

Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública

Caracterização das emissões de gases de efeito
estufa por veículos automotores leves no Estado
de São Paulo

Vanderlei Borsari

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós Graduação em Saúde Pública da
Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo, como
requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Saúde Pública

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção

São Paulo
2009

Caracterização das emissões de gases de efeito estufa por veículos automotores leves no Estado de São Paulo

Vanderlei Borsari

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde Pública

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

São Paulo
2009

Aos meus pais, a quem devo tudo.

AGRADECIMENTOS

Sou muito grato às diversas pessoas que gentilmente apoiaram o projeto desta dissertação. O Professor João Vicente de Assunção, meu orientador, foi um guia extraordinário; bem como os membros da banca, Professora Helena Ribeiro e Professor Rui de Abrantes, que me forneceram conselhos valiosos. Agradeço muito à Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, pela permissão para que eu voltasse aos estudos. Em especial agradeço enormemente à fantástica equipe do Laboratório de Veículos da CETESB, sem a qual nada poderia ter sido feito, assim como aos colegas Renato Linke e Yoshio Yanagi que me auxiliaram em muitas dúvidas que tive, e a Homero Carvalho pelo apoio incondicional que me ofereceu. Também devo muito a todos os professores das disciplinas que tive a oportunidade de cursar. Muito dos ensinamentos recebidos, estão nesta dissertação. Agradeço ainda à querida Margot pelo trabalho de revisão e de edição das referências e citações. Devo a ela, ao Dante e ao Ranieri grande parte do encorajamento que recebi na elaboração deste trabalho.

BORSARI, V. Caracterização das emissões de gases de efeito estufa por veículos automotores leves no Estado de São Paulo. 2009. 189p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RESUMO

Introdução. O aquecimento global resultante do aumento nas concentrações de gases de efeito estufa (GEE) é um dos principais problemas ambientais que o mundo enfrenta atualmente. Atividades humanas estão alterando a composição da atmosfera através da emissão de GEE, particularmente dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O). Os veículos automotores são uma importante fonte de emissão desses gases, tanto diretamente, através da emissão de gases pelo escapamento, como também através das emissões oriundas do processo de produção e manipulação dos combustíveis usados pelos mesmos. **Objetivo.** Obter, de uma amostra de veículos típicos da frota do estado de São Paulo, os valores da emissão dos principais gases de efeito estufa (CO₂, CH₄, N₂O) presentes no gás de escapamento de veículos leves de passageiros equipados com motores de ignição por centelha (ciclo Otto), utilizando os combustíveis gasool 22, AEHC e GNV. **Métodos.** Os veículos foram ensaiados em dinamômetro de chassis, seguindo ciclo de condução e amostragem dos poluentes conforme Norma ABNT NBR 6601, para medição da emissão de escapamento; e pela Norma ABNT NBR 11481, adaptada

para a medição das emissões fugitivas de metano. Além dos métodos de análise dos gases prescritos nestas Normas, foram utilizados os métodos FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) para medição de CO₂, CH₄ e N₂O e NDIR (*Non Dispersive InfraRed*) para medição de N₂O. **Resultados.** As emissões médias, em g/km, de GEE presentes no gás de escapamento dos veículos ensaiados foram, respectivamente para os veículos movidos a AEHC, gasool 22 e GNV, de 193,1, 193,5 e 170,9 para o CO₂; 0,050, 0,051 e 0,590 para o CH₄ e 0,017, 0,068 e 0,033 para o N₂O. A emissão fugitiva média de CH₄ devido a vazamentos no sistema de alimentação dos veículos movidos a GNV ensaiados foi de 0,0412 g/hora. **Conclusão.** Embora o principal gás de efeito estufa emitido diretamente por automóveis seja sem dúvida o CO₂, os gases CH₄ e N₂O podem contribuir de maneira significativa para a emissão total de GEE e por isso não podem ser desprezados. Apesar de a emissão de GEE por veículos ser apenas uma fração do total da emissão global, o aumento da frota mundial de veículos pode tornar essa fonte de emissão cada vez mais significativa.

Palavras-chave: Emissão veicular; Gases de efeito estufa; Aquecimento global.

Borsari, V. Caracterização das emissões de gases de efeito estufa por veículos automotores leves no Estado de São Paulo / Characterization of the emissions of greenhouse gases by light duty vehicles in the State of São Paulo. 2009. 189p. Master Thesis – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ABSTRACT

Introduction. Global warming resulting from increased concentrations of greenhouse gases (GHG's) is one of the major environmental problems the world faces today. Human activities are changing the composition of the atmosphere through the emission of GHG's, particularly carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), and nitrous oxide (N₂O). The vehicles are a source of emissions of these gases, both directly, through the emission of exhaust gases, as well as by emissions from the production process and handling of fuels used by them. **Objective.** To get, for a sample of typical vehicles of the fleet of the state of São Paulo, the values of the emission of the main greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) presents in the gas of exhaust pipe of light duty passengers vehicles equipped with engines of spark ignition (Otto cycle), using the fuels gasohol 22, ethanol and CNG. **Methods.** The vehicles were tested on a chassis dynamometer, following driving cycle and sampling of the pollutants by the Standard ABNT NBR 6601, for measuring the exhaust emission, and the Standard ABNT NBR 11481, adapted for the

measurement of fugitive emissions of methane. In addition to the methods of analysis of these gases prescribed by those standards, were used the methods FTIR (Fourier Transform InfraRed) for measurement of CO₂, CH₄ and N₂O and NDIR (Non dispersive InfraRed) for measurement of N₂O.

Results. The average emissions of GHG's in the exhaust gas of the vehicles tested were, respectively for the AEHC, gasohol and CNG vehicles, and expressed in g / km, of 193.1, 193.5 and 170.9 for CO₂, 0.050, 0.051 and 0.590 for CH₄ and 0.017, 0.068 and 0.033 for N₂O. The average CH₄ fugitive emissions due to leaks in the supply system of the CNG vehicles tested was 0.0412 g / hour. **Conclusion.** Although the main greenhouse gas emitted directly by car is undoubtedly the CO₂, the gases CH₄ and N₂O can contribute significantly to the total emission of GHG's and therefore can not be neglected. Although the emission of GHG's by vehicles is only a fraction of total global emissions, increasing the fleet of vehicles may make this source of emissions increasingly significant.

Keywords: Vehicle emission, Greenhouse gases, Global warming.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	A QUESTÃO AMBIENTAL E O AQUECIMENTO GLOBAL	27
1.1.1	As Mudanças Climáticas e a Saúde Pública	36
1.2	AS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA	41
1.2.1	O Potencial de Aquecimento Global	44
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	48
2.1	O VEÍCULO AUTOMOTOR LEVE E A EMISSÃO DE POLUENTES	48
2.1.1	Os Combustíveis e suas Especificações	50
2.1.2	Os Veículos Alternativos	53
2.1.2.1	Os veículos híbridos	53
2.1.2.2	Os veículos a célula de combustível	55
2.1.2.3	Os veículos elétricos e a questão energética	57
2.2	EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA POR VEÍCULOS AUTOMOTORES LEVES	59
2.2.1	Características dos Principais Gases de Efeito Estufa	61
2.3	AS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA EM VEÍCULOS LEVES POR TIPO DE COMBUSTÍVEL	
2.3.1	Os Combustíveis e a Questão Ambiental	72
2.3.1.1	Os biocombustíveis	72
2.3.1.2	O gás natural	78
2.3.2	A Estimativa de Emissão de CO ₂ por Veículos Leves	80
2.3.3	Fatores de Emissão de CH ₄ E N ₂ O para os Veículos Leves	84
3	OBJETIVOS	87
3.1	OBJETIVO GERAL	87
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	87
3.3	JUSTIFICATIVA	88
4	MATERIAL E MÉTODOS	96
4.1	AMOSTRA DE VEÍCULOS	96

4.2 MÉTODOS DE ENSAIO	99
4.2.1 Execução do Ensaio de Emissão de Escapamento	100
4.2.2 Execução do Ensaio de Emissão Fugitiva de Metano	102
4.3 MEDIÇÕES	104
4.3.1 Quantificação de CO ₂	105
4.3.2 Quantificação de CH ₄	105
4.3.2.1 Quantificação das emissões de escapamento	105
4.3.2.2 Quantificação das emissões fugitivas	106
4.3.3 Quantificação de N ₂ O	107
4.4 CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E RASTREABILIDADE DAS MEDIÇÕES	109
4.5 TRATAMENTO E ANÁLISE DOS DADOS	110
4.5.1 Análise Exploratória dos Dados	111
4.5.2 Análise Confirmatória dos Dados	111
4.5.3 Incerteza de Medição	113
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	115
5.1 DESCRITIVO DOS VEÍCULOS ENSAIADOS	115
5.2 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE MEDIÇÃO	117
5.2.1 Comparação entre os Métodos de Medição de CH ₄	118
5.2.2 Comparação entre os Métodos de Medição de N ₂ O	121
5.2.3 Comparação entre os Métodos de Medição de CO ₂	122
5.3 VALORES OBTIDOS	123
5.3.1 Valores Absolutos da Emissão de GEE	127
5.3.2 Valores da Emissão de GEE por Volume de Combustível	132
5.3.3 Valores da Emissão de GEE por Massa de Combustível	133
5.4 RELAÇÕES ENTRE POLUENTES	135
5.4.1 Relação entre CH ₄ e HC	135
5.4.2 Relação entre N ₂ O e NO _x	139
5.4.3 Relação entre N ₂ O e CO ₂	140
5.4.4 Resumo das Relações	142
5.5 EMISSÕES FUGITIVAS DE METANO	142
6 CONCLUSÕES e RECOMENDAÇÕES	145
7 REFERÊNCIAS	148
APÊNDICES	

Apêndice I: Procedimento para determinação de poluentes na emissão automotiva por Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR	157
Apêndice II: Método para estimativa de incerteza de medição	175
Apêndice III: Dados brutos dos ensaios	183
Apêndice IV: Manuscrito enviado para publicação	187
Apêndice V: Dados curriculares do autor	205

Lista de Figuras

Figura 1 - Ciclo natural do CO ₂	28
Figura 2 - O ciclo de CO ₂ como um termostato	29
Figura 3 - Concentração de CO ₂ na atmosfera medida em Mauna Loa, Havaí desde 1958	32
Figura 4 - Ciclo de carbono do planeta com as atuais quantidades das reservas de carbono e os fluxos entre os reservatórios	34
Figura 5 - Variação na concentração de CO ₂ na atmosfera do planeta em relação ao tempo e a causa	36
Figura 6 - Caminhos pelos quais as mudanças climáticas podem afetar a saúde humana	41
Figura 7 - Esquema de funcionamento de um veículo elétrico híbrido-paralelo	54
Figura 8 - Esquema de funcionamento de um veículo elétrico híbrido série-paralelo	55
Figura 9 - Esquema de uma célula de combustível	56
Figura 10 - Consumo mundial de energia por fonte em 2006	58
Figura 11 - Atividades cobertas na análise das emissões veiculares pelo ciclo de vida do combustível	60
Figura 12 - Concentração de CO ₂ nos últimos 100 anos, obtida a partir de registros em gelo de sítios na Antártica a partir de 1958 de medições em Mauna Loa, Havaí	62
Figura 13 - Concentração de metano determinada a partir de amostras de gelo da Antártica e Groenlândia	64
Figura 14 - Concentração de N ₂ O ao longo do último milênio	66
Figura 15 - Tempo necessário para anular o débito de carbono na produção de biocombustíveis	75
Figura 16 – Redução dos GEE (considerando apenas CO ₂ e CH ₄) em veículos convertidos a GNV	80
Figura 17 - Emissões do Uso de Energia pelo Consumo Direto de	

Combustíveis Fósseis e Energia Elétrica pelo Município de São Paulo, em 2003 (Gg CO _{2eq})	93
Figura 18 - Contribuição dos Setores Sócio-Econômicos nas Emissões do Uso de Energia pelo Município de São Paulo, em 2003 (%)	94
Figura 19 - Esquema do Laboratório de Veículos da CETESB	100
Figura 20 - Ciclo de condução FTP-75	102
Figura 21 - Câmara evaporativa - croqui	103
Figura 22 - Câmara evaporativa	103
Figura 23 - Secador de gás para o analisador de N ₂ O	108
Figura 24 - Relação entre a idade e a distância percorrida dos veículos ensaiados	117
Figura 25 - Relação entre as medições de CH ₄ pelo método "cutter-FID" e CG-FID para os veículos a AEHC	118
Figura 26 - Relação entre as medições de CH ₄ pelo método "cutter-FID" e CG-FID para os veículos a gasool 22	119
Figura 27 - Relação entre as medições de N ₂ O pelos métodos NDIR e FTIR nos veículos movidos a gasool 22	121
Figura 28 - Gráfico "box-plot" das dispersões encontradas na emissão de CO ₂ por tipo de combustível em g/km	128
Figura 29 - Gráfico "box-plot" das dispersões encontradas na emissão de CH ₄ por tipo de combustível em g/km	129
Figura 30 - Gráfico "box-plot" das dispersões encontradas na emissão de N ₂ O por tipo de combustível em g/km	130
Figura 31 - Valores da emissão dos GEE por tipo de combustível, em CO ₂ equivalente, em g/km	131
Figura 32 - Valores da emissão dos GEE por tipo de combustível, em CO ₂ equivalente, em massa por volume de combustível consumido (g/L para os veículos a gasool e AEHC e g/m ³ para os veículos a GNV)	133
Figura 33 - Valores da emissão dos GEE por tipo de combustível, em CO ₂ equivalente, em massa consumida de combustível (g/kg)	135

Figura 34 - Relação entre CH ₄ e HC para veículos movidos a AEHC	136
Figura 35 - Relação entre CH ₄ e HC para veículos movidos a gasool 22	137
Figura 36 - Esquema de um interferômetro	160
Figura 37 - Caminho óptico do FTIR Paragon 1000	163
Figura 38 - Aspecto do FTIR Paragon 1000	164
Figura 39 - Tela inicial do programa "Spectrum" para a quantificação dos poluentes	170
Figura 40 - Tela para determinação da altura dos picos	171

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Exemplos de GEE que são afetados pelas atividades humanas	44
Tabela 2 - Potencial de Aquecimento Global (GWP)	46
Tabela 3 - Proconve – Limites de emissão de gases de escapamento para veículos leves nacionais	49
Tabela 4 - Resultados da emissão direta de N ₂ O pelo escapamento de veículos leves, movidos a gasolina	68
Tabela 5 - Aquecimento devido à geração de N ₂ O em relação ao crédito de CO ₂ fóssil (Meq/M), por tipo de cultura de biocombustíveis	78
Tabela 6 - Fatores médios de emissão de CO ₂ para veículos leves	83
Tabela 7 - Valores de emissão de N ₂ O e respectivos desvios padrões amostrais	98
Tabela 8 - Tamanho da amostra a ensaiar em função do intervalo de confiança e do erro provável	98
Tabela 9 - Descritivo dos veículos ensaiados	116
Tabela 10 - Resultados da emissão de GEE presentes no gás de escapamento de todos os veículos ensaiados. Valores de emissão em g/km	124
Tabela 11 - Dados dos ensaios efetuados em replicata. Valores em g/km	125
Tabela 12 - Valores médios de incerteza de medição, em %, para os ensaios realizados, por tipo de combustível	126
Tabela 13 - Valores da emissão dos GEE por tipo de combustível, em g/km	127
Tabela 14 - Valores da emissão dos GEE por tipo de combustível, em massa por volume consumido de combustível (g/L para os veículos a gasool e AEHC e g/m ³ para os veículos a GNV)	133
Tabela 15 - Valores da emissão dos GEE por tipo de combustível, em massa consumida de combustível (g/kg)	134
Tabela 16 - Resumo das relações encontradas entre os poluentes	142

Tabela 17 - Emissões fugitivas de metano medidas nos ensaios realizados. Valores em gramas	143
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de emissão de escapamento	185

Siglas utilizadas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Carburante
AEI	Automotive Engineering International
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BBC	British Broadcasting Corporation
CARB	California Air Resources Board
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP	Conference Of the Parties (Conferência das partes)
COPEE	Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia
DIC	Detector de ionização por chama (o mesmo que FID)
DNPH	2,4 dinitrofenilhidrazina
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FTIR	Fourier Transform InfraRed (Infravermelho por transformada de Fourier)
FTP	Federal Test Procedure (Procedimento federal de ensaio dos Estados Unidos da América)
GC	Gas chromatography (Cromatografia gasosa)
GC-FID	Gas chromatography with flame ionization detector (Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama)
GEE	Gases de efeito estufa
GHG	Greenhouse gases (gases de efeito estufa)
GNV	Gás natural veicular
GWP	Global Warming Potencial (Potencial de aquecimento global)

HC	Hidrocarbonetos totais (o mesmo que THC)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBP	Instituto Brasileiro do Petróleo
IEA	International Energy Agency (Agência Internacional de Energia)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas)
ISO/IEC	International Organization for Standardization / International Electro technical Commission
LEV	Low Emission Vehicle (Veículo de Baixa Emissão)
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
NDIR	Non dispersive infrared (Infravermelho não dispersivo)
NMHC	Non methane hydrocarbons (hidrocarbonetos exceto metano)
NMVOC	Non methane volatile organic compounds (compostos orgânicos voláteis não metano)
PEMC	Programa Estadual de Mudanças Climáticas
PNMC	Programa Nacional de Mudanças Climáticas
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRODESP	Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SVMA	Secretaria Municipal do Verde e do Meio Ambiente de São Paulo
UN	United Nations (Nações Unidas)
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change (Convenção Quadro das Nações Unidas sobre mudanças climáticas)
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

US-CFR	United States Code of Federal Regulations
VEH	Veículo Elétrico Híbrido
WHO	World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)
WTW	Well to wheels (fonte às rodas)

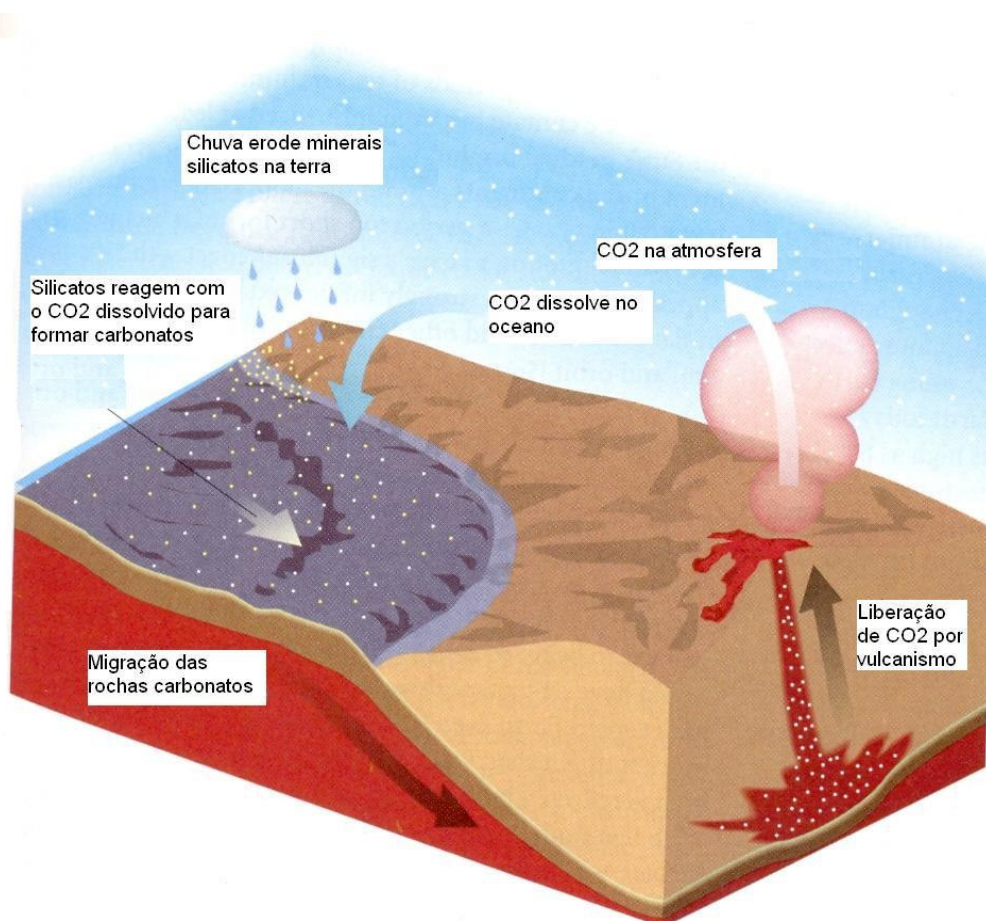
1 INTRODUÇÃO

1.1 A QUESTÃO AMBIENTAL E O AQUECIMENTO GLOBAL

O mecanismo pelo qual a Terra manteria um nível estável de dióxido de carbono na atmosfera é chamado de ciclo do dióxido de carbono ou ciclo de CO₂ ou ainda ciclo de carbono.

O ciclo de CO₂ desloca continuamente dióxido de carbono da atmosfera para o oceano, para as rochas e de volta para a atmosfera. Como é um ciclo, não há início ou fim, mas adotando o dióxido de carbono atmosférico como começo do processo, conforme a Figura 1, a seqüência é:

- O dióxido de carbono atmosférico se dissolve no oceano,
- Simultaneamente, a chuva erode silicatos (rochas ricas em silício e oxigênio) nos continentes e carrega os minerais para o oceano,
- No oceano os silicatos reagem com o CO₂ dissolvido para formar carbonatos. Esses minerais descem até o leito do oceano formando camadas de rochas de carbonato,
- Ao longo de milhões de anos, a tectônica de placas leva os carbonatos para regiões mais profundas no manto do planeta,
- conforme são empurradas mais profundamente no manto, parte das rochas de carbonato se fundem e liberam o dióxido de carbono que retorna para a atmosfera, por exemplo através de erupções vulcânicas.

