of the Air & Waste Management Association, Vol.48, p276-278, 1998
20. Getulio Vargas: **Relatório sobre o Desenvolvimento Mundial 1992**.
21. Geuke KJ, Gessner A, Quass U, Broker G, Hiester E. **PCDD/F EMISSIONS FROM HEAVY DUTY VEHICLE DIESEL ENGINES**. Chemosphere, Vol.38, N^o12, pp.2791-2806, 199.
22. Hagenmaier H, Dawidiwsky V, Weber U B, Hutzinger °, Schwind K.H, Thoma H, Essers U, Buhler B, Greiner R. **Emissionsof polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion engines** Short Pares, Volume 2. Presented at: Dioxins'90. 10th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Bayreuth, Federal Republic of Germain; September 1990
23. Hites R.A, Harless R L . **Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans 1991**. Prepared for the U.S. Environment Protection Agency, Methods Research Branch, Atmospheric Research and Exposure Assesment Laboratory, Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC, EPA/600/3-91/002.
24. Heywood J B. **Internal Combustion Engines Fundamentals**. New York: Mc Graw, 1988
25. Ibama. **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores 1998**. Brasilia: Ibama, 1998, 181p.
26. Instituto Brasileiro de Petróleo. **Relatório sobre Qualidade e Uso de Combustíveis para Veículos Pesados 1993** . São Paulo: IBP, 1993, 224p.

27. John H J. Air Pollution, The Automobile, and Public Health. In: Watson Y A, Bates R R, Kennedy D (eds). **Automotive Emissions**. Washington : Health Effects Institute, 1988 pp 39-75. (ISBN 0-309-03726-3).
28. Jones K H. **Diesel Truck Emissions, and Unrecognized Source of PCDD/PCDF Exposure in the United States**. Society for Risk Analysis, Vol.13, No 3, pp 245-251, 1993.
29. Koester C.J, Hites R A. **Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans**. Environ.Sci.Technol.26:1375-1382, 1992
30. Larssen S, Brevik E M, Oehme M. **Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by a tunnel experiment**. In:Hutzinger, O;Fiedler,H,eds. Dioxin'90,EPRI Seminar,Bayreuth, Federal Republic of Germany:Eco-Infoma Press 1990.
31. Marklund S, Rappe C, Tysklind M, Egeback KE. **Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run on leaded gasoline**. Chemosphere 16(1): 29-36, 1987.
32. Marklund S, Andersson R, Tysklind M, Rappe C, Egeback K E, Bjorkman E Grigoriadis V. Emissions of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fueled Cars.Chemosphere, Vol.20, No 5, pp.553-561, 1990.
33. Miyabara Y, Hashimoto S, Sagai M, Morita M. **PCDs and PCDFs in Vehicle Exhaust Particles in Japan**.Chemosphere, Vol.39, No. 1, pp.143-150, 1999.
34. Oehme M, Larssen S, Brevik S L. Emissions Factors of and PCDF for Road Vehicles Obtained by Tunnel Experiment.Chemosphere, Vol.23, Nos. 12-13, pp.1699-1708, 1991.
35. Obert E F. **Internal Combustion Engines and Air Pollution Fundamentals**.New York: Intext Educational Publishers, 1968.

36. Rappe C, Kjeller L.º, Bruckmann P, Hackle K.H. **Identification and quantification of PCDDs and PCDFs in urban air.** Chemosphere 17 (1):3-20, 1988.
37. Ribeiro H, Assunção, JV de. **A Historical View of the Air Pollution in São Paulo Metropolitan Region – Brazil Influence of Mobile Sources and Related Health Effects. Seventh International Conference on Urban Transport and the Environment for the 21st Century .** 14 – 16 May 2001 – Lemnos, Greece. Organized by Wessex of Technology, UK. (submetido em dezembro de 2000, aprovado em janeiro de 2001)
38. Rippen G J Wesp, H Kale **update of PCDD/PCDF, PCB and PAH, under field conditions: importance of gaseous dry deposition.** Presented at: Dioxin 93, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds; Vienna, Austria; September 1993.
39. Riley R Q . **Alternative Cars in the 21st Century.** USA: SAE, 1994.
40. Society of Automotive Engineers. **Diesel Particulate Emissions: Measurement Techniques, Fuel Effects and Control Technology 1992.** USA: Congress St, 1992.
41. Stern A C, Boubel RW, Turner D B, Fox D L . **Fundamental of Air Pollution,** Londres: Academic Pres, 1984.
42. The International Organization for Standardization- ISO1585 de 01/11/1992 .Road Vehicles-Engine Test Code-Net Power.
43. Thompson T.S, Clement R.E, Thornton N Luty, J. **Formation and emissions of PCDDs and PCDFs in the petroleum refining industry.** Chemosphere 20(10-12):1525-1532, 1990.