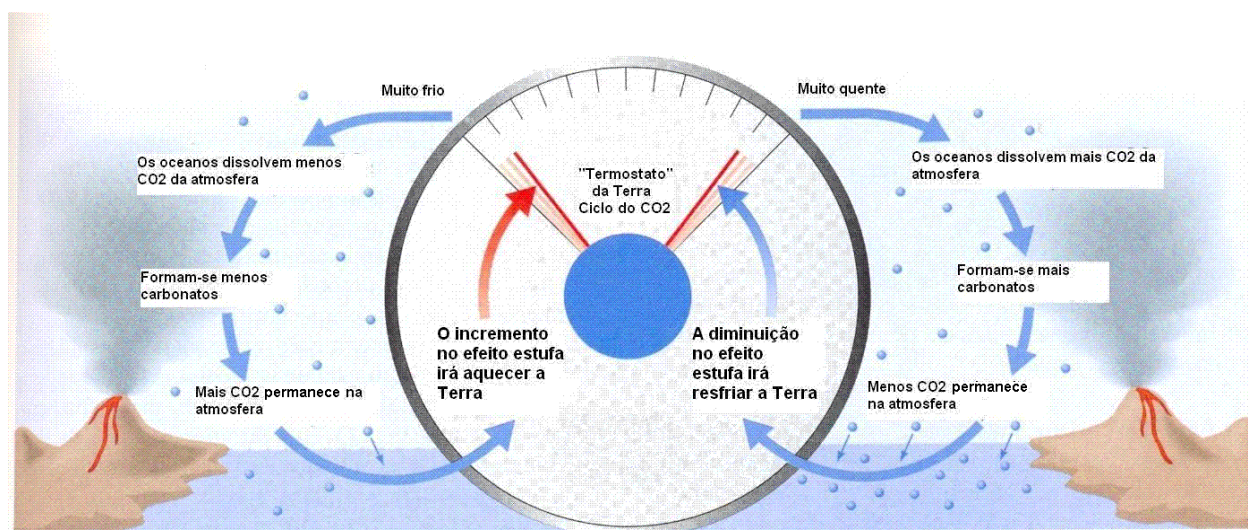
Figura 1: Ciclo natural do CO₂

Fonte: BENNETT et al., 2004

O ciclo de CO₂ mantém um balanço entre o suprimento lançado na atmosfera e a perda de dióxido de carbono dissolvido. Esse balanço é auto-ajustável, o que explica como o planeta tem mantido um clima estável. O ciclo de CO₂ age como um termostato para a Terra porque a taxa de

formação de carbonatos no oceano é muito sensível à temperatura (vide Figura 2). Sua formação é mais rápida quanto maior a temperatura. Mudanças na taxa de formação de carbonatos acionam um processo de realimentação negativa que coloca a temperatura da Terra de volta ao “normal” sempre que o planeta esfria ou se aquece um pouco.

Figura 2: O ciclo de CO₂ como um termostato



Fonte: BENNETT et al., 2004

Através de longos períodos, esses mecanismos de realimentação têm mantido o clima da Terra estável, apesar das mudanças na irradiação solar e na taxa de vulcanismo. Logo após a formação do planeta, por exemplo, a Terra era quente o suficiente para a formação dos oceanos, muito embora o sol irradiasse 30% menos energia do que hoje. Isso devido ao fato da atmosfera conter, na época, dióxido de carbono extra o suficiente para que o efeito estufa fosse intenso o bastante para permitir a condensação da água.

Talvez o efeito mais importante de uma atmosfera seja a habilidade de fazer com que a temperatura na superfície de um planeta seja maior do que seria sem ele. Esse efeito é o chamado efeito estufa. Sem a existência do efeito estufa, a superfície da Terra seria muito fria (cerca de -17°C) e não permitiria a existência de água líquida, impedindo, muito provavelmente, o desenvolvimento da vida como a conhecemos (BENNETT et al, 2004).

Muito embora ainda exista controvérsia a respeito do quão sério o problema do aquecimento global possa ser, ao menos três fatos são claros:

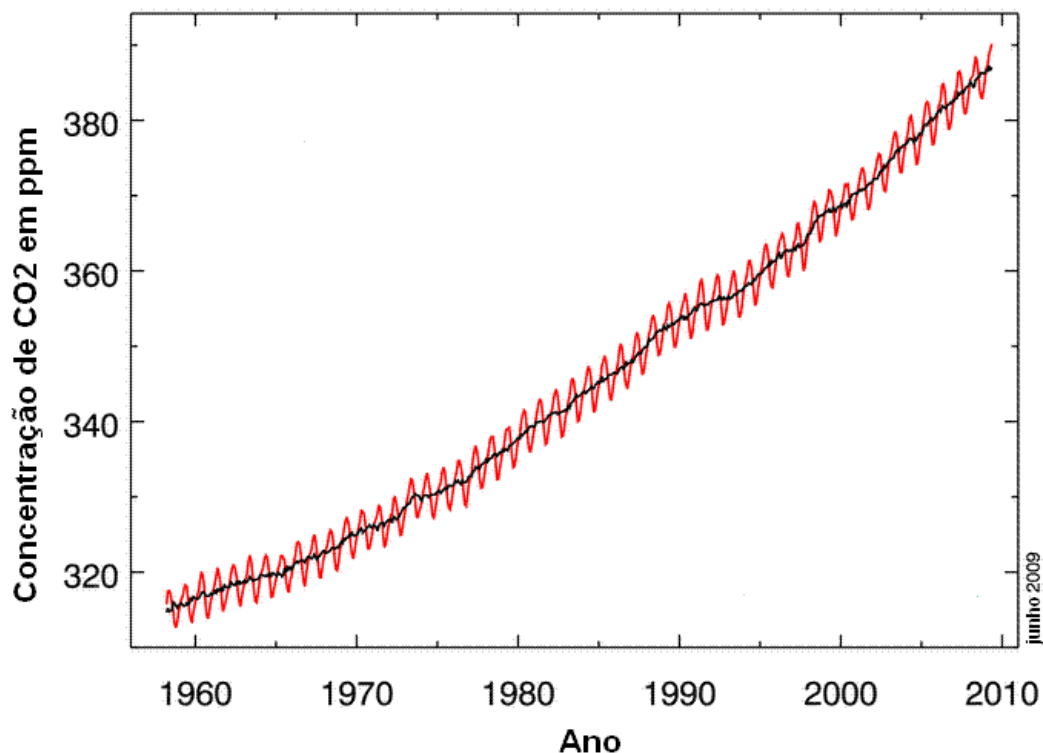
Primeiramente, as medições mostram que o planeta se aqueceu cerca de $0,5^{\circ}\text{C}$ nos últimos 50 anos (IPCC, 2007b). Obviamente, o aquecimento pode estar ocorrendo naturalmente, o que faz com que esse fato, por si só, não demonstre que atividades humanas sejam a causa do aquecimento.

Em segundo lugar, as atividades humanas estão claramente aumentando a quantidade de gases de efeito estufa na atmosfera. Se a tendência continuar, em meados do século XXI, a concentração de CO_2 pode atingir o dobro da que era no início do século XIX. Outros gases de efeito estufa, como o metano e o óxido nítrico, também estão sendo adicionados à atmosfera. O aquecimento observado nas décadas passadas, coincide com o aumento nas concentrações de gases de efeito estufa causado pelas atividades humanas. Novamente, esse fato não prova que as atividades humanas sejam a causa do aquecimento, embora faça com que seja uma possibilidade.

Em terceiro lugar, o mecanismo básico do efeito estufa é simples e entendido o suficiente para que não reste dúvidas que o contínuo aumento na concentração de gases de efeito estufa eventualmente faria o planeta se aquecer. Evidências geológicas e evidências de outros planetas nos fornecem a base para esse fato. Assim, embora não se possa estar certo que as atividades humanas tenham causado o aquecimento global observado até agora, se causará um aquecimento do planeta ao se continuar a adição de gases de efeito estufa na atmosfera.

Em termos de massa total de emissões, o dióxido de carbono é o poluente mais importante emitido pela sociedade industrial. O efeito primário do CO₂ na atmosfera é climático. Medições atmosféricas se iniciaram em Mauna Loa, Havaí em 1958 (KEELING et al, 2009). A Figura 3 mostra a concentração medida em partes por milhão (ppm) em Mauna Loa de 1958 a 2009.

Figura 3: Concentração de CO₂ na atmosfera medida em Mauna Loa, Havai desde 1958.



Fonte: NOAA (2009), modificado

O registro de CO₂ no gráfico da Figura 3 exibe um evidente ciclo sazonal. A cada ano, durante a estação de crescimento vegetal no hemisfério norte, na primavera e no verão, a concentração de CO₂ diminui, à medida que o carbono é incorporado no crescimento das plantas. De outubro a janeiro, a fotossíntese é confinada em grande parte nos trópicos em uma extensão relativamente pequena de terra no hemisfério sul. Nessa época do ano, a respiração das plantas e a perda das folhas dominam e conseqüentemente o nível de CO₂ se eleva. Essa variação relativa ao ciclo sazonal tem se mantido entre 5 e 6 ppm desde 1958, em Mauna Loa. Essa

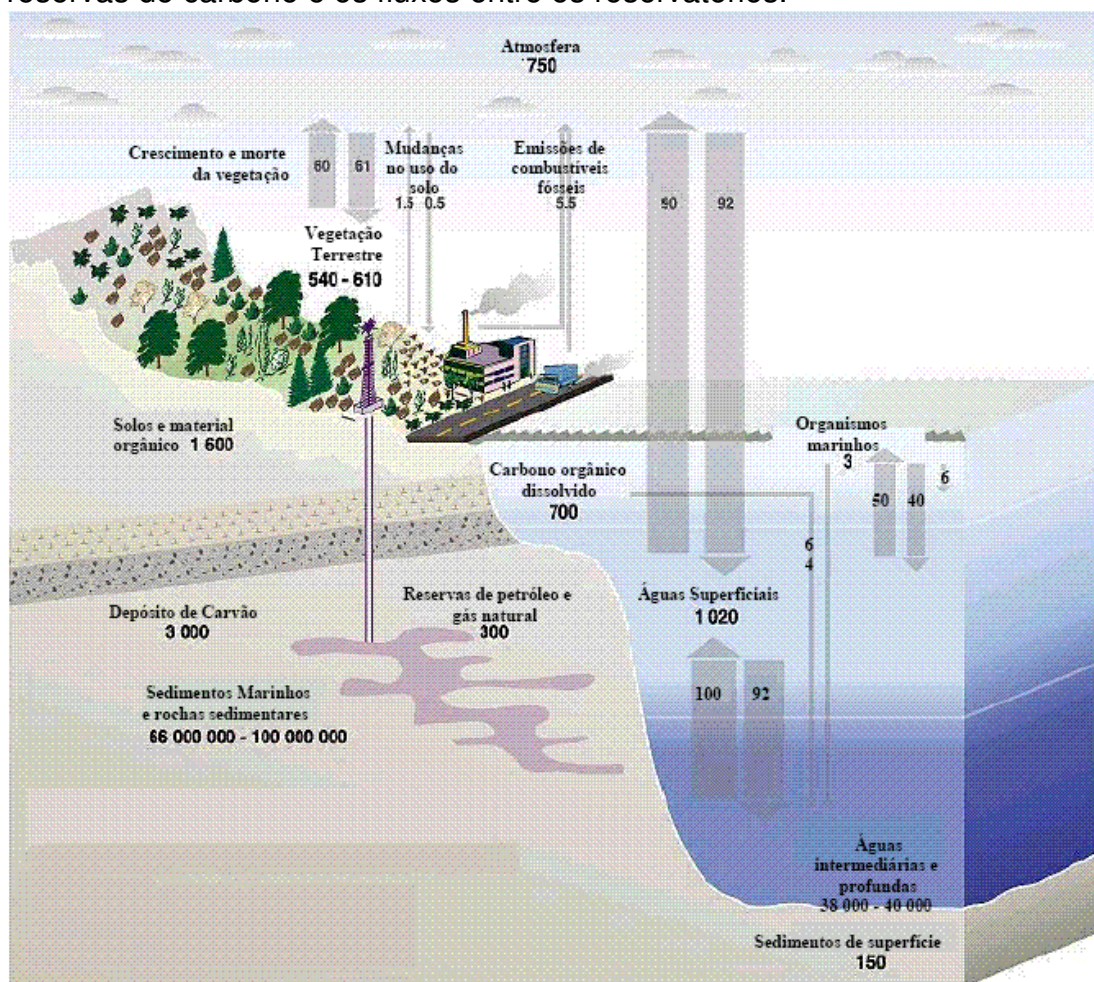
mesma amplitude é de cerca de 15 ppm na zona de floresta boreal (entre 55° e 65° latitude norte) e de apenas 1 ppm em média no hemisfério sul (SEINFELD e PANDIS, 2006). Registros gerados a partir do recolhimento de ar aprisionado no gelo glacial mostra a concentração de CO₂ variando entre 200 e 300 ppm a medida que o clima passa pelos ciclos de glaciação e inter-glaciação (BARNOLA et al, 1987). A concentração de CO₂ aumentou de um valor de aproximadamente 280 ppm na era pré-industrial para 370 ppm em 2000. Estimativas da concentração pré-industrial de CO₂ variam de 280 a 290 ppm.

O clima varia naturalmente através dessas eras. Para distinguir entre as variações antrópicas e as naturais, é necessário identificar os sinais de indução humana no clima, contra o “ruído de fundo” da variação natural do clima. Embora os efeitos físicos dos gases de efeito estufa e dos aerossóis na radiação atmosférica sejam inquestionáveis, a controvérsia em torno do efeito estufa tem acontecido devido à dificuldade de se extrair dos registros climáticos um sinal absolutamente indubitável do aquecimento devido aquele efeito. Uma das razões é que em adição aos GEE, aerossóis podem influenciar o clima através da absorção e reflexão de radiação solar e pela alteração na cobertura de nuvens e na sua refletividade.

Há, no entanto forte indicação de que tem havido alterações no balanço natural do ciclo de carbono do planeta. O ciclo de carbono é um ciclo bio-geo-químico através do qual o carbono circula entre a biosfera, a geosfera, a hidrosfera e a atmosfera da Terra. O ciclo de carbono

esquemático na Figura 4 mostra as reservas de carbono e os fluxos entre os reservatórios, e indica as médias anuais. Nota-se que o carbono que estava confinado nas reservas de petróleo e gás e depósitos de carvão, está sendo transferido para a atmosfera através do processo de combustão. Outros processos que estão aumentando a emissão de CO₂ são os desmatamentos e as queimadas da cobertura vegetal terrestre.

Figura 4: Ciclo de carbono do planeta com as atuais quantidades das reservas de carbono e os fluxos entre os reservatórios.

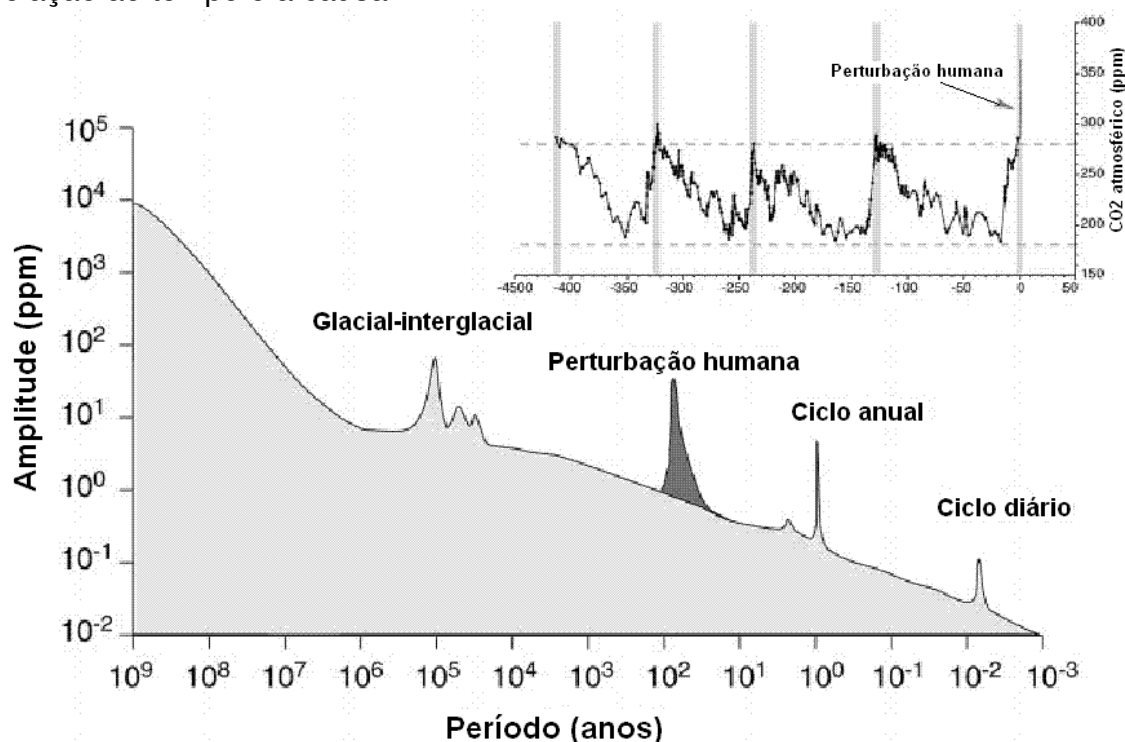


Fonte: UNEP (2000), modificado. Traduzido por Mattos (2001)

Entre o período de 1850 a 2000, é estimado que 282 Pg de carbono (1Pg = 1Gt = 10^{15} g) tenha sido liberado para a atmosfera pela queima de combustíveis fósseis. Em adição, estima-se que a mudança de uso do solo tenha resultado em uma transferência de 154 Pg de carbono para a atmosfera desde 1850. Outros 5,5 Pg de carbono emitidos foram devido à atividade de fabricação de cimento. Assim, do total de 441,5 Pg de carbono, 64% da emissão foi devida a queima de combustíveis fósseis (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Embora em uma análise levando em conta a escala de tempo geológica, a emissão antrópica de CO₂ possa ser vista como um fenômeno transitório, ela tem o poder de afetar os ciclos bio-geo-químicos da Terra por centenas de anos a partir de agora (FALKOWSKI. et al, 2000). A Figura 5 mostra uma comparação na amplitude da variação na concentração de CO₂ na atmosfera em relação à escala de tempo dessa variação. Observa-se que a variação devida à influência das atividades humanas, medida em uma escala de tempo entre décadas e séculos é significativa quando comparada às outras variações atribuídas a causas naturais. O gráfico interno mostra que a dimensão da variação antrópica na concentração de CO₂ na atmosfera ultrapassa as variações observadas entre os ciclos de glaciação nos últimos 420 mil anos.

Figura 5: Variação na concentração de CO₂ na atmosfera do planeta em relação ao tempo e a causa.



Fonte: Falkowski et al. (2000)

1.1.1 As mudanças climáticas e a saúde pública

Com as mudanças climáticas, sistemas naturais serão desequilibrados o que pode causar riscos à saúde humana.

Exatamente quanto de risco pode ser associado às mudanças climáticas é difícil de quantificar em termos de projeção ou incremento de mortes e doenças, devido tanto à disparidade entre as populações quanto a fatores como número de habitantes, grau de pobreza, saneamento básico, alimentação e deterioração local do meio ambiente.

Segundo EPA (1997b), alguns dos impactos em potencial esperados

como consequência das mudanças climáticas globais são:

- Ondas de calor: maior número de mortes e doenças relacionadas com o aumento de calor,
- Poluição do ar: agravamento de doenças cardiovasculares e respiratórias devido à piora da qualidade do ar¹,
- Mudanças terrestres: risco de doenças infecciosas devido a mudanças geográficas de atividade de animais e insetos vetores de doenças,
- Alteração na ecologia marinha: mudanças na incidência de cólera e envenenamento de alimentos por algas tóxicas,
- Tempestades: Mortes e ferimentos por tempestades e inundações além de doenças relativas à contaminação de água,
- Secas: Aumento de desnutrição em alguns locais,
- Deslocamentos populacionais: Aumento no risco de doenças devido a migrações e ajuntamentos.

A influência humana nas alterações de ecossistemas locais tem modificado ao longo do tempo o clima de diversas regiões. Hoje, essa influência atingiu uma escala global. Isso reflete o crescimento experimentado recentemente na população, no consumo de energia, na intensidade do uso do solo, e outras atividades humanas. Essas mudanças globais tem servido de aviso de que, no longo prazo, a saúde das populações depende da contínua estabilidade e funcionalidade dos sistemas ecológicos, físicos e

¹ As mudanças climáticas e a poluição do ar estão intimamente ligadas. Muitos dos tradicionais poluentes atmosféricos e os gases de efeito estufa têm fontes em comum, além de haver uma interação física e química desses compostos na atmosfera.

socioeconômicos do planeta (WHO, 2003).

O clima do planeta é parte integral do complexo processo de suporte de vida. O clima sempre teve um impacto poderoso na saúde e bem estar do ser humano. No entanto o sistema climático global tem estado sob pressão pelas atividades humanas. As mudanças nesse sistema mostram-se como um novo desafio, demandando esforços imensos para a proteção da saúde do homem. Em seu relatório de 2001 o Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC) anunciou: *"Há uma forte evidência de que o aquecimento observado nos últimos 50 anos possa ser atribuído a atividades humanas"*. Em seu relatório de 2007 o mesmo IPCC foi mais enfático afirmando: *"O aumento observado na temperatura média global desde meados do século 20 é muito provavelmente devido ao aumento observado na concentração de GEE de origem antrópica"*.

A escala global das mudanças climáticas difere fundamentalmente dos outros problemas ambientais que se referem a influências localizadas de agentes toxicológicos ou microbiológicos. As mudanças climáticas significam que hoje estamos alterando os sistemas biofísicos e ecológicos da Terra em uma escala planetária, como tem sido evidenciado por problemas como a deterioração do ozônio estratosférico, a perda da biodiversidade, alterações nos sistemas marinhos e terrestres de produção de alimentos, diminuição de suprimentos de água doce para consumo humano e a disseminação global de poluentes orgânicos persistentes.

O IPCC (2001a), estimou que a temperatura média global subirá

alguns graus durante este século. Ainda há uma dúvida sobre o valor desse aumento já que a estimativa é acompanhada de grande incerteza devido ao conhecimento ainda incompleto de todo o mecanismo de regulação do clima, bem como do fato de o desenvolvimento futuro da humanidade não poder ser previsto com certeza.

A mudança do clima do planeta poderá influenciar o funcionamento de vários ecossistemas e suas espécies. Assim, haverá impactos também sobre a saúde humana. Alguns desses impactos poderiam ser benéficos. Por exemplo; invernos menos rigorosos reduziram o pico de mortes atribuídas a sazonalidade invernal em países temperados. De forma geral, no entanto, considera-se que a maioria dos impactos a saúde devido às mudanças climáticas sejam adversos.

As primeiras mudanças detectáveis na saúde humana podem ser através de alterações na região geográfica (latitude e altitude) de incidência e sazonalidade de doenças infecciosas – incluindo infecções devido a vetores como a malária e a dengue, e a ingestão de alimentos como a salmonelose, cujos picos se dão nos meses mais quentes. Por outro lado, as consequências à saúde pública de distúrbios nos ecossistemas responsáveis pela produção de alimentos, elevação do nível dos oceanos e deslocamentos populacionais devido a riscos físicos, perda da terra e distúrbios econômicos, podem não se tornar evidentes por várias décadas (WHO, 2003).

De acordo com IPCC (2001a), *"de forma geral, é provável que as*

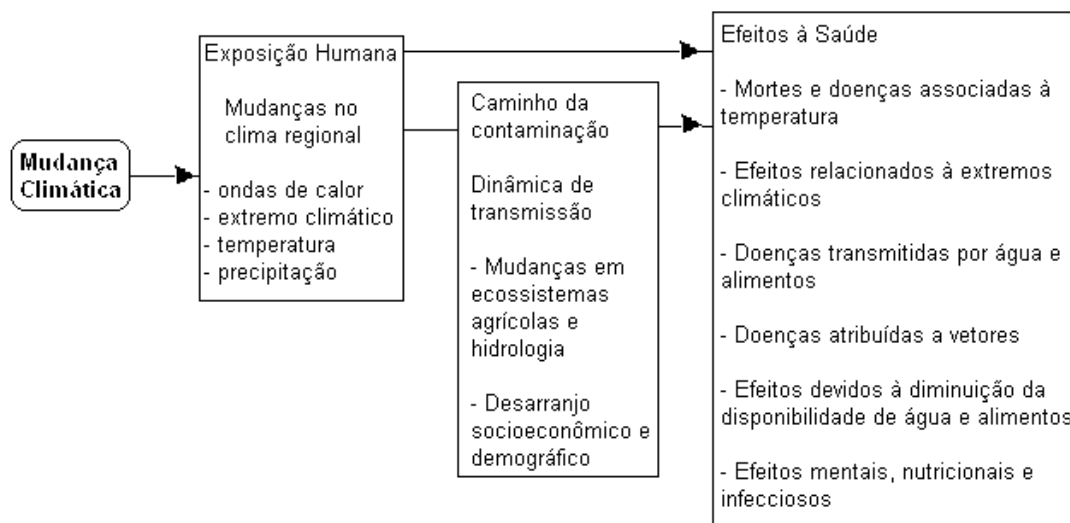
mudanças climáticas aumentem os distúrbios à saúde humana, particularmente nas populações de baixa renda, predominantemente em nações tropicais e subtropicais". Ou seja, as mudanças climáticas podem afetar a saúde humana diretamente (por exemplo com impactos diretos da temperatura, mortes e doenças devido a inundações e tempestades) e, indiretamente através das mudanças nas regiões de predomínio de vetores de doenças, na qualidade da água, na qualidade do ar, e na disponibilidade e qualidade de alimentos. O impacto real à saúde será grandemente influenciado pelas condições ambientais locais e pelas circunstâncias socioeconômicas, além do grau de adaptações sociais, institucionais, tecnológicas e comportamentais tomadas para reduzir os impactos à saúde.

De modo geral, uma mudança nas condições climáticas pode resultar em três tipos de impactos à saúde:

- Aqueles que são relativamente diretos, usualmente causados por extremos climáticos,
- Consequências à saúde de vários processos de mudança ambiental e desarranjos ecológicos que ocorrem em resposta às mudanças climáticas,
- Diversas consequências à saúde – traumáticas, infecciosas, nutricionais e psicológicas – que ocorrem em populações deslocadas devido a problemas econômicos e situações de conflito, induzidos por alterações climáticas.

A Figura 6 ilustra o fluxo dos efeitos à saúde causados pelas mudanças climáticas.

Figura 6: Caminhos pelos quais as mudanças climáticas podem afetar a saúde humana.



Fonte: EPA, 2001a (adaptado)

1.2 AS EMISSÕES DOS GASES DE EFEITO ESTUFA:

A relação entre a emissão antrópica de gases de efeito estufa (GEE), o aumento de sua concentração na atmosfera e o conseqüente aumento na temperatura do planeta, é aceita por grande parte da comunidade científica. Há no entanto parte dessa mesma comunidade que discorda da veracidade dessa relação. Molion (2006) afirma que o clima global pode experimentar um resfriamento paulatino até por volta de 2025, devendo a temperatura média decrescer nesse período em pelo menos 0,15° C. Embora quase todos concordem com as evidências de que a temperatura média do planeta tenha subido, há aqueles que creem em outras causas para esse aumento que não o incremento na emissão antrópica de GEE; como por exemplo um

aumento na irradiação de energia pelo Sol. Há ainda aqueles que mesmo aceitando aquela relação de causa e efeito, duvidem da sua magnitude e os que acreditem que qualquer esforço no sentido de se mitigar as emissões seja inútil e que seria mais produtivo que esperássemos pelas mudanças e nos adaptássemos a elas.

Em 1988 já havia sido criado pela Organização Meteorológica Mundial, em conjunto com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, o IPCC. A fim de tratar desse assunto, a Organização das Nações Unidas (UN) estabeleceu a Convenção Quadro sobre Mudança do Clima (UNFCCC) em 1992, reconhecendo que ela poderia ser a propulsora de futuras ações. Os países membros da Convenção anualmente se encontram na Conferência das Partes (COP), para revisar a implementação da Convenção e dar continuidade às discussões sobre as estratégias para enfrentar o problema das mudanças climáticas.

Na terceira Conferência das Partes, realizada em Quioto - Japão em 1997, foi estabelecido um Protocolo no qual os países desenvolvidos signatários (Anexo I do Protocolo), se comprometiam, com prazos e metas, a limitar a emissão de gases de efeito estufa, excluindo-se os regulamentados pelo Protocolo de Montreal. A meta de redução dos GEE nesses países do Anexo I é em média de 5,2% em relação aos níveis de 1990 (os países possuem metas diferenciadas) entre os anos de 2008 e 2012. Os gases de efeito estufa, alvo de redução no Protocolo de Quioto são: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonos (HFC),

perfluorcarbonos (PFC), e hexafluoreto de enxofre (SF_6). Finalmente em fevereiro de 2005, com a adesão da Rússia, atingiu-se um número de países signatários de tal forma que representem 55% das emissões e o Protocolo entrou em vigor.

Apesar de constituir um avanço no que tange ao controle de emissão de gases de efeito estufa, o Protocolo de Quioto é tido por muitos como insuficiente, além do fato que suas metas serem válidas até o ano de 2012, apenas. Tratativas políticas tem sido feitas para que se estabeleça um novo Protocolo com período de vigência a partir de 2012. Esse novo documento deve estabelecer metas de redução de emissão mais arrojadas e a serem perseguidas por um número maior de nações, entre as quais as nações ditas "em desenvolvimento" ou "emergentes", que não tinham metas no Protocolo de Quioto. Muitos dos países assim qualificados, apresentam grande resistência a assumir metas de redução pois acreditam que dessa forma estariam impedindo seu pleno desenvolvimento econômico. Discussões orientadas para essa tema estão agendadas para ocorrer na COP a se realizar na cidade de Copenhage no final de 2009.

Os principais gases de efeito estufa são: O vapor d'água (H_2O), o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O), o ozônio (O_3), o hexafluoreto de enxofre (SF_6), os clorofluorcarbonos (CFC), os hidrofluorcarbonos (HFC) e os perfluorcarbonos (PFC) (BRASIL, 2002a; MATTOS, 2001).

Medições sistemáticas diretas da concentração de CO_2 na atmosfera

iniciaram-se em meados do século vinte e mais recentemente para outros gases como o metano. No entanto dados paleo-atmosféricos medidos a partir de amostras de gelo polar revelam a mudança na concentração para alguns dos GEE. Esses dados revelam a influência humana na concentração desses gases na atmosfera através do milênio, conforme mostrado na Tabela 1 (IPCC, 2001b).

Tabela 1: Exemplos de GEE que são afetados pelas atividades humanas

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Concentração pré-industrial	Cerca de 280 ppm	Cerca de 700 ppb	Cerca de 270 ppb
Concentração em 1998	365 ppm	1745 ppb	314 ppb
Taxa de alteração na concentração ^b	1,5 ppm/ano ^a	7,0 ppb/ano ^a	0,8 ppb/ano
Tempo de permanência na atmosfera	5 a 200 anos ^c	12 anos	114 anos

Fonte: IPCC, 2001b(adaptado)

Notas:

a- Taxa flutuou entre 0,9 ppm/ano e 2,8 ppm/ano para CO₂ e entre 0 e 13 ppb/ano para CH₄ entre 1990 e 1999.

b- Taxa calculada entre 1990 e 1999.

c- Não há um tempo de vida único definido para CO₂ devido a diferentes taxas usadas por diferentes processos de remoção.

1.2.1 O Potencial de Aquecimento Global (GWP)

O CO_{2eq} fornece um padrão universal de medida contra o qual os impactos da emissão ou da prevenção de diferentes GEE podem ser avaliados. Cada GEE possui um potencial de aquecimento global, da sigla

em inglês “Global Warming Potencial”(GWP), uma medida do impacto que um gás particular tem sobre o forçamento radiativo. O GWP de um determinado gás descreve seu efeito na variação do clima relativo à mesma quantidade de CO₂ (ANDRADE, 2007). O forçamento radiativo é especificado como a mudança em fluxo de energia na atmosfera, e é expressa em watts por metro quadrado (W/m²), ou seja calor por unidade de área da superfície da Terra. Para comparar as ações dos diferentes gases de efeito estufa no aquecimento global foi criado o índice potencial de aquecimento global. O GWP é definido como o forçamento radiativo cumulativo entre o presente e algum horizonte de tempo, causado por uma unidade de massa de gás emitido atualmente, expresso com relação a um gás de referência tal como o CO₂ (Tabela 2). O GWP é calculado, portanto, como a razão do forçamento radiativo que seria resultante de um quilograma de um gás de efeito estufa com a de um quilograma de dióxido de carbono durante um período de tempo (quase sempre adotado como 100 anos). O GWP é uma tentativa de fornecer uma medida simples dos efeitos radiativos relativos de diferentes gases estufa, tendo-se o CO₂ como referência (MATTOS, 2001). Assim, após se realizar a medição dos GEE de uma determinada fonte, multiplica-se cada valor pelo GWP apropriado, e expressa-se o resultado em CO₂ equivalente (CO_{2eq}). Existem, no entanto, outros pontos que se precisa ter em mente ao usar o GWP:

a- O valor da incerteza é de mais ou menos 35%, não incluindo a incerteza

do CO₂ de referência;

b- Os GWP's são baseados no conceito do forçamento radiativo e são, portanto, difíceis de aplicar em componentes com forçamentos radiativos importantes que estão irregularmente distribuídos na atmosfera.

Tabela 2- Potencial de Aquecimento Global (GWP)

Poluentes	Tempo de vida (anos)	Potencial de Aquecimento Global (GWP)		
		20 anos	100 anos	500 anos
CO ₂	~150	1	1	1
CH ₄	12	62	23	7
N ₂ O	114	275	296	156
HFC-134a	~14	3300	1300	400

Fonte : IPCC, 2001b(adaptado)

Assim, para se reportar a emissão dos gases de efeito estufa que serão quantificados nesse trabalho, como emissão de CO₂ equivalente (CO_{2eq}), recorreu-se a seguinte fórmula:

$$\text{CO}_{2\text{eq}} = \text{CO}_2 + (23 \times \text{CH}_4) + (296 \times \text{N}_2\text{O})$$

O IPCC já revisou algumas vezes os valores dos GWP. Em seu segundo relatório de 1996 (IPCC, 1995), eles eram 21 para CH₄ e 310 para N₂O. Em seu terceiro relatório (IPCC, 2001b) os valores foram alterados

para 23 para CH₄ e 296 para N₂O. Optou-se por utilizar os valores de 2001. Esses valores de GWP também foram adotados na legislação de controle da emissão de GEE por veículos do estado da Califórnia nos E.U.A. (CARB, 2004).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O VEÍCULO AUTOMOTOR LEVE E A EMISSÃO DE POLUENTES

Constatada a gravidade da poluição gerada pelos veículos, a CETESB, durante a década de 80, desenvolveu as bases técnicas que culminaram com a Resolução nº 18/86 do CONAMA que estabeleceu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), posteriormente complementada por outras resoluções. O PROCONVE foi baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos novos atendam a limites máximos de emissão, em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. Os fabricantes de veículos vêm cumprindo as exigências legais, o que resultou na obtenção de redução média de mais de 94% na emissão de poluentes regulamentados dos veículos leves novos de 2007, em relação ao início do programa (CETESB, 2008). A Tabela 3 mostra os limites de emissão para os veículos leves:

Tabela 3 - Proconve: Limites de emissão de gases de escapamento para veículos leves nacionais novos

PROCONVE – limites máximos de emissão (1)					
Ano	Gases de escapamento				Evaporativa (3) (4)
	CO	HC	NO _x	Aldeídos (2)	
	g/km	g/km	g/km	g/km	g/ensaio
1988	24	2.1	2.0	-	6,0
1992	12	1.2	1.4	0.15	6,0
	24**	2.1**	2.0**	0.15	6,0
1997	2.0	0.3	0.6	0.03	6,0
2007	2.0	0.16*	0.25	0.03	2,0
2009	2.0	0.05*	0.12	0.02	2,0

Fonte : CETESB, 2005 (adaptado)

Notas: (1) Conforme ciclo de condução da ABNT NBR 6601.

(2) Aldeídos detectados pelo método DNPH.

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

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

* (NMHC) hidrocarbonetos não-metano. Para veículos a GNV o limite continua sendo de 0,30 g/km de HC total.

** Apenas para veículos de carga leves não derivados de automóveis.

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

Tem-se encontrado, mais recentemente, pesquisas tratando da quantificação de poluentes veiculares não regulamentados para a realidade brasileira. Abrantes et al.(2005) encontraram emissão considerável de aldeídos em veículos movidos a diesel. Esse poluente é regulamentado na

emissão dos veículos leves equipados com motores do ciclo Otto, mas ainda não é regulamentado para os veículos do ciclo diesel. Silva (2007) constatou através de medições que existe emissão de partículas metálicas tanto nos veículos do ciclo diesel quanto nos veículos do ciclo Otto, e que a maior parte dessas emissões pertence à fração fina com grande poder de penetração no organismo. Alguns dos compostos metálicos encontrados além de apresentarem efeitos carcinogênicos são alergênicos e sensibilizantes, podendo trazer evidentes danos à saúde. Abrantes et al (2009) determinaram, para dois veículos com motorização ciclo Otto, movidos a gasool e AEHC, a emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Alguns desses compostos são reconhecidos como carcinogênicos para mamíferos e também levam a aumento nas taxas de morbidade e mortalidade.

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

2.1.1 Os Combustíveis e suas Especificações

O PROCONVE considera a qualidade do combustível e a concepção tecnológica do motor como os principais fatores da emissão de poluentes. Para obter a menor emissão possível, é necessário dispor de tecnologias

avançadas de combustão e de dispositivos de controle de emissões, bem como de combustíveis “limpos” (baixo potencial poluidor). O Brasil, pelo fato de ter adicionado 22% de álcool à gasolina, colocou-se como pioneiro na utilização em larga escala da adição de álcool etílico à gasolina e do uso de combustíveis renováveis. Além disso, a compatibilidade entre o motor e o combustível é fundamental para o pleno aproveitamento dos benefícios que podem ser obtidos, tanto para a redução das emissões, quanto para a melhoria do desempenho, dirigibilidade, consumo de combustível e manutenção mecânica. Ainda a disponibilidade do etanol hidratado e da mistura gasolina C², no mercado nacional desde o princípio da década de 1980, trouxe benefícios para o meio ambiente e para a saúde pública, destacando-se a redução drástica das concentrações de chumbo na atmosfera, visto que o etanol é também um anti-detonante substituto do aditivo à base de chumbo, totalmente retirado do combustível nacional desde 1991. Além disso, a adição de etanol à gasolina trouxe imediatamente reduções da ordem de 50% na emissão de CO da frota antiga dos veículos. Há uma tendência mundial para a adição de compostos oxigenados à gasolina, visando a redução do impacto poluidor. A experiência internacional nesse sentido tem demonstrado a superioridade da utilização de álcoois, notadamente do etanol como no caso brasileiro, em relação aos éteres, sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública (CETESB, 2008). No que diz respeito à emissão de gases de efeito estufa, no entanto, uma avaliação

² Gasolina comercial acrescida de etanol anidro. O percentual de etanol pode variar de 20 a 26%.

comparativa entre combustíveis deve considerar as análises de ciclo de vida, ou seja, a emissão gerada na produção e distribuição dos combustíveis (FIGUEIREDO, 2008).

Na execução dos ensaios laboratoriais são utilizados combustíveis cujas especificações são determinadas pelo PROCONVE e designados “combustíveis padrão para ensaios de emissão e consumo”. Há especificações para vários parâmetros tais como massa específica, octanagem, teor de contaminantes, etc., para que se garanta a qualidade e homogeneidade dos combustíveis utilizados para esse fim. Para a gasolina a especificação é determinada pela resolução ANP 06/2005 (ANP, 2005b) e para os alcoóis (AEAC e AEHC) pela resolução ANP 05/2005 (ANP, 2005a). O GNV utilizado nos ensaios não tem uma especificação padrão como no caso dos combustíveis líquidos. Isso se deve a dificuldade de se obter uma mistura padrão e de disponibilizá-la para uso laboratorial. Assim, utiliza-se nos ensaios o gás natural comercial disponibilizado em postos de abastecimento para uso da frota. Esse gás é uma mistura de diversas origens, no caso da RMSP, uma mistura predominantemente do gás originário da Bolívia e da Bacia de Campos no Rio de Janeiro. Isso faz com que se tenha um gás heterogêneo e com grande variação na sua composição, podendo comprometer os resultados de um ensaio, principalmente na fase de desenvolvimento do “kit” de conversão, para efeito de homologação para atendimento ao PROCONVE. A Agência Nacional do Petróleo publicou a portaria 104 de 2002 na qual regulamenta a

especificação do GNV comercial determinado que apenas as composições das regiões Nordeste e sudeste estão aprovadas para uso veicular (MELO et al, 2006a).

2.1.2 Os Veículos Alternativos

A pressão crescente para que se reduzam as emissões de gases de efeito estufa, aliado ao aumento no preço do petróleo faz com que a indústria automobilística se torne um alvo óbvio de demanda por mudanças. Embora seja provável que os veículos movidos a combustíveis fósseis continuem a ser produzidos por muito tempo, as montadoras tem acelerado o ritmo da inovação para que novos tipos de veículos, menos poluentes e mais eficientes, sejam disponibilizados aos consumidores (DWECK, 2008). As opções tecnológicas vão do etanol às células de combustível, solução que, embora viável em teoria, ainda precisa provar sua viabilidade econômica. Por isso é provável que a transição entre os veículos movidos a combustíveis fósseis e os alternativos pode ter de passar pelos veículos elétricos, opção que tem apresentado vários modelos em desenvolvimento, prestes a chegar ao mercado.

2.1.2.1 Os Veículos Híbridos

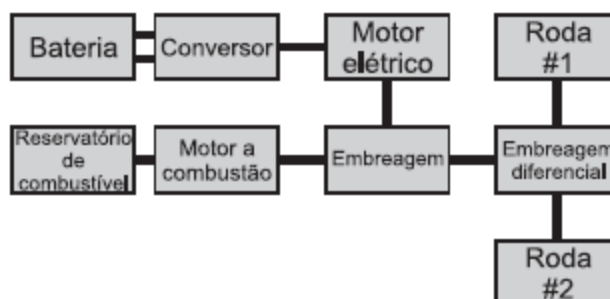
Os veículos híbridos são chamados por vezes de veículos elétricos híbridos (VEH) e são os que apresentam dois tipos de motorização no mesmo veículo. Podem ser classificados de acordo com o papel

desempenhado pelo motor elétrico (ME) e pelo motor de combustão interna (MCI), na movimentação do veículo (MELO e BARBOSA, 2004).