44. Towara J, Kaupp H, McLachlan M S. **Distribution of airborne PCDD/PCDF in relation to particle size.** Presented at: Dioxin '93; 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Vienna, Austria; September 1993.
45. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Estimating exposure to dioxin-like compounds.** USEPA, June, 1994 (EPA/600/6-88/005Ca)
46. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Method 8290: Analytical procedures and quality assurance for multimedia analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-p-furans by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry.** Las Vegas: USEPA, September 1994 (revision zero). Available at <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/8290.pdf> (acessado em 27.12.2001)
47. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **The inventory of sources of dioxin in the United States.** Washington DC: USEPA, April 1998. (EPA/600/P-98/002Aa).
48. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Dioxin Exposure Initiative.** Washington DC: USEPA June, 2002. Available at <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/dei.cfm> (acessado em 17.09.2002)
49. Welsch-Pausch K, Umlauf G, McLachlan M.S. **Na investigation of the deposition pathways of atmospheric PCDD and PCDF to a standardized grass culture.** Presented at: Dioxin 93, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds; Vienna, Austria; September 1993.
50. Wevers M, R De Fre, T.Rymen. **Dioxins and dibenzofurans in tunnel air.** Volume 9 (Sources of Exposure) of Extended Abstract. Presented at: Dioxin '92, 12th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds; Tampere, Finland; August 1992.
51. Wittich RM. **Biodegradation of Dioxins and Furans.** Berlin: Springer-Verlag, 1998.

52. Zelenka P, Kriegler W, Herzog PL, Cartellieri WP. Diesel Particulate Emissions. In: Johnson JH, Baines TM, Clerc JC (eds). **Ways Toward the Clean Heavy-Duty Diesel**. USA: SAE, 1992 pp 3-15 (ISBN 1-56091-304-5).

Bibliografia Consultada

1. Amaral LFP, Seoud OE, Alvarenga MA, Vicentini G, Yoshida M, Filho JCL. **Fundamentos de Química Orgânica**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1997.
2. Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA) . **Relatório sobre Cenário Atual e Tendências para os Combustíveis Automotivos do Brasil 1996**. São Paulo:AEA, 1996, 162p.
3. Box G E P, Hunter W G, Hunter J S. **Statistics for Experimenters** .New York:John Wiley & Sons, 1978.
4. Cummins Engine Company. **Operation and Maintenance Manual B Series Engine**. Columbus: Bulletin N° 3810205-11, 1995.
5. Instituto Brasileiro de Petróleo (I B P). **Petróleo Dicionário Técnico**. Rio de Janeiro: IBP, 1985.
6. Obert EF. **Internal Combustion Engines and Air Pollution**. New York: Intext Educational Publishers, 1973.
7. Paterson D J, Henein NA. **Combustion Engine Economy, Emissions and Controls**. Michigan: University Course July, 1992.
8. Peruzzo TM, Casnto EL. **Química**. São Paulo: Editora Moderna, 1996.
9. Petrobrás. **Relatório Básico de Combustíveis 1995** Rio de Janeiro: Petrobras, 1995
10. Petrobrás. **International Fuel Quality Center 2001**. São Paulo: Petrobras, 2001.
11. Plint M, Martyr A . **Engine Testing – theory and practice**. London: Great Britain by Bddles, Guildford, Surrey Eds, 1999.
12. Serates J. **Sistemas de Medidas**. Brasília: Gráfica e Editora Olimpica, 1997.
13. Souza HR. **Termologia**. São Paulo: Centro de Comunicação Gráfica da Escola “Pro-Tec”, 1976.
14. Valentin JL. **Ecologia Numérica**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000.
15. Swanson SE, Erickson MD, Moody L, Heggen DT. In: Rappe C, Choudhary G, Keith LH (eds.). **Thermal Combustion of Octachlorodibenzofuran to Form Lower PCDFs**. Michigan: Lewi Publishers, 1986 pp 109-119 (ISBN 0-87371-056-8)