Há os VEH em que os motores são posicionados em série e o motor elétrico é o responsável pelo acionamento das rodas do veículo e a energia elétrica é fornecida por um motor de combustão em regime constante. Esse tipo de tecnologia tem sido aplicado em veículos pesados de uso urbano, notadamente em ônibus.

Há também os VEH com posicionamento dos motores em paralelo, conforme descrito na Figura 7. Neste, tanto o motor elétrico quanto o motor de combustão interna são responsáveis pelo acionamento das rodas, mas a energia elétrica é proveniente de baterias.

Figura 7: Esquema de funcionamento de um veículo elétrico híbrido paralelo

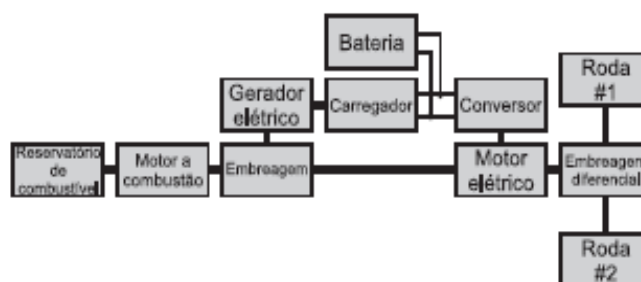


Fonte: Goldemberg et al, 2005

Uma variação dessa tecnologia é o arranjo série/paralelo em que ambos os motores acionam as rodas do veículo e a energia solicitada pelo motor elétrico pode também ser fornecida pelo motor de combustão interna, conforme o esquema da Figura 8. Essa solução é a mais comum nos

veículos híbridos leves de passageiros disponíveis no mercado.

Figura 8: Esquema de funcionamento de um veículo elétrico híbrido série-paralelo



Fonte: Goldemberg et al, 2005

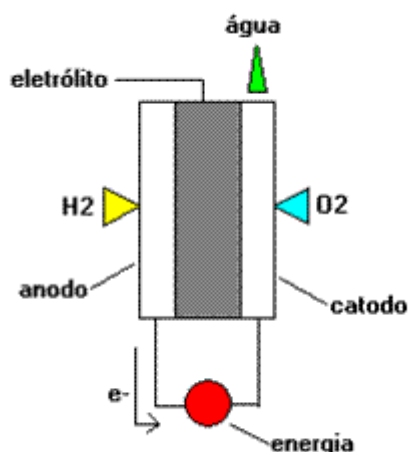
Existe ainda outra classe de veículos elétricos híbridos conhecidos como “plug-in”. Nesse tipo de arranjo o único motor a acionar o veículo é um motor elétrico, alimentado por baterias. As baterias são recarregadas diretamente por conexão à rede elétrica, o que explica a designação do sistema. Esse veículo conta, no entanto com um pequeno motor de combustão interna para funcionar em regime constante e acionar um gerador para recarga das baterias, quando estas chegam a um nível muito baixo, o que confere uma maior autonomia ao veículo em comparação com um modelo puramente elétrico.

2.1.2.2 Os Veículos a Célula de Combustível

A tecnologia de célula de combustível (“fuel cell”) consiste na transformação da energia química diretamente em energia elétrica. Em uma

célula de combustível (Figura 9) o gás hidrogênio passa por um eletrólito e os elétrons são separados do átomo, percorrendo o caminho entre o anodo e o catodo, gerando uma corrente elétrica que pode ser diretamente aproveitada ou armazenada em baterias. Os prótons que atravessaram a camada do eletrólito juntam-se novamente aos elétrons recompondo o gás hidrogênio e na presença de oxigênio produzem água, que juntamente com o calor gerado, são os dois resíduos do processo.

Figura 9: Esquema de uma célula de combustível



O trabalho de desenvolvimento na tecnologia tem permitido que muitos obstáculos técnicos sejam superados e que os fabricantes de automóveis possam lançar produções limitadas de modelos para testes. Alguns desses problemas eram a tolerância à baixa temperatura, potência gerada e autonomia. Outra consideração é o custo. Além de complexa, uma célula de combustível tem alto custo pois emprega platina em quantidade dez vezes superior àquela utilizada em um conversor catalítico automotivo

(catalisador). No entanto, conforme esses problemas vão sendo solucionados, novos problemas surgem, como a necessidade de se desenvolver uma forma prática de fabricação de células de combustível em larga escala, e a necessidade de se poder abastecer convenientemente os veículos com hidrogênio.

Durante o desenvolvimento dessa tecnologia chegou-se a um consenso de que não é prático construir reformadores embarcados nos veículos para transformar um combustível convencional (gasolina, metanol ou outro combustível líquido) em hidrogênio. Isso, tanto pelas dificuldades técnicas quanto pela premissa de que a idéia de se utilizar um combustível alternativo é justamente o de evitar o uso do combustível convencional. Assim, surgiu um novo problema: criar-se uma infra-estrutura para abastecimento dos veículos. Em 2008 havia apenas 25 postos de abastecimento em todo o estado da Califórnia nos EUA. Para que o hidrogênio se torne atrativo como combustível automotivo nos EUA, seriam necessários 12.000 postos em todo o país, o que demandaria um investimento de 10 a 15 bilhões de dólares (AEI, 2008a).

2.1.2.3 Os Veículos Elétricos e a Questão Energética

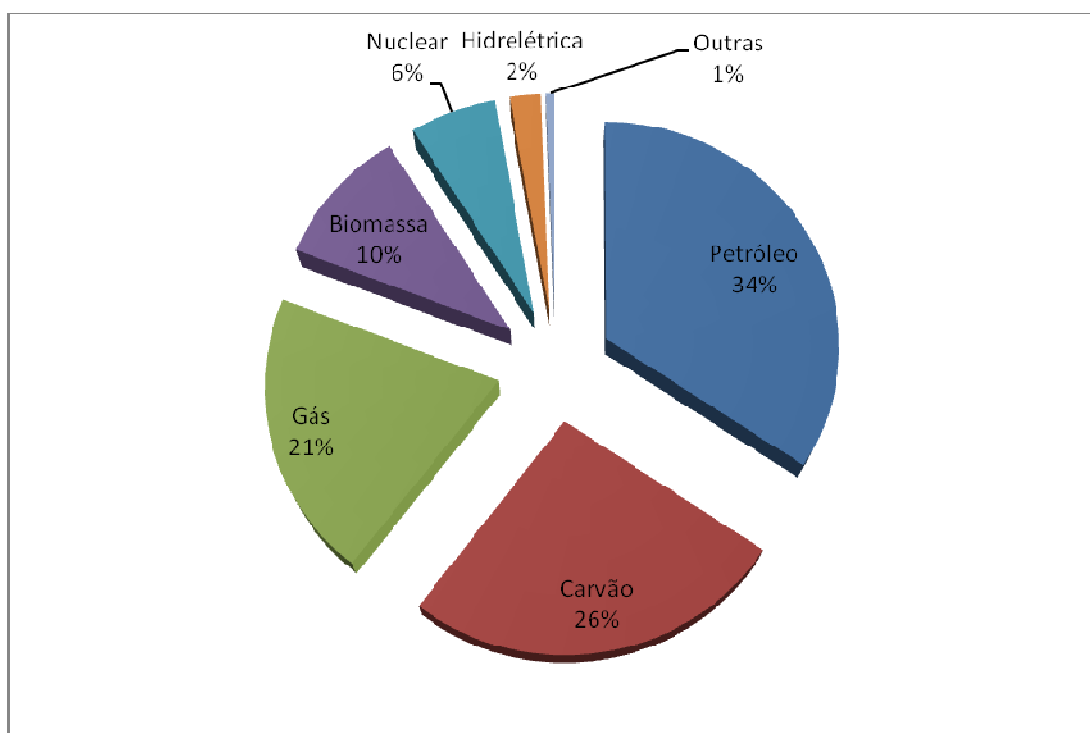
Em um veículo puramente elétrico a emissão direta de CO₂ é obviamente igual a zero. No entanto é preciso analisar o modo pelo qual a eletricidade utilizada no veículo foi obtida. Se considerarmos que, na escala mundial, a maior parte da geração de energia provem da queima de

combustíveis fósseis, pode ocorrer que um veículo elétrico emita ainda mais poluentes do que um veículo convencional.

Nos EUA, onde de 50% a 70% da geração de energia elétrica provem de usinas movidas a carvão, a utilização maciça de veículos híbridos “plug-in”, pode representar uma limitação no consumo de combustível, mas se estará aumentando a emissão de CO₂ (AEI, 2008b).

Embora tenham aumentado muito os investimentos na busca por fontes renováveis de energia, estas ainda representam uma parcela muito pequena da energia produzida e consumida no planeta. A Figura 10 apresenta o consumo mundial de energia, por fonte em 2006.

Figura 10: Consumo mundial de energia por fonte em 2006



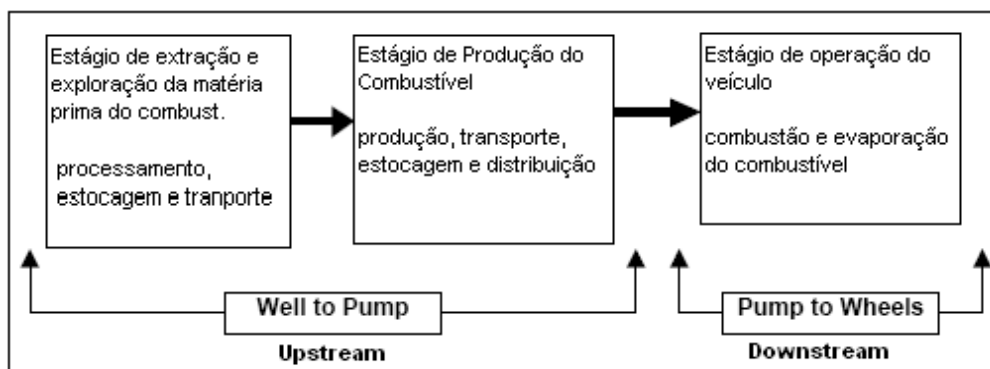
Fonte: IEA, 2008

Assim como para os veículos a célula de combustível, um possível entrave para a popularização dos veículos elétricos estaria na ausência de uma infra-estrutura para recarga de baterias para uma frota considerável de veículos. A malha de distribuição elétrica existente em 2008 nos EUA, não seria capaz de manter uma frota de 5 milhões de veículos elétricos e híbridos “plug-in”, que significa apenas 2% da frota total de veículos naquele país (AEI, 2008b).

2.2 EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA POR VEÍCULOS AUTOMOTORES LEVES

Uma estimativa completa da emissão de gases de efeito estufa por veículos deve levar em conta a análise do ciclo de vida dos combustíveis utilizados nos veículos ou *well-to-wheel analysis* (WTW) . Isso inclui a emissão devido a produção, processamento, estocagem, transporte e distribuição dos combustíveis (“*upstream emissions*”), e as emissões devidas a operação do veículo (“*dowstream emissions*”) (Figura 11).

Figura 11: Atividades cobertas na análise das emissões veiculares pelo ciclo de vida do combustível



Fonte: EPA, 1997b (adaptado)

No entanto essa análise completa demandaria esforço e recursos que ultrapassam os objetivos de uma dissertação de mestrado. Dessa forma, o trabalho investigará as emissões diretas devidas a operação dos veículos (*downstream*) dos principais gases de efeito estufa, quais sejam:

- CO₂, CH₄ e N₂O emitidos por veículos utilizando gasool (mistura de gasolina e etanol), etanol e GNV (gás natural veicular),
- Emissão fugitiva de metano por veículos movidos a GNV.

Em uma análise mais completa, as emissões diretas de GEE por veículos automotores incluem também:

- a- gases refrigerantes emitidos do sistema de ar condicionado devido a vazamentos, perdas durante a recarga, ou liberação quando do sucateamento ou acidente com o veículo;
- b- CO₂ adicional devido à operação do sistema de ar condicionado dos veículos;

c- emissão indireta de ozônio que também é um gás de efeito estufa. O ozônio é formado na atmosfera através da reação fotoquímica de poluentes convencionais emitidos pelos veículos, principalmente NO_x , CO e compostos orgânicos voláteis (COV's);

d- a emissão desses poluentes convencionais tem impacto na concentração de radicais OH na troposfera que por sua vez altera os níveis de CH_4 . Por conta disso por vezes eles são chamados de GEE indiretos (MOTALLEBI et al, 2008).

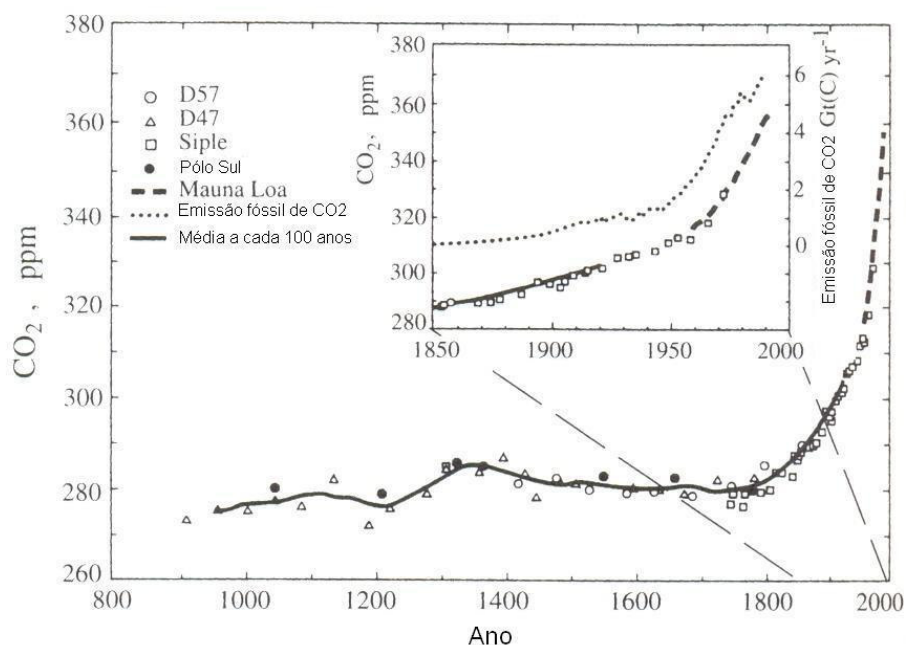
Esses efeitos, no entanto não são foram medidos ou considerados neste trabalho.

2.2.1 Características dos Principais Gases de Efeito Estufa

Dióxido de Carbono (CO_2)

O carbono presente na atmosfera existe principalmente em sua forma oxidada como CO_2 , cujo aumento em concentração está ligado ao aumento na combustão de combustíveis fósseis. A concentração pré-industrial (anterior à Revolução Industrial) de CO_2 na atmosfera ao longo dos últimos 100 anos, determinada a partir de registros em gelo (medição do ar aprisionado no interior de amostras de gelo retiradas de profundidades variadas), era de cerca de 280 ppm, conforme mostra a Figura 12.

Figura 12: Concentração de CO₂ nos últimos 1000 anos, obtida a partir de registros em gelo de sítios na Antártica a partir de 1958 de medições em Mauna Loa, Hawaií.



Fonte: Seinfeld e Pandis, 2006

Nota: O gráfico interior mostra em detalhe o período a partir de 1850. A curva de ajuste é baseada na média a cada 100 anos.

No período entre 1850 e 2000 estima-se que 282 PgC³ foram liberadas para a atmosfera através da queima de combustíveis fósseis, o que representa 64% de todo o CO₂ emitido (SEINFELD e PANDIS, 2006). De toda a emissão, cerca de 43% permaneceu na atmosfera. Os demais 57% foram transferidos para os oceanos e para a biosfera.

Geralmente observamos que, quanto mais recente o modelo de um veículo, é menor a quantidade de gases poluentes emitidos, exceto para o CO₂, para o qual essa relação se inverte. Quanto mais novo o modelo, mais

eficiente é a combustão, gerando menos gases derivados da combustão incompleta e portanto mais CO₂.

No Brasil, em quatro anos, de 1990 a 1994, o CO₂ teve suas emissões aumentadas de 44%, o que significa uma taxa média de crescimento anual de quase 10%. Esse aumento se deve aos seguintes fatores (BRASIL, 2002a):

- o crescimento da frota de veículos,
- a melhoria na eficiência do veículo nacional que ao aumentar a eficiência de combustão, reduz as emissões relacionadas à combustão incompleta mas aumenta as emissões de CO₂,
- a mudança na estrutura da frota que constituía-se cada vez menos de carros movidos a álcool (BRASIL, 2002a).
- deve-se considerar também a influência do aumento da circulação de veículos.

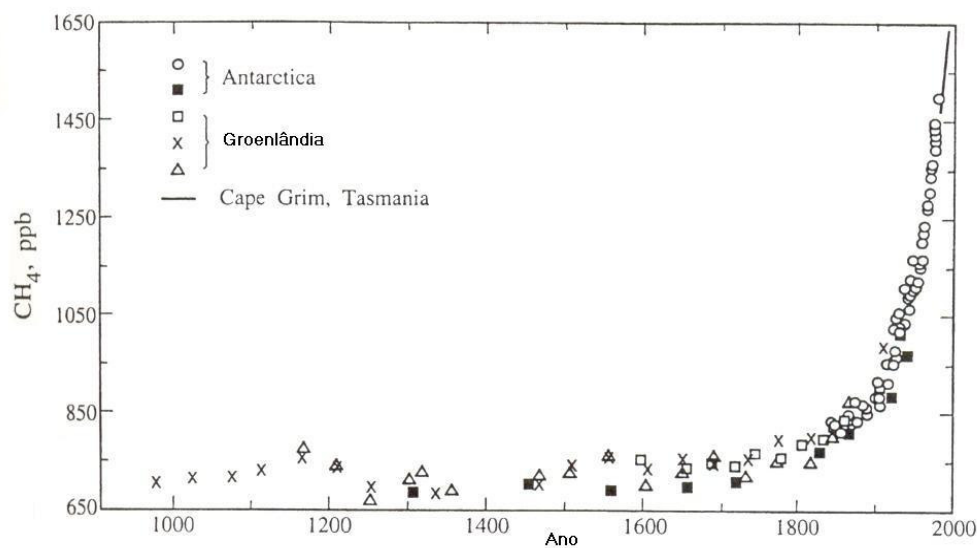
A partir de 2003 com a introdução da tecnologia bicomcombustível (veículos "flex-fuel", flexíveis ou simplesmente "flex") que podem se utilizar de qualquer mistura entre gasolina e etanol, o consumo de álcool voltou a crescer consideravelmente. A produção de veículos "flex", que foi de 48.178 unidades em 2003, subiu para 1.995.090 em 2007 (ANFAVEA, 2008). Em parte para atendimento à demanda, a produção total de etanol no Brasil, subiu de cerca de 14 bilhões de litros na safra 2003/2004, para aproximadamente 22 bilhões de litros na safra 2007/2008 (UNICA, 2009).

³ 1 Pg equivale a 10¹⁵g

Metano (CH₄)

O metano é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera. Sua concentração variou consideravelmente em tempos recentes. A Figura 13 mostra a concentração de metano ao longo dos últimos 1000 anos. A concentração subiu de um valor de 700 ppb na era pré-industrial para cerca de 1745 ppb no ano 2000 (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Figura 13: Concentração de metano determinada a partir de amostras de gelo da Antártica e Groenlândia.



Fonte: Seinfeld e Pandis, 2006

Nota: A linha contínua indica medições atmosféricas mais recentes em Cape Grim, Tasmânia.

O metano é produzido principalmente durante a decomposição anaeróbica de matéria orgânica em sistemas biológicos. No Brasil, a fermentação entérica do gado é responsável por 68% do metano emitido.

Também são fontes significativas de emissão as mudanças de uso da terra e florestas, o tratamento de resíduos e os dejetos de animais (BRASIL,2002a), além de estações de tratamento de esgotos e aterros sanitários.

No entanto, a emissão de metano pode contribuir significativamente para o total das emissões de GEE considerado o ciclo de vida de um combustível convencional usado no transporte. Por exemplo; juntamente com o N_2O , o CH_4 contribui com cerca de 15% da emissão de GEE no ciclo de vida total da utilização de combustível em um veículo a gasolina (LIPMAN e DELUCCHI, 2002).

Os modernos veículos dotados de catalisadores de três vias, são eficazes em remover o CH_4 dos gases de escapamento, assim é bem provável que, com as restrições cada vez maiores dos limites de emissão de poluentes, automaticamente as emissões de CH_4 também tenderão a diminuir (NESCCAF, 2004). Uma possível exceção a essa tendência seria a de veículos movidos a gás natural veicular (GNV), embora para que a contribuição se torne de tal monta que represente um real impacto ambiental, teríamos que ter uma parcela substancial da frota movida a GNV.