ANEXOS

ANEXO 1- Procedimento de Teste de Motores

1.0. OBJETIVO:

Este procedimento visa prover orientações gerais sobre os parâmetros de teste a serem usados durante ensaios de desenvolvimento, durabilidade e confiabilidade de motores B & C.

2.0. ESCOPO:

Este procedimento é aplicável a todos os testes de motores B & C no Centro de Pesquisas da Cummins Brasil, seja para o desenvolvimento de novas calibrações, teste de durabilidade para aprovação ou avaliação de novos componentes ou aplicações, bem como ensaios de auditoria ou confiabilidade.

3.0. FONTES DE REFERÊNCIA:

3.1 - Cummins Engineering Standard, CES - 98023 -Testing Technology Praticce

3.2 - Procedimento BTC - A. 05 - Emissões de FIRGs.

3.3 - Procedimento BTC - T. 01 - Medição de Consumo de Óleo

4.0. DEFINIÇÕES:

Requisição de Serviços: Documento emitido pela Engenharia do Produto, Engenharia de Aplicações ou outras áreas solicitantes, especificando tipo e parâmetros de teste para o BTC.

ATA: "Air-to-air cooling", pós-arrefecimento ar-ar.

FTMP: Folhas de teste para motores de produção.

5.0. PROCEDIMENTO:

5.1 - CONDIÇÕES GERAIS DO TESTE:

As condições indicadas abaixo devem ser mantidas para todos os testes, exceto informação em contrário, notada na Requisição de Serviços, ou em procedimento de teste específico.

- Temperatura do ar de admissão: 25 ± 3 °C
- Temperatura do ar de admissão (para motores ATA, apenas), no coletor: 25 ± 3 °C somado a diferença especificada na FTMP do motor.
- Restrição do ar de admissão: 15 ± 5 inH₂O.
- Temperatura de entrada de combustível: 40 ± 2 °C.
- Restrição de entrada de combustível: 4 inHg máximo.
- Restrição do retorno de combustível: 1 inHg máximo.
- Temperatura de saída d'água: 99 ± 3 °C.

- Retropressão de escapamento:
Motores aspirados: 1,5 inHg máximo.
Motores turbo-alimentados: 2 inHg máximo.
- Temperatura ambiente da sala: 29 ± 8 °C.

5.2 - EQUIPAMENTOS:

Todos os teste devem ser realizados nas Salas de 1 a 6B, conforme disponibilidade, salvo aqueles testes especiais, que não exijam aplicação de carga no motor e que por conseguinte podem ser realizados na Sala 7.

5.2.1 - INSTRUMENTAÇÃO:

A instrumentação disponível deve ser capaz de medir os parâmetros do motor com a seguinte acuracidade:

- Rotação do motor: $\pm 0,2\%$ do valor de fundo de escala.
- Torque: $\pm 0,5\%$ do torque máximo.
- Vazão de combustível: $\pm 1\%$ da vazão na rotação de potência máxima.
- Consumo de óleo lubrificante: $\pm 0,01$ lb/h.
- Temperaturas abaixo de 260 °C (500 °F): $\pm 1,5$ °C
- Temperaturas acima de 260 °C (500 °F): ± 5 °C.
- Restrição do ar de admissão: $\pm 0,05$ inH₂O.
- Retropressão de escapamento: $\pm 0,05$ inH₂O.
- Pressão de óleo da galeria: ± 1 psi.
- Pressão no coletor de escape: $\pm 0,05$ inH₂O
- Blowby (sopro do cárter): $\pm 1\%$ do valor de fundo de escala.
- Pressão de água de galeria: ± 1 psi.
- Pressão de cilindro: ± 25 psi.
- Pressão no coletor de admissão: $\pm 0,05$ inH₂O.

5.2.2 - FLUIDOS DE TESTE:

- O líquido de arrefecimento deve ser composto de 50% de água e 50% de anticongelante a base de etileno glicol e anticorrosivo.
- O óleo lubrificante deve ser o Cummins Premium Blue ou o Ipiranga Brutus T-5. Outros óleos com viscosidade SAE 15W40 e classificação equivalente ou superior a API CD/SF podem ser usados, desde seu comportamento seja comprovado através de testes complementares.
- O combustível deve ser óleo diesel No. 2, de acordo com o seguinte:

- Testes de confiabilidade e durabilidade em geral: usar óleo diesel “COMERCIAL”.
- Testes de desenvolvimento em geral: usar óleo diesel “PADRÃO”.
- Testes de desenvolvimento com emissões: usar óleo diesel “EURO”.

5.3 - DOCUMENTAÇÃO DO TESTE:

- Nenhum teste deve ter início sem que seja aberto arquivo específico, contendo a Requisição de Serviço ou documento correspondente, bem como os demais dados necessários (Nº de série do motor, Nº do teste, SO, Potência do motor, CPL, objetivos, Engenheiro responsável, etc.)
- Identificar a Sala de acordo com o Anexo 6.1.
- O arquivo de teste deve conter gráficos de torque, vazão de combustível, pressão do coletor de admissão, temperatura de escape antes do turbo, temperatura do óleo no cárter, pressão de óleo de galeria, “blowby”(sopro do cárter), temperatura do combustível e consumo de óleo lubrificante ao longo do tempo.
- Também devem fazer parte deste arquivo os resultados das análises do óleo lubrificante.
- Todas as ocorrências de teste, tais como substituição de componentes (do motor ou da sala), interrupções, atualizações, incidentes, falhas e vazamentos devem ser registrados em relatório específico, contendo data de ocorrência, horas de teste, horas do componente observações relevantes e visto do responsável. Vide anexo 6.4.
- Para qualquer incidente, falha ou vazamento no motor deve ser emitido um FIRG, conforme procedimento BTC -A.05.
- Encerrado o teste, o motor deve ser desmontado e preparado um “display”. Este processo deve ser simultâneo à preparação do relatório de desmontagem, conforme anexo 6.6, que também deve fazer parte do arquivo de teste.
- Após completada a desmontagem, fotografar os componentes e arquivar.

5.4 - VERIFICAÇÃO DURANTE O TESTE:

5.4.1 - ZERO HORAS:

- Todo o sistema de admissão de ar, dos filtros até o motor, deve ser verificado e limpo antes do início do teste.
- Selecionar uma bomba de combustível representativa quanto ao desempenho do motor a ser testado e designá-la como “bomba de referência”.
- Levantar curva de desempenho, marcha-lenta e corte com a bomba de referência.

- Repetir com a bomba de teste. Armazenar dados.

5.4.2 - A CADA HORA:

Verificar todos os dados de desempenho do motor.

5.4.3 - A CADA 2 HORAS:

Registrar todos os dados de desempenho do motor.

5.4.4 - DIARIAMENTE:

Verificar todos os fluidos.

Verificar todas as mangueiras e conexões.

Fazer inspeção visual geral do motor e das instalações da sala.

Lavar o motor, se necessário, para verificar eventuais vazamentos.

5.4.5 - A CADA 20 HORAS:

Caso não haja equipamento automático, fazer medições de consumo de óleo lubrificante, conforme procedimento BTC-T. 01. *

* - Caso não haja equipamento automático de consumo de óleo,

5.4.6 - A Cada 50 Horas:

Coletar amostra de óleo da galeria do motor.

Identificar a amostra, conforme explicado em anexo e enviar para análise.

A identificação de amostras de óleo deve seguir o seguinte critério:

XXXX / YY

Onde: XXXX = número de teste.

YY = Número seqüencial indicando quantidade de horas acumuladas de amostra.

- Exemplo:

Amostra 9521/02

Onde 9521=nº do teste, conforme Requisição de Serviços

02=2ª amostra de óleo, 100h acumuladas.(03=3ª amostra, 150h, etc.)