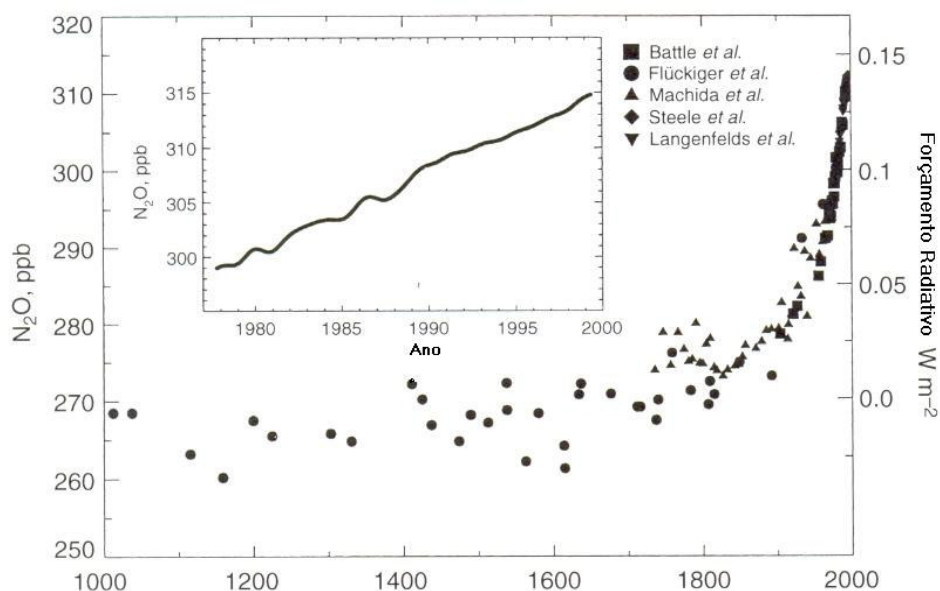
Óxido Nitroso (N_2O)

Embora em comparação com o CO_2 , o N_2O tenha uma concentração baixa, ele é um gás do efeito estufa extremamente influente, devido a seu longo tempo de residência na atmosfera e sua grande capacidade de absorver energia no infravermelho. O tempo estimado de residência do N_2O

na atmosfera é de 120 anos. O que resulta em uma concentração uniforme por toda a troposfera.

Registros preservados em amostras de gelo mostram uma concentração pré-industrial de N_2O de 276 ppb. Desde então essa concentração aumentou em cerca de 15%, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 14, atingindo 315 ppb em 2000 (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Figura 14: Concentração de N_2O ao longo do último milênio.

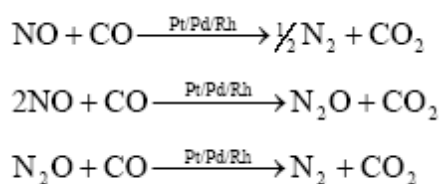


Fonte: Seinfeld e Pandis, 2006

Nota: As referências das fontes de dados são explicitadas em IPCC, 2001. O gráfico interior mostra as médias globais.

Já está estabelecido que a emissão veicular contém N_2O (BECKER et al, 1999, 2000). É aceito também que veículos novos, equipados com catalisadores de três vias, emitem mais N_2O do que veículos mais antigos sem catalisadores (LIPMAN e DELUCCHI, 2002). Possivelmente o N_2O é

formado como um produto intermediário na redução catalítica de óxido nítrico (NO) em nitrogênio molecular. Em altas temperaturas o NO é reduzido diretamente a N₂, mas a temperaturas mais baixas (abaixo de 350° C), N₂O é formado, conforme as seguintes reações (BEHRENTZ et al, 2004):



Há diversos estudos publicados relatando a emissão direta de N₂O por veículos. Podem-se compilar os dados desses trabalhos, para obter-se um fator médio de emissão, muito embora se trate de uma aproximação grosseira já que os trabalhos foram realizados em épocas distintas com diferentes amostras e diferentes métodos de análise. Na Tabela 4 temos esses valores, com a distinção dos métodos e amostras utilizados, quando a informação for disponível.

Tabela 4 – Médias dos resultados de emissão direta de N₂O pelo escapamento de veículos leves, movidos a gasolina.

Trabalho	Tecnol. veicular	Número amostras	Ciclo condução	Método análise	N ₂ O (mg/milha)	N ₂ O/NO _x
Dasch, 1992	Catalisador vias	3 13	FTP-75	GC	45±27	0,082
Dasch, 1992	Catalisador de oxidação	12	FTP-75	GC	29±22	0,018
Dasch, 1992	Sem catalisador	2	FTP-75	GC	3,6±1,7	0,022
Becker et al, 1999	n.d.	22	FTP-75	FTIR	26±12	-
Huai et al, 2004	Catalisador vias (LEV)	3 20	FTP-75	FTIR	7±7	-
Huai et al, 2004	Catalisador vias (Tier 1)	3 7	FTP-75	FTIR	22±8	-
Huai et al, 2004	Catalisador vias (Tier 0)	3 8	FTP-75	FTIR	44±32	-
Huai et al, 2004	Catalisador de oxidação	1	FTP-75	FTIR	178	-
Behrentz et al, 2004	Catalisador vias	3 37	FTP-75	FTIR	32±6	0,095
Karlsson, 2004	Catalisador vias	3 5	ECE/FTP-75	GC	69±41	0,16

LEV: "Low emission vehicle" ou veículos de baixa emissão, categoria de emissão da legislação do estado da Califórnia nos EUA;
 Tier 0 e Tier 1: Classes de limites de emissão para veículos nos EUA (49 estados), válidos a partir de 1987 (Tier 0) e 1994 (Tier 1).

Embora os dados não sejam muitos e apresentem variações substanciais, Pode-se retirar dos valores da Tabela 4, expurgando como valores anômalos, o menor e o maior valor, a média de 38±16 mg/milha (cerca de 24mg/km) para a emissão de N₂O, e a média de 0,075 para a razão N₂O/NO_x.

Um estudo mais recente (GRAHAM et al, 2009), encontrou para a emissão de N₂O, em veículos ensaiados com gasolina contendo baixo teor de enxofre, e utilizando como método de medição o FTIR, em diferentes

arranjos, um resultado mediano de 4,8 mg/km. Esse trabalho sugere também, baseado em resultados de estudos anteriores, que possa haver uma relação entre o teor de enxofre na gasolina e o nível de emissão de N₂O, sendo este tanto maior quanto maior a quantidade de enxofre no combustível. O mesmo trabalho adverte porém que essa relação não pode ser afirmada categoricamente, sendo necessários maiores estudos a respeito.

De acordo com dados do “National Vehicle and Fuel Emissions Laboratory” da Agência Ambiental dos EUA (EPA, 1997a), a emissão média de um veículo leve é de 1,5g/milha de óxidos de nitrogênio, e a distância média percorrida em um ano por um veículo nos Estados Unidos é de 12.500 milhas por veículo.

Considerando uma frota mundial em 2005 de 888.925.000 veículos (ANFAVEA, 2007) e estimando que cerca de 80% desses veículos sejam veículos leves (TOLBA et al, 1992 apud GOLDEMBERG, 1998), tem-se um total de 711.140.000 veículos leves. Pode-se então obter a emissão média de NO_x e, utilizando a razão N₂O/NO_x estimada, chegar a uma estimativa, ainda que grosseira, da emissão total de N₂O pela frota de veículos em um ano.

Emissão = núm. veículos x distância x emissão NO_x x razão N₂O/NO_x

Emissão = 711.140.000 veículos x 12.500 milhas x 1,5 gNO_x/milha x 0,075

Emissão = 1.000.040.625.000 g de N₂O

Assim, a estimativa da emissão anual de N₂O seria de cerca de 1Tg. Isso significa uma emissão de 0,63 TgN/ano. Considerando, segundo SEINFELD e PANDIS (2006), que a emissão antrópica total de N₂O é de 6,9 TgN/ano, tem-se que a participação da emissão da frota veicular seria de cerca de 10%.

O número encontrado é extremamente alto pois se deve lembrar que essas estimativas referem-se apenas a emissão direta do composto presente no gás de escapamento dos veículos; não considerando todas as possíveis emissões oriundas da obtenção dos combustíveis. Deve-se considerar também que a tendência de crescimento da frota mundial de veículos leves é de 2,1% ao ano até 2030 (ANFAVEA, 2007). Como há também uma tendência de renovação da frota e considerando que veículos novos, equipados com catalisador apresentam uma emissão maior de N₂O, pode ocorrer de a contribuição do total de N₂O emitido por veículos também subir.

Outra forma de estimar esse valor é utilizando a razão N₂O/CO₂ encontrada por BECKER et al (1999), e igual a 6×10^{-5} .

Tomado por base a média de 38 ± 16 mg/milha para a emissão de N₂O e um fator de emissão de 363,2 g/milha de CO₂ (EPA, 1997a), ter-se-ia:

Emissão = núm. veículos x milhagem x emissão CO₂ x razão N₂O/CO₂

Emissão = 711.140.000 veículos x 12.500 milhas x 363,2 g CO₂/milha x 6×10^{-5}

Emissão = 193.714.536.000 g de N₂O

Essa estimativa, portanto resulta em cerca de 0,19 Tg/ano de N₂O ou 0,12 TgN/ano, um número 6 vezes menor do que o obtido pela estimativa através da razão N₂O/NO_x, e que representaria ao redor de 1,7% da emissão antrópica de N₂O.

Esses exemplos ilustram a necessidade de maiores estudos sobre a emissão desse gás.

Hidrofluorcarbonos (HFC)

Os HFC são primariamente utilizados como substitutos para as substâncias que danificam a camada estratosférica de ozônio, regulamentadas no Protocolo de Montreal. As emissões veiculares de HFC são oriundas de 4 fontes, relacionadas com o sistema de ar condicionado: Emissões devido a vazamentos nos componentes do sistema de ar condicionado; emissões devidas a escapamento de gás quando da manutenção do sistema; emissões devido ao sucateamento de veículos; ou quando o veículo sofre acidentes no trânsito. Atualmente o gás R-134a conhecido também como HFC-134a é o mais utilizado pelos fabricantes de veículos. Neste trabalho as emissões desses gases não foram quantificadas.

2.3 AS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA EM VEÍCULOS LEVES POR TIPO DE COMBUSTÍVEL

2.3.1 Os Combustíveis e a Questão Ambiental

Partindo do entendimento de que uma parte dos gases de efeito estufa seja liberada para a atmosfera pela queima de combustíveis fósseis, alguns combustíveis ditos alternativos passaram a ser foco de incentivos no que diz respeito a sua utilização como fonte de energia para o funcionamento de veículos. Recentemente dois desses combustíveis ganharam destaque: os biocombustíveis, notadamente o etanol, cuja utilização foi concebida originalmente como resposta às crises do petróleo na década de 1970, e o gás natural, que embora também seja um combustível fóssil, apresenta em teoria um potencial de emissão de CO₂ menor que os combustíveis fósseis tradicionalmente utilizados em veículos, quais sejam, a gasolina e o óleo diesel.

2.3.1.1 Os Biocombustíveis

Em 1979, iniciou-se o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), e a partir de então, ocorreram novas e importantes modificações na composição dos combustíveis utilizados pelos veículos automotores. Nesse mesmo ano, foi iniciado o fornecimento da mistura da gasolina com o álcool anidro, com 15% de etanol, chegando-se a 22% nos anos seguintes e, ainda, iniciada a produção de veículos movidos a etanol. A porcentagem de 22% de etanol em volume de gasolina foi adotada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em 1990, por recomendação do setor

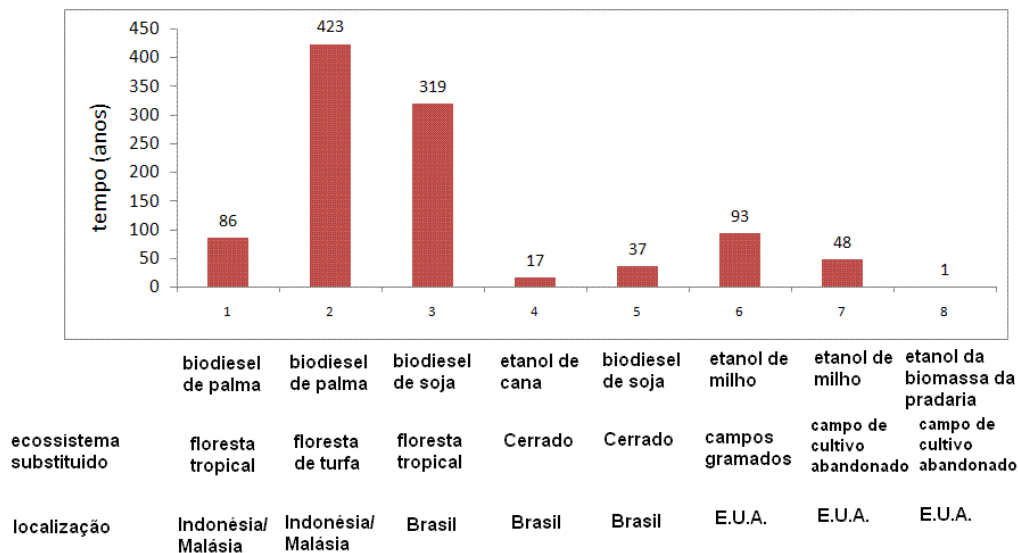
energético.

Em 2003 a indústria automobilística iniciou a produção de veículos bicompostíveis (flexíveis ou "flex"), que são aqueles equipados com motores capazes de utilizar gasolina, álcool anidro ou hidratado ou qualquer mistura desses combustíveis, reconhecendo o combustível e adaptando seu sistema de controle de injeção automaticamente. O usuário do veículo pode optar pelo combustível a utilizar no momento do abastecimento no posto de serviço, levando em conta o preço do combustível e a autonomia proporcionada pelo mesmo. Atualmente a tendência é que esse tipo de veículo esteja rodando quase que exclusivamente com álcool etílico hidratado. Ao que tudo indica, dada a grande aceitação desse tipo de veículo pelo mercado consumidor, a indústria deve fabricar, num curto espaço de tempo a maioria de seus modelos nessa versão.

Estudo da Embrapa (MARQUES, 2009), constatou as vantagens do etanol de cana de açúcar brasileiro no combate aos gases de efeito estufa. O estudo, liderado pelo pesquisador Luis Henrique de Barros Soares, ao efetuar o balanço energético do ciclo de vida desse combustível, concluiu que a produção e o consumo do etanol de cana de açúcar emitem 73% menos dióxido de carbono do que os processos de obtenção e de queima da gasolina. O resultado foi obtido fazendo um balanço atualizado da quantidade de energia fóssil necessária para produzir o etanol, contemplando novas variáveis, como a substituição do uso do solo e o índice de mecanização da colheita.

A utilização de biocombustíveis como alternativa aos combustíveis fósseis, com o objetivo de mitigar a emissão de gases de efeito estufa, tem, no entanto, encontrado resistência por parte da comunidade científica. Segundo FARGIONE et al (2008), embora os biocombustíveis sejam uma potencial fonte de energia de baixo teor de carbono, isso depende de como esse biocombustível é produzido. Converter florestas, savanas ou campos para produzir biocombustíveis pode criar um débito de carbono, liberando de 17 a 420 mais CO₂ do que a redução de gases de efeito estufa devido a não utilização de combustíveis fósseis. O efeito da produção de biocombustíveis via eliminação de habitats ricos em carbono, seria o aumento na emissão de CO₂ por décadas ou séculos, relativamente às emissões causadas pelo uso de um combustível fóssil. A Figura 15 mostra o tempo necessário para anular o débito de carbono na produção de biocombustíveis para diferentes situações.

Figura 15 - Tempo necessário para anular o débito de carbono na produção de biocombustíveis, em função do ecossistema substituído.



Fonte: Fargione et al, 2008 (adaptado)

Segundo SERCHINGER et al, (2008) muitos estudos falharam ao não levar em consideração a mudança do uso da terra, devido a dificuldade na sua quantificação. Devido aos campos existentes já apresentarem benefício no estoque e sequestro de carbono, por sua vegetação nativa, o uso das mesmas na obtenção de biocombustíveis pode potencialmente reduzir a emissão de GEE, apenas se esse uso aumentar a eficiência no estoque e sequestro de carbono em relação ao que havia anteriormente. Ainda segundo SERCHINGER et al, (2008), considerando o etanol brasileiro de cana de açúcar, a emissão proveniente da mudança do uso da terra se utilizada uma terra já preparada para outros cultivos, pode ser compensada em 4 anos. Já, se houver derrubada de florestas para o cultivo da cana, o

período de compensação das emissões de GEE sobe para 45 anos.

Com o crescimento da demanda por biocombustíveis, sem um controle corre-se o risco de pressionar a fronteira agrícola. De forma a reduzir esse risco, deve-se ter um mapeamento das áreas degradadas de forma a estimular o seu uso para a produção de biocombustíveis (RIBEIRO, 2008).

De acordo com RIGHELATO e SPRACKLEN (2007), para substituir-se 10% da gasolina e do diesel utilizado no mundo, seriam necessárias 43% e 38% das áreas cultivadas nos Estados Unidos e na Europa, respectivamente. Como mesmo essa pequena substituição não pode ser alcançada com o uso das terras existentes, grande quantidade de áreas de florestas teriam de ser utilizadas para tal. Se o objetivo principal da política de uso de biocombustíveis fosse a mitigação na emissão de gases de efeito estufa, seria mais vantajoso, focar na melhoria da eficiência no uso de combustíveis fósseis, conservar as áreas existentes de florestas e savanas e recuperar áreas de cultivo abandonadas, com a sua vegetação nativa (RIGHELATO e SPRACKLEN, 2007).

Por outro lado, a maioria das espécies arbóreas tem um tempo de vida inferior a 100 anos. Ao morrerem as árvores irão liberar para a atmosfera o CO₂ absorvido durante seu crescimento (JACOB, 1999). Ou seja, o tempo de residência em que o CO₂ fica “aprisionado” é muito curto quando se pensa no ciclo do CO₂, principalmente quando comparamos com a principal fonte de liberação de CO₂ que é a queima de combustíveis

fósseis, que é uma fonte de CO₂ retido no subsolo por milhões de anos. Além disso para utilizar esse sistema como sumidouro das crescentes emissões de CO₂ teríamos de ter uma área cada vez maior para plantio de árvores, o que em longo prazo é inviável. Ao contrário, com o aumento da população, estimado em mais 3 a 6 bilhões de indivíduos nos próximos 100 anos, teremos de ter uma área cultivada cada vez maior, e parte dela, terá de ser retirada de possíveis área de replantio de florestas ou mesmo de florestas nativas.

Além da mudança do uso da terra, um outro fator pode comprometer a utilização de biocombustíveis com o intuito de diminuição na emissão de GEE. Em CRUTZEN et al (2008) mostra-se que a substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis pode não trazer benefícios quanto a redução da emissão de GEE, devido à emissão de N₂O durante a fase de cultivo do vegetal que irá originar o biocombustível. Isso se dá pelo processo de nitrificação/denitrificação dos compostos nitrogenados presentes nos fertilizantes utilizados. A Tabela 5 mostra o aquecimento devido à geração de N₂O em relação ao crédito de CO₂ fóssil (Meq/M), que não estaria sendo gerado, por estar se usando um biocombustível.

Tabela 5 - Aquecimento devido à geração de N₂O em relação ao crédito de CO₂ fóssil (Meq/M), por tipo de cultura de biocombustíveis.

Cultura	Aquecimento relativo (Meq/M)	Tipo de biocombustível produzido
Colza	1,0 - 1,7	Biodiesel
Milho	0,9 – 1,5	Bioetanol
Cana de açúcar	0,5 – 0,9	Bioetanol

Fonte: Crutzen et al, 2008 (adaptado)

Por esses dados vemos que mesmo para o etanol proveniente da cultura da cana de açúcar, de 50 a 90% de todo o benefício devido a não utilização de um combustível fóssil, seria anulado pela emissão de N₂O.

2.3.1.2 O Gás Natural

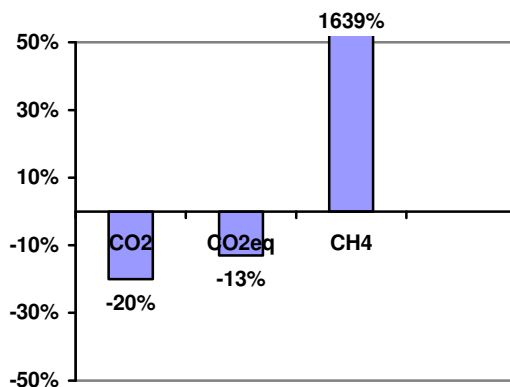
Nos últimos anos no Brasil a política energética estimulou o uso de gás natural (GNV) em veículos leves. O suprimento de gás e a vantagem econômica obtida no seu uso fez crescer enormemente a frota de veículos equipados com kits de conversão. Estimava-se que havia cerca de 1 milhão de veículos convertidos em circulação em 2004 (DONDERO e GOLDEMBERG, 2005). Em 2008 a frota de veículos convertidos era de 1.541.364 unidades (IBP, 2008). A conversão de veículos para o uso do GNV por meio de kits de conversão foi regulamentada pela Resolução CONAMA 291/01, de 25/04/02 e pela Instrução Normativa do IBAMA 15/02.

Entretanto, ainda existem no mercado muitos convertedores não homologados, ou mesmo terceiros que efetuam conversões inadequadas com kits homologados. Como resultado temos no mercado, do ponto de

vista ambiental (poluentes regulamentados – CO, HC, NO_x), conversões que não conseguem tornar o gás natural melhor que a gasolina ou o álcool, podendo, ao contrário tornar o veículo pior, tanto usando o gás ou o seu combustível líquido original (LINKE, 2006). Em estudo conduzido após ensaios executados com 21 veículos (DONDERO e GOLDEMBERG, 2005), encontrou-se após a conversão, uma redução média de 20% nas emissões de CO₂. No entanto, os veículos apresentaram após a conversão, um aumento de 162% em HC e de 171% em NO_x. Assim, se conversões inadequadas continuarem, pode ser estimulado um cenário de aumento nas concentrações desses poluentes e conseqüentemente no aumento das concentrações de ozônio que, além de também ser um gás do efeito estufa, tem implicações diretas e imediatas na saúde da população.