Identificação das etiquetas dos frascos de amostras de óleo lubrificante deve preferencialmente, seguir o padrão abaixo:

PIRANGA 		COLETA DE AMOSTRA	
		<input checked="" type="checkbox"/> EM CLIENTE	<input type="checkbox"/> INTERNA
PERÍODO DE ANÁLISE Nº	DATA DA COLETA	APARÊNCIA	DENS. 20°C
	27/11/95	VISC. 37/40°C	VISC. 98,0/100°C
PRODUTO	ORIGEM	L.V.	COR
BRUTUS T5 15N/40	BTC- CUMMINS		
ADICIONAMENTO	EQUIPAMENTO	PARA USO DO LABORATÓRIO	FLUIDEZ 0°C
TAMBOR	9521/02	FLUGOR/COMBUSTÃO	AGUA
	CAPACIDADE DO SISTEMA	CORROSÃO	NEUTRALIZAÇÃO TAN/TBN
	112		
TEMPO DE USO DO PRODUTO	BATELADA		
125h	1125		
NOME DO AMOSTRADOR			

5.4.7 - A CADA 250 HORAS:

Trocar óleo e filtro.

Checar folga de válvulas e registrar.

Ajustar se necessário.

Levantar curva de desempenho a plena carga entre máxima rotação sem carga e marcha-lenta.

5.4.8 - A CADA 500 HORAS:

Limpar os filtros de ar e trocar os de combustível.

5.4.9 - FIM DO TESTE:

Levantar curva de desempenho, marcha-lenta e corte com a bomba de teste. Repetir com bomba de referência.

Checar folga de válvula e registrar.

6.0 - ANEXOS:

6.1 - Folha de Atividade de Sala.

6.2 - Folha de Registro de Parâmetros.

6.3 - Folha de Acompanhamento de Análise de Óleo Lubrificante.

6.4 - Registro de Ocorrência de Teste.

6.5 - Requisição de Serviços.

6.6 - Relatório de Desmontagem.

ANEXO 2-Balança de Pesagem de Material Particulado

1.0. OBJETIVO

Este procedimento tem como finalidade orientar a utilização da balança de pesagem de filtros de material particulado. Além disso, fornece subsídio para a operação básica dos equipamentos de condicionamento climático.

2.0. ESCOPO

Este procedimento se aplica à balança Sartorius M5P-000V001, existente na sala de pesagem de material particulado do BTC.

3.0. FONTES DE REFERÊNCIA

3.1. Electronic Microbalance Installation and Operating Instructions, Sartorius AG, P/N WM6013-a93011.

3.2. BTC-T.03 - Procedimento para Operação do Mini-túnel SPC472 - AVL

4.0. DEFINIÇÕES

BTC - Brazilian Technical Center

5.0. PROCEDIMENTO

5.1. Verificação das condições climáticas

- 5.1.1. Verifique se a temperatura da câmara é de (22 ± 3) °C. Caso contrário, coloque uma observação na folha de teste, e comunique ao responsável pelo teste.
- 5.1.2. O regulador de temperatura está ajustado para fornecer as condições necessárias. Dessa maneira, evite alterar os valores estabelecidos. Geralmente, se houver problemas, eles não serão resolvidos apenas por ajuste.
- 5.1.3. Verifique se a umidade da câmara é de (45 ± 8) %. Caso contrário, coloque uma observação na folha de teste, e comunique ao responsável pelo teste.
- 5.1.4. Para corrigir a umidade, o umidostato pode ser regulado. Geralmente, ele estará posicionado entre 40 e 50%. O desumidificador pára de funcionar quando o recipiente de água está cheio, o que é indicado por uma bóia. Visando a evitar essa interrupção de funcionamento, é necessário inspecionar o nível do recipiente diariamente, e esvaziá-lo quando necessário.
- 5.1.5. Cada vez que for realizado um ajuste, deve-se aguardar no mínimo 3 horas para estabilização das condições, até que se possa realizar uma nova medição.
- 5.1.6. A umidade e a temperatura são registradas continuamente no termohigrógrafo R-704 (Sato). O papel do registrador deve ser trocado semanalmente.

5.2. Calibração da balança

- 5.2.1. Substituir as duas “peneiras” pelos dois pratos menores.

5.2.2. Pressionando a tecla , selecione o *range* de 0 a 2000 mg. Nesse *range*, nenhum *led* estará aceso.

5.2.3. Aguarde a indicação de 0.000.

5.2.4. Pressione a tecla de calibração . Aguarde zerar. O *led* “CAL” vai se acender

5.2.5. Pressione  novamente. Aparece “C” no *display*.

5.2.6. Ao término da calibração, se aparecer “CC” o processo foi concluído com sucesso. Caso contrário, a tecla  deve ser pressionada novamente, para repetir a calibração.

5.2.7. Substitua os pratos menores pelas “peneiras”.

5.2.8. Desligue e religue a balança.

5.3. Operação

5.3.1. Realize a calibração diariamente, pela manhã ou antes da primeira pesagem do dia.

5.3.2. Com as duas “peneiras” (sem filtro), feche a tampa e aguarde estabilização da leitura. Se o valor for diferente de zero, pressione a tecla  para zerar.

5.3.3. Coloque o filtro 1 entre as “peneiras”, feche a tampa e aguarde estabilização. Anote o valor.

5.3.4. Retire o filtro 1.

5.3.5. Com as duas “peneiras” (sem filtro), feche a tampa e aguarde estabilização da leitura. Se o valor for diferente de zero, pressione a tecla  para zerar.

5.3.6. Coloque o filtro 2 entre as “peneiras”, feche a tampa e aguarde estabilização. Anote o valor.

5.3.7. Retire o filtro 2.

5.3.8. Repita os passos 2.6. a 2.11. para os dois filtros de referência. É importante lembrar que os filtros de referência devem ser pesados antes e depois do teste, ou seja, quando os filtros do teste forem pesados. Os valores devem ser anotados. Se a variação de massa dos filtros de referência entre as duas pesagens for maior que 5%, o teste será invalidado.

5.3.9. Recoloque a “peneira” superior, feche a tampa e desligue o equipamento.

5.4. Observações:

5.4.1. Deixar os condicionadores climáticos ligados ininterruptamente.

5.4.2. Antes de realizar as medições, aguarde o tempo de estabilização dos filtros (2 horas no mínimo).

5.4.3. Ao entrar na sala, aguarde alguns minutos para estabilização do ar e do operador.

5.4.4. Utilize a pulseira anti-estática ao realizar as medições.

5.4.5. Tomar extremo cuidado com a colocação das “peneiras” na balança, já que, se elas encostarem nas laterais ou no fundo da base, a leitura sofre grandes variações (da ordem de dezenas de mg).

ANEXO 3- Especificação do diesel

CERTIFICADO DE ENSAIO (fornecido pela Petrobras)

ESPECIFICAÇÃO LOCAL

Produto: DIESEL PADRÃO FASE IV

Código:
64R

Local de amostragem: TQ 28543137

Laboratório: REVAP/OT/DP

Data :4 de junho de 2002

Endereço: Rod. Pres. Dutra km 143 Jd.
Diamante

Fone: (012) 3928-6642 fax: (012) 3928-
6408

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Enxofre total	D 4294	0,0500 max	0.0201	% massa
Ponto de fulgor	D 93	55,0 min	67.5	grau C
Viscosidade cinemática a 37,8 GC	D 445	2,500 a 3,500	3.027	cSt
Cinzas	D 482	0,010 max	0.001	% massa
Índice de cetano calculado	D 976	48,0 a 54,0	48.8	
Ponto de entupimento	N 2332	-5 max	-12	grau C
Densidade relativa a 20/4 GC	D 4052	0,8350 a 0,8450	0.8422	
Corrosividade ao cobre 3H 50 GC	D 130	1 max	1	
RCR nos 10% finais da destilação	D 524	0,20 max	0.08	% massa
Água e sedimentos	D 1796	0,05 max	0,000	% volume
Cor ASTM	D 1500	3,0 max	L 1,0	
Aspecto	VIS000	PASS	PASS	
Insolúveis totais	D 5304	Anotar	0,0	mg/100 ml
Relação hidrogênio / carbono	N 1610	Anotar	6.6	% molar
50% recuperados	D 86	245,0 min	271,0	grau C
90% recuperados	D 86	320,0 a 340,0	332,0	grau C
Ponto final de ebulição	D 86	370,0 max	355.4	grau C

Notas: ASPECTO = LIMS / CARBONO AROMÁTICO % =
11,41