No caso das emissões diretas de GEE pelos veículos convertidos a GNV, considerando os gases CO₂ e CH₄, o substancial aumento nas emissões de metano (Figura 16), é compensado pelo decréscimo na emissão de CO₂, resultando, após a conversão numa redução de 13% de CO_{2eq}. (DONDERO; GOLDEMBERG, 2005)

Figura 16 - Variação na emissão dos GEE (considerando apenas CO₂ e CH₄) em veículos convertidos a GNV.



Fonte : Dondero e Goldemberg, 2005

2.3.2 A Estimativa de Emissão de CO₂ para Veículos Leves

A emissão de CO₂ pode ser estimada através do consumo de combustível (conhecido como método “top-down”) ou através da distância percorrida pelos veículos (método “bottom-up”). Segundo o IPCC (2006), o primeiro método é o mais adequado para a estimativa da emissão de CO₂, enquanto que o segundo método é apropriado para a estimativa de CH₄ e N₂O.

No método “top-down”, o consumo de combustível é multiplicado pelo fator de emissão para cada tipo de combustível. O fator de emissão é desenvolvido baseado no poder calorífico do combustível, na fração de combustível que é oxidada e no conteúdo de carbono do combustível. A partir de seu último guia para confecção de inventários o IPCC (2006), eliminou o fator utilizado como estimativa da fração de combustível que era oxidada, que era geralmente em torno de 99%. Agora é assumida a

oxidação completa do combustível.

A quantidade de combustível consumida é considerada como igual à quantidade vendida e a emissão é dada pela seguinte equação:

$$Emiss\tilde{a}o = \sum_a [Comb_a \times FE_a]$$

onde: $Comb_a$ é a quantidade de combustível vendida

FE_a é o fator de emissão, igual ao conteúdo de carbono do combustível multiplicado por 44/12 (relação entre a massa molecular do CO_2 e a massa molecular do átomo de carbono)

a é o tipo de combustível

O fator de emissão deve refletir o conteúdo de carbono do combustível, o que difere consideravelmente dependendo da nação e da origem do combustível. Por esse método as fontes de incerteza são o próprio conteúdo de carbono do combustível, a quantidade de combustível consumida e o fato de poder se estar quantificando como uso no transporte um combustível que pode ter tido sido utilizado para outro propósito.

Os cálculos das emissões de CO_2 pelo método “bottom-up” podem ser realizados como procedimento adicional ao método “top-down”, desde que existam dados locais detalhados e confiáveis sobre a tecnologia de motorização utilizada, qualidade do combustível, consumo, distância média percorrida, fatores de emissão levantados em laboratórios locais, estado de manutenção da frota, etc. (ALVAREZ e LINKE, 2003). Embora o IPCC recomende essa prática como forma de aferição dos cálculos, esse método apresenta mais incertezas que o método “top-down” e devido à

complexidade de levantamento de todos os dados envolvidos não se consegue chegar ao resultado da metodologia “top-down”, simplesmente somando-se todos os setores da metodologia “bottom-up” (MATTOS, 2001)

No método “bottom-up” para o cálculo a partir da distância percorrida anualmente é utilizada a expressão a seguir:

$$Emissão = F \times FE \times km_{média}$$

onde:

F é a frota de veículos

FE é o fator de emissão

km_{média} é a distância média percorrida no ano

A Cetesb publica anualmente, desde 2002, fatores médios de emissão de CO₂ em g/km e autonomia em km/L, para veículos novos. As médias são calculadas de forma ponderada de cada ano-modelo pelo volume de produção. A tabela 6 mostra os valores para os anos de 2005 e 2006 (CETESB, 2008).

Tabela 6 – Fatores médios de emissão de CO₂ para veículos leves

Ano – modelo	Combustível	CO ₂ (g/km)	Autonomia (km/L)
2005	Gasolina C	192	11,3
	Álcool	160	8,6
	Flex- gasolina C	188	11,5
	Flex - álcool	180	7,7
2006	Gasolina C	192	11,3
	Álcool	200	6,9
	Flex- gasolina C	185	11,7
	Flex - álcool	177	7,8

Fonte: CETESB, 2008 (Adaptado).

Seria de se esperar que a autonomia e a emissão de CO₂ do veículo “flex” fosse um pouco maior do que o dos veículos dedicados, tanto a álcool quanto a gasolina. Um motor feito para utilizar exclusivamente gasolina, tem uma taxa de compressão em torno de 9:1. Um valor maior do que esse é inviável, pois iria ocasionar a auto-detonação do combustível no cilindro. Já um motor feito para utilizar etanol, pode ter uma taxa de compressão em torno de 12:1. Essa taxa mais elevada aumenta a eficiência e a potência do motor, compensando em parte o menor poder calorífico do etanol em relação à gasolina. O motor “flex” no entanto tem de funcionar com ambos os combustíveis, e então tem uma taxa de compressão mais próxima de um motor a gasolina. Isso faz que esse motor não seja tão eficiente quanto os motores dedicados⁴, consumindo um pouco mais de combustível e consequentemente tendo uma emissão maior de CO₂. Pela Tabela 6, no entanto, não se nota isso, pois se tratam de médias ponderadas e não de

uma comparação veículo a veículo. Assim a utilização desses fatores pode gerar mais uma fonte de incerteza em cálculos de inventário que se utilize do método “bottom-up”.

2.3.3 Fatores de Emissão de CH₄ e N₂O para os Veículos Leves

O primeiro inventário brasileiro das emissões de gases de efeito estufa (BRASIL, 2002b) traz uma indicação de fator de emissão para CH₄ de 0,008 g/km para os veículos ano/modelo 1994. Esse fator foi estimado tendo como base uma relação entre CH₄ e NMVOC (compostos orgânicos voláteis não metano) igual a 0,0132, que consta na edição de 1997 do guia do IPCC para a confecção de inventários (IPCC, 1997). Já para o N₂O foram utilizados os fatores de emissão do IPCC para os veículos europeus a gasolina, igual a 0,005 g/km, independente do ano/modelo do veículo.

Em documento da EPA a respeito de fatores de emissão para CH₄ e N₂O (EPA, 2004), constam os fatores de 0,171 g/milha para a emissão de CH₄ em veículos leves a gasolina e de 0,042 g/milha de N₂O para veículos leves a gasolina equipados com catalisadores de oxidação e de 0,017 g/milha para os veículos sem catalisador.

Borsari (2005) encontrou, em uma série de 30 ensaios, um valor médio da relação entre CH₄ e THC de 24,9% para veículos movidos a gasool 22 e de 26,9% para veículos movidos a AEHC.

⁴ Motores projetados para utilizar um único combustível.

Em 2006 foi publicada pelo IPCC uma nova versão do documento guia para confecção de inventários de emissão de GEE . Nesse documento, são indicadas relações entre CH₄ e THC, iguais a:

- 1- veículos a gasolina: 0,10 a 0,25
- 2- veículos a GNV: 0,880 a 0,952
- 3- veículos a gasool 22: 0,243 a 0,255%
- 4- veículos a AEHC: 0,260 a 0,272%

São indicados também fatores de emissão de CH₄ para veículos leves a gasolina iguais a 0,007 g/km para veículos com catalisadores de três vias, 0,082 g/km para veículos com catalisadores de oxidação e 0,096 g/km para veículos sem controle de emissões. Para o N₂O os fatores para os mesmos tipos de veículos são respectivamente iguais a 0,009 g/km, 0,020 g/km e 0,008 g/km (IPCC, 2006).

Embora esse último documento possa ser visto como um grande avanço em relação aos documentos disponíveis anteriormente, ainda há lacunas que necessitam ser preenchidas, especialmente quanto aos fatores de emissão para os veículos típicos da frota nacional.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter, de uma amostra de veículos típicos da frota do estado de São Paulo, os valores da emissão dos principais gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O) presentes no gás de escapamento de veículos leves de passageiros equipados com motores de ignição por centelha (ciclo Otto), utilizando os combustíveis gasool 22⁵, AEHC⁶ e GNV⁷.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Através dos dados obtidos na medição direta dos gases citados serão efetuadas as seguintes análises específicas, no intuito de contribuir na confecção de inventários de GEE no estado de São Paulo.

3.2.1- Determinação de um fator ou curva de resposta, relacionando a emissão de CH_4 com a emissão de hidrocarbonetos totais (HC),

3.2.2- Determinação de um fator ou curva de resposta, relacionando a emissão de N_2O e NO_x .

3.2.3- Determinação de um fator ou curva de resposta, relacionando a

⁵ - Gasolina com 22% em volume de AEAC – álcool etílico anidro carburante.

⁶ - Álcool etílico hidratado carburante.

emissão de N₂O e CO₂.

3.3 JUSTIFICATIVA

A sustentabilidade se refere essencialmente à manutenção dos sistemas ecológicos terrestres de suporte à vida. Se esses sistemas entram em declínio, o bem estar e a saúde da humanidade ficarão comprometidos. Embora a ciência e a tecnologia possam ajudar, há um limite na utilização de recursos. É preciso viver dentro dos limites impostos pelo planeta. A saúde da população é um ponto central que devemos levar em consideração em nossa transição a caminho da sustentabilidade (McMICHAEL et al. 2000 apud WHO, 2003). Segundo NOBRE (2008), não há fórmula mágica para enfrentar o aquecimento global, que não passe por mudanças paradigmáticas profundas da sociedade e de cada indivíduo. Tais mudanças vão muito além do simples entendimento das interrelações da biosfera-hidrosfera-atmosfera e incluem o ser humano na profundidade de suas dimensões psíquica, física e mental.

Acordos internacionais em assuntos sobre o meio ambiente global, como é o caso das mudanças climáticas, devem considerar os princípios de desenvolvimento sustentável propostos pela Agenda 21 e pela Convenção Quadro das Nações Unidas para as Mudanças Climáticas (UNFCCC). Esses princípios incluem o princípio da "precaução", o princípio de "custos e responsabilidade" (o custo da poluição ou do dano ambiental deve ser

⁷ - Gás natural veicular.

imputado aos responsáveis) e da equidade. A aderência a esses princípios poderá ajudar a prevenir malefícios futuros e a reduzir os já existentes. Com as mudanças climáticas que já estão ocorrendo há a necessidade de avaliar as vulnerabilidades e identificar as opções de intervenção e adaptação (IPCC, 2007a)

O planejamento antecipado pode reduzir as futuras adversidades dos impactos à saúde. Qualquer solução, no entanto, depende de governos, sociedades e indivíduos e requer mudanças no comportamento e nas tecnologias para nos habilitarmos à transição para a sustentabilidade.

Em setembro de 2004 o California Air Resources Board (CARB) do estado da Califórnia nos E.U.A., aprovou uma legislação para reduzir a emissão de gases de efeito estufa por veículos automotores novos. A legislação estabelece limites de emissão para veículos de passageiros leves e comerciais leves novos, a iniciar-se com o ano-modelo 2009. Com essa legislação é esperada uma redução na emissão de gases de efeito estufa da ordem de 30 milhões de toneladas de CO₂ equivalente até 2020 e de cerca de 50 milhões de toneladas até 2030. Isso equivale a uma redução de 18% das emissões de GEE por veículos leves até 2020 de 27% até 2030. Desde sua promulgação, outros 11 estados dos E.U.A.⁸ adotaram a legislação da Califórnia. Isso significa uma redução adicional de cerca de 44 milhões de toneladas de CO₂ equivalente até 2020 (CARB, 2007).

A EPA (Environmental Protection Agency), órgão ambiental dos

⁸ Connecticut, Maine, Maryland, Massachussets, New Jersey, New York, Oregon, Pennsylvania,

Estados Unidos da América (E.U.A.), respondendo a vários pedidos para que adotasse legislação de controle para a emissão de GEE argumentava que, de acordo com a legislação vigente ("The Clean Air Act") originalmente promulgada na década de 1960, não tinha poderes para tal, pois o CO₂ (assim como os outros principais GEE) não é considerado um poluente. A EPA foi acionada judicialmente por 12 estados dos E.U.A., e por 13 grupos ativistas. Em abril de 2007 a Suprema Corte do E.U.A. contra argumentou que a EPA não havia oferecido "explicação razoável" para se negar a regular a emissão de CO₂ por veículos e decidiu que os GEE poderiam se adequar na definição do "The Clean Air Act" de poluente atmosférico, e de que aquele órgão tem a autoridade necessária para regular a emissão desses gases, de veículos automotores novos (BBC, 2007).

Para a realidade brasileira, no entanto, devemos ter em mente que antes de se pensar em controles da emissão de GEE por alguma fonte específica, é preciso que se tenha uma visão geral, a mais clara e abrangente possível, e que se tenha quantificado essas emissões. O último inventário nacional da emissão de GEE foi publicado em 2002 (BRASIL, 2002a), mas seus dados referem-se ao ano base de 1994. Para o estado de São Paulo, ainda não existe um inventário. Segundo o Prof. Carlos Joly da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), a diferença do cenário ambiental em São Paulo e no resto do Brasil cria a necessidade de um inventário estadual das emissões de GEE, pois *"vários elementos indicam*

que a realidade aqui é bastante particular. Lidamos com dados regionais da década passada. É preciso investir num inventário" (CASTRO, 2007)

Nos Estados Unidos, a predominância da emissão CO₂, no setor de transportes, se dá no modal rodoviário que é responsável por quase 80% das emissões, sendo que 39% delas provem dos automóveis.

Em comparação com os países desenvolvidos, o Brasil não é um grande emissor de gases de efeito estufa no setor energético. Isso se deve ao fato de ser o Brasil um país tropical, com invernos moderados e por mais de 60% de sua matriz energética ser constituída por fontes renováveis. Mais de 95% da eletricidade brasileira é gerada por usinas hidrelétricas e há uma ampla utilização de biomassa⁹ (BRASIL, 2002a).

Desconsiderando o desmatamento e queimadas, que são grandes fontes emissoras de gases de efeito estufa no Brasil, devido à decomposição da matéria orgânica desmatada ou queimada, o setor de transportes tem grande importância pois contabiliza cerca de 33% das emissões.

De acordo com BRASIL (2002a), a frota brasileira de veículos leves em 1994 (11,745 milhões de veículos), foi responsável por emissões de 21.940 Gg de CO₂, 5,7 Gg de CH₄ e 1,04 Gg de N₂O. Entre 1990 e 1994 importantes mudanças ocorreram no perfil das emissões da frota de veículos leves. As emissões de CO₂ cresceram 44%, as de N₂O, 28%, enquanto as

⁹ - Utilização de álcool nos veículos, uso do bagaço da cana-de-açúcar para a geração de

emissões de CH₄ diminuíram 16%, apesar do crescimento de 14% da frota (BRASIL, 2002a). Isso ocorreu em parte pela modificação do perfil da frota, mas também pelo aumento no número de veículos e na circulação dos mesmos. Os veículos fabricados mais recentemente apresentam fatores de emissão menores, exceto para CO₂ e N₂O.

O consumo de álcool etílico pela frota nacional faz com que as emissões de gases de efeito estufa do setor de transportes sejam substancialmente inferiores ao que poderia ser se o único combustível utilizado fosse a gasolina pura. As emissões de CO₂ evitadas, de 1990 a 1994, ficaram entre 42% e 46% das emissões hipotéticas de CO₂ (BRASIL, 2002a).

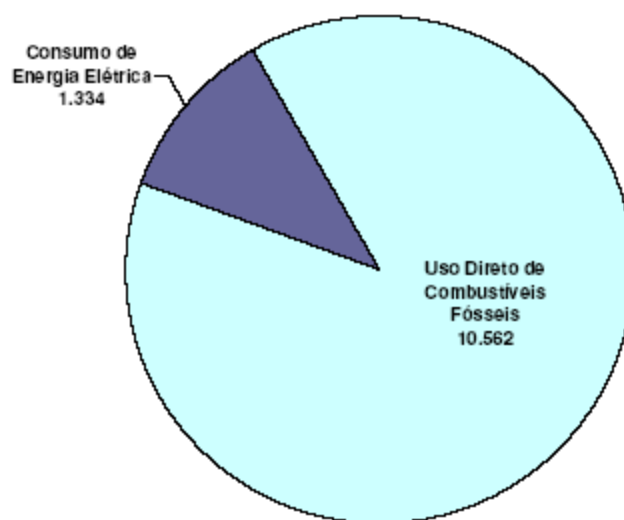
Em 2008 foi enviado à Assembléia Estadual de São Paulo, um projeto de lei para que seja instituída a Política Estadual de Mudanças climáticas (PEMC). Uma das diretrizes dessa Política é: *"Elaborar, atualizar periodicamente, publicar e por à disposição inventários de emissões antrópicas por fontes e das remoções por sumidouros de todos os gases de efeito estufa"* (PEMC, 2008). Entre suas disposições também se encontra: *"Até 31 de dezembro de 2009 tornar públicas as informações sobre emissões de gases de efeito estufa e outros poluentes dos veículos automotores homologados pelo Programa Nacional de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE) comercializados no Estado, podendo*

vapor, uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica, etc.

para tal definir um critério de rotulagem ambiental".

Em 2005 foi elaborado pela Coordenação dos programas de pós graduação de engenharia (Coppe) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), um inventário da emissão de gases de efeito estufa para a cidade de São Paulo (SÃO PAULO, 2005). Nesse estudo foram quantificadas as emissões de CO₂ e CH₄, no ano de 2003. Dentre as fontes de emissão, o uso de energia teve a maior participação com 76,14% do total das emissões. Desse total, o uso direto de combustíveis fósseis foi responsável pela emissão de 88,78% (Figura 17).

Figura 17: Emissões do Uso de Energia pelo Consumo Direto de Combustíveis Fósseis e Energia Elétrica pelo Município de São Paulo, em 2003 (Gg CO_{2eq})

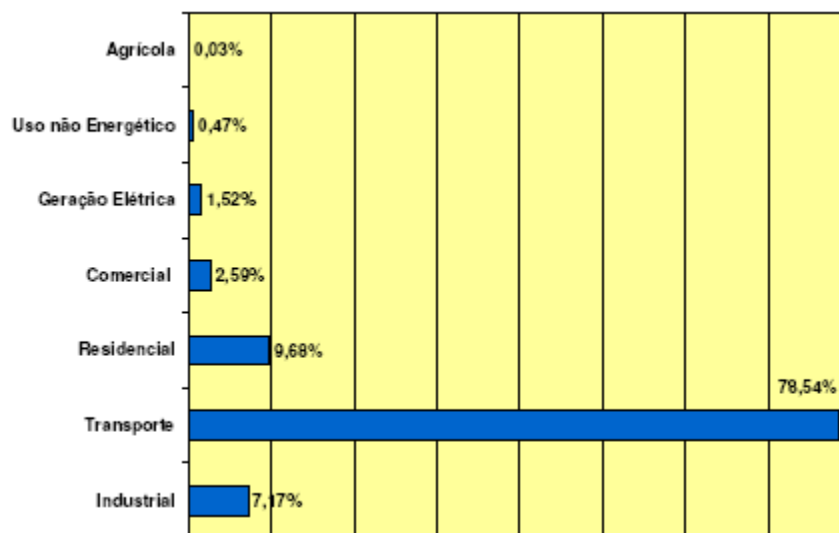


Fonte: São Paulo, 2005

Considerando apenas a utilização de combustíveis fósseis por setores sócio-econômicos observou-se que a maior contribuição foi feita pelo setor

de transportes, como mostra a Figura 18.

Figura 18: Contribuição dos Setores Sócio-Econômicos nas Emissões de GEE no Uso de Energia pelo Município de São Paulo, em 2003 (%).



Fonte: São Paulo, 2005

Esse estudo concluiu que o setor de transportes foi o maior emissor de gases de efeito estufa do Município sendo que a maior parte das emissões era proveniente da utilização de transporte individual (que queima primordialmente gasolina automotiva). O número de veículos nas ruas da cidade de São Paulo tem crescido a uma taxa (4% ao ano) maior do que o crescimento populacional, devido a vários fatores tais como: aumento da renda média familiar, crescimento urbano, falta de investimento em infraestrutura de transporte público e baixa qualidade do mesmo (RIBEIRO e ASSUNÇÃO, 2005). O setor de Resíduos Sólidos foi o segundo maior emissor, seguido pelo setor de transporte coletivo e de cargas (que emprega na sua grande maioria óleo diesel). Estes setores são, portanto, aqueles

onde deverá haver maiores oportunidades de intervenção do setor público com vistas a mitigação das emissões de gases de efeito estufa.

Em setembro de 2008 o Comitê Interministerial sobre Mudança do Clima disponibilizou para consulta pública o Plano Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC). Apesar desse Plano não estipular metas de redução na emissão de gases de efeito estufa, prevê a substituição gradativa da gasolina pelo álcool na frota de veículos leves e um aumento na produção de etanol de 11 % ao ano, até 2017. Prevê também uma mudança na matriz de transportes do país, com um aumento na participação do modal ferroviário dos atuais 25% para 32%, e uma diminuição no modal rodoviário dos atuais 58% para 33%, em um horizonte de tempo de 15 a 20 anos (BRASIL, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRA DE VEÍCULOS

Embora a determinação do número de veículos a ensaiar esteja vinculada a fatores limitantes, tais como disponibilidade de tempo e recursos, os ensaios foram efetuados no maior número possível de veículos. Procurou-se, sempre que possível, que eles fossem representativos da frota de veículos em circulação nos grandes centros urbanos do país.

A frota de veículos leves¹⁰ no Estado de São Paulo, até o mês de março de 2007, era de 12.224.651 veículos, registrados no cadastro da Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo (PRODESP) ou seja, número de veículos legalmente licenciados (CETESB, 2007).

Desse total, 2.040.604 veículos tinham como combustível original o AEHC, 9.184.881 veículos eram movidos a gasolina (gasool 22), e 999.166 eram veículos “flex”.

Segundo dados do Instituto Brasileiro do Petróleo (IBP, 2007), relativos também a março de 2007, a frota nacional de veículos leves convertidos para utilização de GNV como combustível era de 1.375.034 veículos, e 24% desses veículos estavam no Estado de São Paulo, ou seja, cerca de 300.000 veículos. Em 2008, a frota nacional cresceu para

¹⁰ Veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou de uso misto, com capacidade para transportar até doze passageiros ou com massa total máxima igual ou inferior a 2800 quilogramas.

1.541.364 veículos e a proporção de unidades no Estado de São Paulo se manteve em 24% (IBP, 2008).

Assim, para que a amostra de veículos ensaiados represente uma proporção semelhante a encontrada na frota circulante, a amostra deveria ter cerca de 10% de veículos flex, 15% de veículos movidos a AEHC e 75% de veículos a gasolina. Desse total amostrado aproximadamente 5% deveria ser de veículos convertidos para GNV.

Uma maneira de se determinar o tamanho da amostra que deve ser ensaiada, com um certo grau de precisão (erro provável), é encontrada em PROVOST (1984) apud ABRANTES (2002) e em BARROS NETO et al (2007). O número de ensaios (N) é dado por:

$$N \geq \left(\frac{t_v \times s}{p} \right)^2, \text{ onde:}$$

p é a precisão ou erro máximo provável, em %

t_v é o valor tabelado da distribuição t de Student para v graus de liberdade, sendo $v = n-1$,

s é o desvio padrão amostral, em %,

Como não havia sido feito nenhum ensaio ainda, utilizou-se como valor de s, um valor médio obtido em diversos trabalhos encontrados na literatura, para o gás N₂O (vide Tabela 4), reproduzidos na Tabela 7:

Tabela 7 - Valores de emissão de N₂O e respectivos desvios padrões amostrais

Emissão \pm s (g/milha)	Desvio padrão percentual (%)	Número de amostras
69 \pm 41	59,4	5
32 \pm 6	18,8	37
44 \pm 32	72,7	8
22 \pm 8	36,4	7
26 \pm 12	46,2	22
45 \pm 27	60,0	13
29 \pm 22	75,9	12
Média	52,8	15

O valor tabelado de t_v para uma média de 15 amostras e para um intervalo de confiança de 95% é igual a 2,145. Para 90% é igual a 1,761 e para 80% é igual a 1,345. O tamanho da amostra em função do intervalo de confiança e do erro provável é dado na Tabela 8.

Tabela 8 - Tamanho da amostra a ensaiar em função do intervalo de confiança e do erro provável.

Erro (%)	Intervalo de confiança (%)		
	95	90	80
10	128	86	50
20	32	22	13
40	8	5	3

Portanto, o tamanho da amostra ensaiada de 21 veículos, faz com

que o trabalho alcance um intervalo de confiança de 90%, para um erro provável de 20%.

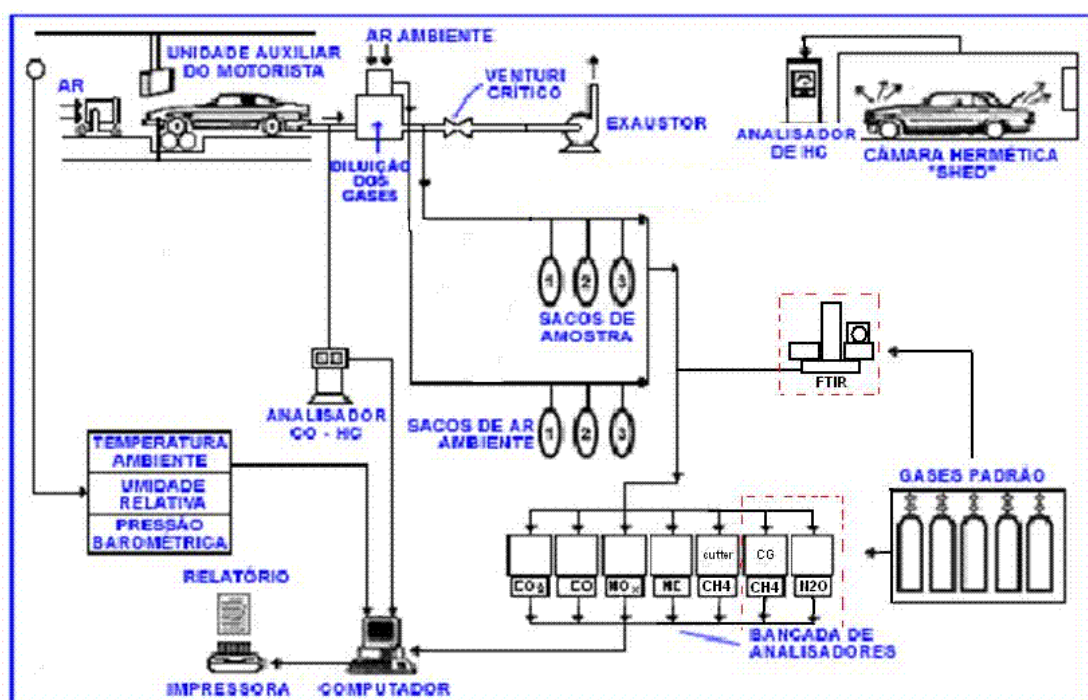
O número de veículos ensaiados fica também em linha com estudos conduzidos e trabalhos publicados em áreas correlatas (DONDERO e GOLDEMBERG, 2005; HUAI et al, 2004; BEHRENTZ, 2003).

4.2 MÉTODOS DE ENSAIO:

Para a determinação das emissões provenientes dos gases de escapamento, os veículos foram ensaiados pelo método descrito na norma ABNT NBR 6601, similar ao procedimento utilizado pela EPA, através da utilização do ciclo de condução FTP-75 – Federal Test Procedure (Figura 20). Essa Norma prescreve o método para a determinação de hidrocarbonetos totais (THC) e não metano (NMHC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de carbono (CO_2) e material particulado emitidos pelo motor, através do tubo de descarga de veículos rodoviários automotores leves, sob condições simuladas de uso normal médio em trânsito urbano. Fixa também as características mínimas dos equipamentos e materiais, bem como estabelece o ciclo de condução utilizado na execução dos ensaios (ABNT, 2005). A Figura 19 ilustra a configuração dos equipamentos do Laboratório de Veículos da CETESB. O veículo a ensaiar é posicionado sobre um dinamômetro de chassis que irá simular tanto seu peso quanto sua resistência ao deslocamento. Os gases de escapamento são diluídos em ar ambiente, por um amostrador, no qual

estão posicionados os pontos de amostragem de onde essa mistura gasosa é direcionada para sacos de amostra e posteriormente para os analisadores da bancada e também para o FTIR.

Figura 19 - Esquema do Laboratório de Emissão Veicular da CETESB



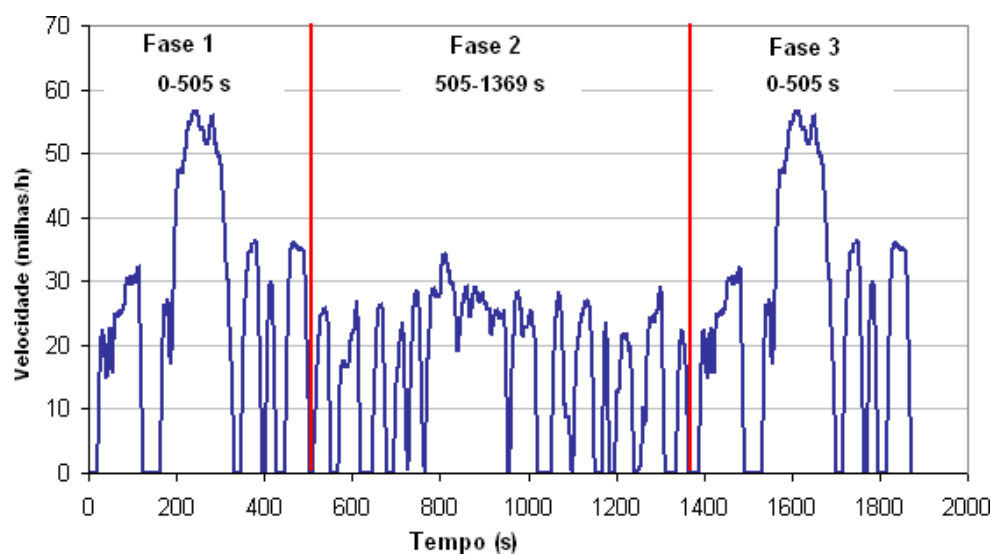
Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/laboratorio2.asp> (modificado)

4.2.1 Execução do ensaio de emissão de escapamento

Esse ensaio é realizado para determinar a emissão em massa de hidrocarbonetos totais, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, enquanto o veículo simula uma viagem média, em área urbana. O ensaio completo em dinamômetro de chassi consiste em dois ciclos, sendo um com partida a frio e o outro com partida a quente, com

intervalo de (10 ± 1) min entre eles. O resultado é uma média ponderada entre os ciclos de partida a frio e a quente, apresentado g/km de cada gás analisado. O ciclo de partida a frio é dividido em duas fases. A primeira fase, representando a fase "transitória" da partida a frio, termina ao final da desaceleração que é programada para ocorrer aos 505 s do ciclo. A segunda fase, representando a fase "estabilizada", consiste na conclusão do ciclo de ensaio, inclusive o desligamento do motor. Da mesma maneira, o ciclo de partida a quente consiste em duas fases. A primeira fase, representando a fase "transitória" da partida a quente, termina também com o final da desaceleração aos 505 s, enquanto que a segunda fase do ciclo de partida a quente, representando a fase "estabilizada" é idêntico a segunda fase do ciclo de partida a frio, não sendo portanto executado, é considerado na ponderação os valores obtidos na fase estabilizada da partida a fria. O gás coletado do veículo é diluído em ar, de modo a se obter uma vazão total constante. Uma alíquota desta mistura é coletada também em vazão constante e armazenada para a análise. As massas das emissões são determinadas através das concentrações finais da amostra e do volume total da mistura obtido em cada fase do ensaio (ABNT, 2005).

Figura 20 - Ciclo de condução FTP-75

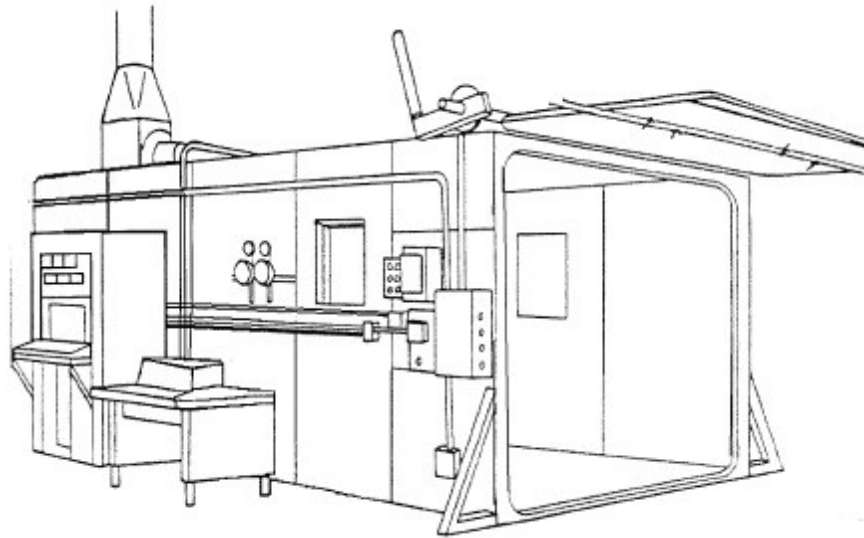


Fonte: <http://www.dieselnet.com/standards/cycles/ftp75.html>

4.2.2 - Execução do ensaio de emissão fugitiva de metano (para veículos a GNV)

Originalmente o ensaio é usado para se determinar as emissões de vapores de combustíveis para a atmosfera. O veículo a ensaiar é colocado em câmara hermeticamente selada, ilustrada nas Figuras 21 e 22, e toda emissão de hidrocarbonetos provenientes da evaporação do combustível utilizado é medida através de um analisador de hidrocarbonetos pela técnica DIC- detetor de ionização por chama.

Figura 21 - Câmara evaporativa - croqui



Fonte: ABNT, 2002

Figura 22 - Câmara evaporativa



O ensaio é dividido em duas fases: a fase fria, na qual o combustível presente no tanque do veículo é aquecido através de uma fonte apropriada de calor e a fase quente, na qual o veículo é colocado no interior da câmara evaporativa após ter efetuado o ciclo de condução FTP-75, estando então aquecido. Cada fase tem a duração de 1 hora e o resultado final é a soma das emissões obtidas em cada fase. O ensaio é normalizado através da Norma ABNT NBR 11481 (ABNT, 2002). Esse ensaio foi adaptado, para a medição da emissão fugitiva de CH₄, conforme descrito em 4.3.2.2.

4.3 MEDIÇÕES

4.3.1 Quantificação de CO₂

A medição das emissões de CO₂ por veículos leves é prescrita pela Norma ABNT NBR 6601 e, embora não constitua um poluente regulamentado, sua medição já é rotina estabelecida. O analisador utilizado nessa medição utiliza a técnica de infravermelho não dispersivo (NDIR). A maioria das moléculas absorve radiação infravermelha de um comprimento de onda específico e o grau de absorção é proporcional à concentração a uma pressão constante. A radiação infravermelha emitida por uma fonte, passa através da amostra e de uma célula de referência, é modulada por um “chopper” (cortador) e detectada por um detetor. Se uma porção da radiação infravermelha passando pela célula da amostra é absorvida, resulta em um decréscimo na radiação recebida no detetor. Essa diferença faz uma membrana entre a célula da amostra e a célula de referência produzir um

sinal elétrico que é amplificado e enviado ao medidor. Paralelamente também foram feitas medições utilizando o equipamento FTIR.

4.3.2 Quantificação de CH₄:

4.3.2.1 Quantificação das emissões de escapamento

A partir de 2007, para atender aos limites de emissão de poluentes estabelecidos no Proconve, a emissão de metano dos veículos é descontada da emissão de hidrocarbonetos totais e o resultado é reportado como hidrocarbonetos, exceto metano – NMHC (em 2005 40% da frota homologada já precisavam atender ao limite de NMHC). Por conta disso os laboratórios de emissão iniciaram as medições de metano por volta de 2005. Pela Norma ABNT NBR 6601 são previstos dois métodos de leitura do metano: por cromatografia gasosa associada a um DIC - detector de ionização por chama - e por catalisador seletivo associado a um DIC (“non-methane cutter”) Esse equipamento é projetado para remover todos os hidrocarbonetos com exceção do metano de uma amostra gasosa. Um catalisador seletivo mantido em um reservatório aquecido faz com que os hidrocarbonetos sejam oxidados a CO₂ e H₂O, dos mais pesados (maior número de carbonos na molécula) aos mais leves, conforme se aumenta a temperatura do catalisador. A temperatura é ajustada para que todos os hidrocarbonetos sejam queimados a exceção do metano. É permitido que, no máximo, 10% do metano também seja queimado.

O laboratório de emissões veiculares da CETESB conta atualmente

com analisadores que utilizam ambas as técnicas descritas. Assim foram efetuadas medições simultâneas em cada ensaio realizado, com os dois analisadores, podendo-se comparar os resultados obtidos.

Nas medições hoje efetuadas em veículos movidos a álcool, nota-se uma emissão maior de metano do que para os veículos movidos a gasool. Poderia ocorrer que, ao invés de realmente ser uma emissão maior de metano, o analisador estivesse medindo parte do etanol não queimado presente no gás de escapamento como metano. Foram comparados os resultados das duas técnicas, e verificada a resposta de cada analisador ao etanol. Também foram efetuadas medições de metano através do equipamento FTIR. FTIR é a sigla para Fourier Transform InfraRed (Infravermelho por transformada de Fourier). Esse método foi desenvolvido para permitir que, na análise de uma amostra, as medições pudessem ser efetuadas em todas as frequências do infravermelho simultaneamente. Isso é feito usando um dispositivo chamado interferômetro (NICOLET, 1996). A descrição detalhada da análise por FTIR está relatada no Apêndice I.

4.3.2.2 Quantificação das emissões fugitivas

Na maioria dos casos, os veículos movidos a GNV, são veículos usados que foram convertidos, através da instalação de um "kit" para que possa utilizar, além do combustível original, o GNV. O Proconve exige que os fabricantes dos "kits" certifiquem os seus produtos realizando ensaios em um veículo, equipado com o "kit", de igual ano/modelo aos que serão objetos

de conversão quando o "kit" for comercializado.

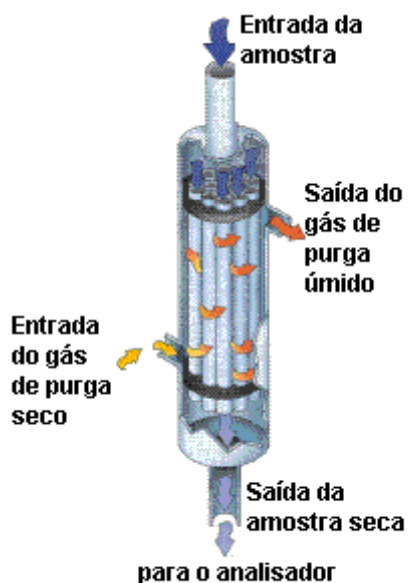
Essa certificação, no entanto, não prevê limite para emissão fugitiva de combustível. A Norma que prescreve o ensaio para medição de emissão evaporativa é a ABNT NBR 11481 (ABNT, 2002). Essa norma é aplicável apenas para combustíveis líquidos e prevê o aquecimento do combustível contido no tanque durante uma das fases do ensaio (fase fria). Na medição da emissão fugitiva de metano os veículos ensaiados seguiram o prescrito pela Norma à exceção desse aquecimento. Assim, o veículo permaneceu durante uma hora no interior da câmara evaporativa antes do ensaio dinamométrico prescrito na Norma ABNT NBR 6601 e uma hora após esse ensaio. Foi medida a emissão de metano pelo veículo no interior da câmara durante esses dois períodos.

4.3.3 Quantificação de N₂O

Entre os novos analisadores adquiridos pelo Laboratório da Cetesb, há um para análise específica de N₂O, pela técnica de infravermelho não dispersivo – NDIR. A técnica é a mesma utilizada para a medição de CO₂ descrita no item 4.3.1 com a exceção de que a amostra gasosa passa primeiramente por um secador para depois ser direcionada ao analisador. O secador de gás é um equipamento para troca de umidade que faz com que o vapor d'água seja transferido entre dois fluxos contrários de um gás. O vapor d'água é absorvido pela parede interna e transferido para um gás de purga (nitrogênio, argônio ou ar sintético). Nos ensaios realizados foi utilizado

o nitrogênio ultra puro (pureza de 99,999%). A Figura 23 mostra um esquema do secador utilizado.

Figura 23 - Secador de gás para o analisador de N₂O



Fonte: PERMA PURE LLC., c2009

Além disso o equipamento FTIR, em princípio, pode ser utilizado para a análise de N₂O em amostras gasosas (BEHRENTZ, 2003; HUAI et al, 2004). A descrição detalhada da análise de N₂O por FTIR também está relatada no Apêndice I. Durante os ensaios realizados conforme norma ABNT NBR 6601, os gases coletados nas três fases do ciclo de condução, armazenados em sacos de Tedlar, foram analisados pelos dois equipamentos e os resultados então comparados.

4.4 CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E RASTREABILIDADE DAS MEDIÇÕES

O Laboratório de Veículos da Cetesb é acreditado pelo Cgcre/Inmetro – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – , sob número CRL-020/87, para a realização de ensaios conforme as Normas ABNT NBR 6601, ABNT NBR 11481, ABNT NBR 12026 (determinação da emissão de aldeídos) e ABNT NBR 7024 (determinação de consumo de combustível). Para atender aos critérios de acreditação o Laboratório precisa seguir os requisitos da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Entre esses critérios está o da rastreabilidade das medições ao Sistema Internacional de Unidades (SI). O atendimento a esse critério implica que todos os equipamentos que realizam algum tipo de medição estejam calibrados contra padrões que pertençam a uma cadeia de rastreabilidade até um padrão primário. Isso aliado a outros critérios, faz com que se possa obter uma confiabilidade metrológica da medições efetuadas. Embora para algumas das medições efetuadas, por apresentarem caráter de pesquisa e de nunca terem sido efetuadas anteriormente (como no caso das medições de N_2O), não haja uma acreditação formal, pelo fato de estarem inseridas no mesmo sistema de qualidade laboratorial, foram seguidos os mesmos critérios de calibração e rastreabilidade das análises de rotina do Laboratório.

Também em atendimento a requisitos da acreditação, o Laboratório

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

4.5 TRATAMENTO E ANÁLISE DOS DADOS

Nos veículos ensaiados, além dos gases objeto desse estudo, foram medidos também os poluentes convencionais, cujos limites são legislados pelo Proconve: monóxido de carbono – CO, hidrocarbonetos totais – HC e óxidos de nitrogênio – NO_x. Com esses valores foram determinadas regressões relacionando:

1- CH₄ e HC

2- N₂O e NO_x

3- N₂O e CO₂

Os resultados obtidos podem ser úteis para estimativas da emissão dos gases objeto do estudo, a partir dos dados disponíveis dos poluentes convencionais, na confecção de inventários de emissões de GEE no estado de São Paulo.

Em cada grupo de dados, antes de qualquer análise, um teste estatístico para detecção de anomalias foi utilizado para expurgar os dados suspeitos. Foi escolhido o teste de Grubbs, que é o recomendado pela ISO – “International Organization for Standardization” (BARROS NETO et al, 2007).

Esse teste admite a distribuição normal e compara a distância, medida em desvios padrões, do valor suspeito em relação à média do conjunto de valores, conforme a fórmula a seguir:

$$G = \frac{|x_a - \bar{x}|}{s} \leq \text{tabelado}$$

O valor suspeito é incluído no cálculo da média e do desvio padrão. Se a distância calculada for maior que certo limite crítico tabelado, o valor suspeito é considerado anômalo.

4.5.1 Análise Exploratória de Dados

A partir dos dados obtidos nas medições efetuadas nos ensaios (dados brutos de amostragem), procedeu-se a tabulação desses, utilizando-se primeiramente elementos de estatística descritiva, cuja finalidade foi descrever as unidades de observação coletadas na amostragem. Os valores foram ordenados em blocos, por tipo de combustível. Para cada bloco e para cada gás analisado foram calculados os valores de:

- 1- Medida de tendência central (média aritmética),
- 2- Medida de dispersão (desvio padrão amostral),

4.5.2 Análise Confirmatória de Dados (inferência estatística)

Para uma visualização eficiente dos dados foi utilizado o diagrama conhecido como “Box and whisker plot” ou simplesmente “Box plot”. Trata-se de uma forma conveniente de graficar dados numéricos mostrando

simultaneamente cinco valores de cada conjunto de dados, quais sejam:

- 1- A menor observação,
- 2- O quartil inferior (primeiro quartil)
- 3- A média
- 4- O quartil superior (terceiro quartil).
- 5- A maior observação

O retângulo (“box”) delimita 50% dos dados, sendo que os extremos são os quartis de 25% e 75%. As linhas (“whiskers”) os valores mínimos e máximos dos dados. Esse tipo de gráfico permite uma rápida visualização da dispersão dos valores sem que se tenha de lançar mão de qualquer medida específica.

Os pares de dados para os quais se deseja que sejam correlacionados foram graficados e foi verificado se o modelo de regressão linear pode estabelecer uma equação que descreva o relacionamento entre as variáveis. A função matemática foi determinada através do método dos mínimos quadrados, que é o mais usado para ajustar uma linha reta a um conjunto de pontos e que tem duas características importantes:

- 1- A soma dos desvios verticais dos pontos em relação à reta é zero, e
- 2- A soma dos quadrados desses desvios é mínima.

Para se determinar até que ponto os valores entre as variáveis que originaram a função de regressão estão inter-relacionados, foi utilizado o

coeficiente de correlação conhecido como r de Pearson. Esse costuma ser o método mais comum de análise de correlação envolvendo observações com valores numéricos. Um valor de r próximo a 0 indica que o relacionamento linear entre as variáveis é fraco. Um valor igual a 1 mostra uma relação linear positiva perfeita. Nos gráficos elaborados para correlação entre variáveis, foi incluído o r^2 , denominado coeficiente de determinação e considerado uma estatística mais significativa (LOPES, 2001). O r^2 fornece a porcentagem de variação em uma variável que é explicada estatisticamente pela variação da outra variável. Se $r = +0,90$, $r^2 = 0,81$ o que significa que 81% da variação dos valores em torno das duas médias podem ser explicados pela relação entre as variáveis. Inversamente, $1 - r^2$, ou 19% da variação não podem ser explicados pela relação, a assim deve-se considerá-los como devidos a outros fatores, não incluídos no estudo.

Para se determinar as relações entre dois poluentes, calculou-se para cada ensaio (dentro de cada bloco de ensaios por tipo de combustível) a relação entre eles. A seguir foram excluídos os valores anômalos e então calculada a média aritmética das relações (BEHRENTZ et al, 2004).

4.5.3 Incerteza de Medição

Para todas as medições laboratoriais efetuadas foram realizados cálculos para se determinar a incerteza dessas medições. Os cálculos foram feitos baseados nas especificações do documento “Guia para expressão da incerteza de medição”, conhecido como “ISO-GUM” (ABNT e INMETRO,

1997), e no trabalho de MELO (2006b), que adaptou para os ensaios de emissões veiculares as diretrizes do primeiro documento, para as medições das emissões de escapamento conforme a Norma ABNT NBR 6601. Para as medições fugitivas de metano a incerteza de medição foi estimada baseando-se no cálculo desenvolvido pela Comissão Técnica de Acreditação de Laboratórios de Emissão da AEA – Associação Brasileira de Engenharia Automotiva. Os métodos de cálculo e as incertezas individuais dos ensaios estão relatados no Apêndice II. A incerteza de medição foi calculada para cada ensaio, mas para reportá-la optou-se por apresentá-la nas médias finais de cada bloco de ensaios. Assim, nos resultados apresentados como “*valor 1 ± valor 2*”, o número expresso como “valor 2” refere-se à incerteza de medição relativa a um fator de abrangência $k=2$ e a um nível de confiança de aproximadamente 95%. Acredita-se que essa seja uma forma mais adequada de apresentação de resultados obtidos em ensaios laboratoriais, ao invés de se utilizar do desvio padrão ou do erro padrão, como se costuma ver em muitos trabalhos¹¹.

¹¹ Muitas publicações reportam dados numéricos sem explicitar o significado do número após o símbolo \pm . Podemos imaginar que se trata do desvio padrão da amostra (DP) mas em alguns casos é reportado o erro padrão da média (EP), que é definido como sendo DP/\sqrt{n} , onde n é o número de amostras (BROWN, 1982). Os dois números podem ser muito diferentes entre si e podem gerar interpretações equivocadas. Alguns autores podem ser impelidos a utilizar o EP simplesmente por ser um número, em termos absolutos, menor do que o DP. Na estimativa da incerteza de medição o EP é apenas um dos componentes considerados no cálculo (componente do tipo A).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DESCRITIVOS DOS VEÍCULOS ENSAIADOS

Foi ensaiado um total de 21 veículos, conforme descrito na Tabela 9. Dois desses veículos foram ensaiados em duplicata, com dois combustíveis diferentes, dois foram ensaiados em triplicata e um veículo foi ensaiado em quaduplicata. Isso foi feito sempre que houve disponibilidade de se permanecer com um veículo por mais de dois dias no Laboratório. Nesses casos foi possível obter uma medida de dispersão dos resultados dos ensaios através do valor do desvio padrão da média dos ensaios realizados com um mesmo veículo.

Tabela 9 – Descritivo dos veículos ensaiados

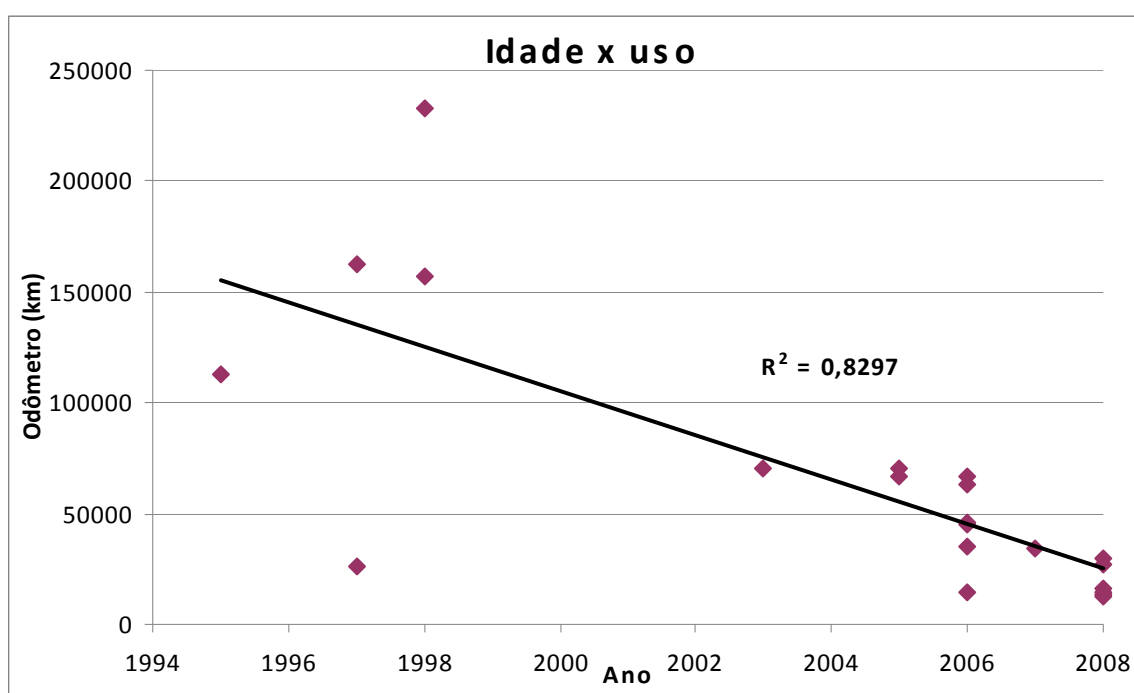
Sequência	Odômetro (km)	Ano/modelo	Tecnologia	Deslocamento vol. (cm ³)	Combustível
1	45430	2006	C	1000	Gasool 22
2	27391	2008	F/C	2400	AEHC
3	46478	2006	F/C	1000	AEHC
4	70015	2005	F/S	1600	AEHC
duplicata	70067	2005	F/S	1600	AEHC
5	70133	2005	F/S	1600	Gasolina
duplicata	70185	2005	F/S	1600	Gasolina
6	12595	2008	F/C	1800	AEHC
7	63276	2006	F/C	1000	AEHC
duplicata	63294	2006	F/C	1000	AEHC
8	63320	2006	F/C	1000	Gasool 22
duplicata	63338	2006	F/C	1000	Gasool 22
9	13429	2008	F/C	2000	AEHC
10	34792	2006	F/C	1000	AEHC
11	14182	2006	C	1600	AEHC
duplicata	14200	2006	C	1600	AEHC
triplicata	14218	2006	C	1600	AEHC
12	70698	2003	C	1800	Gasool 22
13	14168	2008	F/C	2000	AEHC
duplicata	14186	2008	F/C	2000	AEHC
triplicata	14204	2008	F/C	2000	AEHC
quaduplicata	14222	2008	F/C	2000	AEHC
14	233004	1998	C	1000	Gasool 22
15	34508	2007	C/kit GNV	1400	GNV
16	30013	2008	C/kit GNV	1400	GNV
17	162123	1997	C	1500	Gasool 22
18	156789	1998	C	1000	Gasool 22
19	112536	1995	S/kit GNV	2200	GNV
20	112553	1995	S/kit GNV	2200	Gasool 22
21	26252	1997	C	1600	Gasool 22
22	15805	2008	F/C	2000	AEHC
duplicata	15823	2008	F/C	2000	AEHC
triplicata	15841	2008	F/C	2000	AEHC
23	66531	2005	C	2400	Gasool 22
24	66549	2006	F/C	1400	AEHC

Legenda (Tecnologia): F = veículo flex; C = veículo com catalisador; S = veículo sem catalisador

Nota: Todos os veículos com catalisador foram ensaiados com o catalisador original de fábrica. Deve-se atentar que a durabilidade de um catalisador é de 80.000 km ou 5 anos de uso, sendo que para alguns dos veículos esse prazo já foi alcançado.

O gráfico da Figura 24 mostra a correlação entre a idade dos veículos ensaiados e o valor do odômetro (“quilometragem” acumulada) dos mesmos. Um teste de Grubbs, com um nível de confiança de 95%, baseado na relação entre a idade dos veículos, em anos, e seus odômetros, não mostrou valores anômalos. O propósito foi apenas mostrar a acumulação da distância percorrida pelos veículos que na média foi de 15.248 km por ano.

Figura 24 - Relação entre a idade e a distância percorrida dos veículos ensaiados.



5.2 COMPARAÇÕES ENTRE MÉTODOS DE MEDIÇÃO

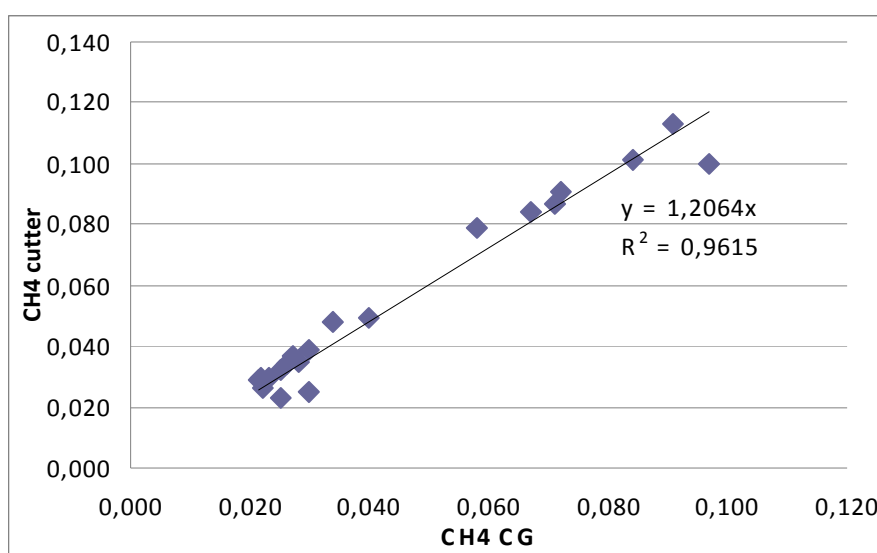
Antes de se analisar os valores de emissão, julgou-se adequado proceder a uma comparação entre os métodos de medição. Essa análise

comparativa foi usada, juntamente com outros argumentos, para se adotar, para cada gás medido, um dos métodos no momento de se calcular tanto a emissão total de GEE por tipo de combustível quanto os fatores e relações de emissões, objetivos deste trabalho.

5.2.1 Comparação entre os Métodos de Medição de CH₄

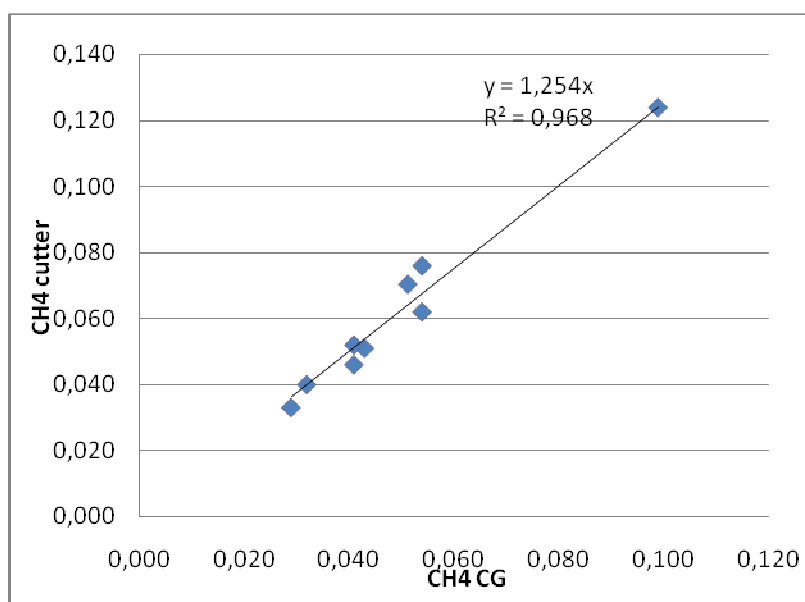
Tanto para os veículos movidos a AEHC quanto para os movidos a gasool 22, os resultados das medições de CH₄¹² feitas com o método “cutter-FID” mostraram-se cerca de 20% superiores ao resultado das medições feitas com o método CG-FID (23 % para os veículos a AEHC e 22% para os veículos a gasool 22). Os gráficos das Figuras 25 e 26 mostram os dados obtidos.

Figura 25 - Relação entre as medições de CH₄ pelo método “cutter-FID” e CG-FID para os veículos a AEHC



¹² Sempre que se indicar um valor associado a um dos poluentes medidos (CO₂, CH₄ ou N₂O) esta se referindo à emissão daquele poluente. Fez-se isso para que o trabalho seguisse a forma usual encontrada na literatura.

Figura 26 - Relação entre as medições de CH₄ pelo método “cutter-FID” e CG-FID para os veículos a gasool 22



Uma análise utilizando a estatística t-Student, comparando-se as médias obtidas nas medições pelos dois métodos mostra que há diferença significativa entre elas, em um nível de confiança de 95%.

Os números sugerem uma variação sistemática nas medições, cuja causa ainda não foi detectada.

Quando se analisa as médias das medições de CH₄ obtidas pelos métodos CG-FID e pelo método FTIR, vê-se que, nos veículos a gasool 22 elas são equivalentes, em uma comparação utilizando a estatística t-Student em um nível de confiança de 95% (média de 0,043 g/km no método CG-FID e de 0,039 g/km no método FTIR, ambas com desvio padrão de 0,009 g/km). A relação entre os dois métodos foi de 1,1 (CG-FID em relação ao FTIR).

Já para os veículos a AEHC a diferença observada foi maior. Os valores obtidos com o método FTIR foram em média 54% maiores que os obtidos com o método CG-FID. A possível causa dessa diferença poderia estar na constatação de que as amostras gasosas dos veículos a AEHC contêm grande quantidade de etanol não queimado e o equipamento FTIR utilizado mostrou-se muito sensível ao etanol, que agiu como interferente muito próximo à banda de absorção utilizada na quantificação do CH₄, em 3014 cm⁻¹.

Para se detectar uma possível interferência do etanol não queimado, nos analisadores CG-FID e “Cutter-FID”, foi injetada uma amostra padrão gasosa (gás padrão certificado), com concentração de 98,7 ppm. A resposta dos analisadores foi de no máximo 0,3% do fundo de escala, o que é menor do que a própria flutuação eletrônica dos analisadores, especificada em até 1% do fundo de escala. Assim não foi detectada interferência significativa do etanol nesses analisadores.

Não foram comparados os resultados de CH₄ entre os métodos para os veículos a GNV, devido ao número pequeno de amostras ensaiadas (3 amostras).

Dado o exposto e considerando que o método CG-FID é o mais consagrado para esse tipo de medição e que é o recomendado pelo US-CFR e pelo CARB, os dados obtidos com esse método foram os utilizados nas quantificações e determinações de fatores de emissão e relações entre

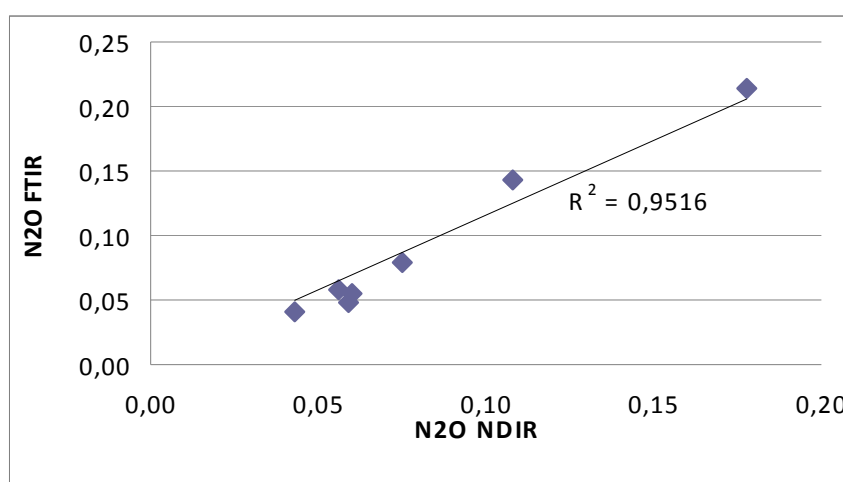
os poluentes.¹³

As medições fugitivas de metano dos veículos movidos a GNV foram feitas unicamente pelo método CG-FID.

5.2.2 Comparação entre os Métodos de Medição de N₂O

As medições de N₂O feitas nos veículos a gasool 22 com os métodos NDIR e FTIR mostraram-se equivalentes. O gráfico da Figura 27 mostra a correlação entre as medições.

Figura 27 - Relação entre as medições de N₂O pelos métodos NDIR e FTIR nos veículos movidos a gasool 22



A relação entre o método FTIR e o método NDIR apresentou um valor médio de 1,01, para oito ensaios realizados. Contudo, nos seis ensaios com veículos a AEHC, as medições por NDIR apresentaram, em média, um valor

¹³ Deve-se considerar também que as medições da concentração do ar ambiente com o analisador CG-FID foram as mais exatas, já que se sabe de antemão esse valor. A concentração medida nos ensaios foi de 1,7 a 1,9 ppm, e estima-se que a concentração atmosférica global de metano seja dessa monta.

quatro vezes superior às emissões observadas com o método FTIR. Nos três ensaios com veículos a GNV, a diferença foi ainda maior, com o método NDIR mostrando resultados de 5 a 20 vezes maior do que os obtidos com o método FTIR.

É conhecido que o vapor d'água é um interferente em medições com o NDIR (THERMO, 2007). As emissões de gás de escapamento dos veículos a AEHC e a GNV contêm mais vapor d'água do que as emissões de um veículo a gasool 22 (devido à relação hidrogênio/carbono nas moléculas daqueles combustíveis ser maior). Pode ser que, apesar da existência de um secador da amostra gasosa no analisador de N_2O , este pode não ter eficiência suficiente para o nível mais alto de umidade e uma interferência pode estar ocorrendo, levando a resultados anômalos, muito embora não se possa ter absoluta certeza. Por esta razão, optou-se por utilizar os valores de N_2O obtidos pelo método FTIR, na expressão final dos fatores de emissão, e para calcular as relações entre os poluentes.

5.2.3 Comparação entre os Métodos de Medição de CO_2

As medições efetuadas com os dois métodos utilizados, NDIR e FTIR, para os três combustíveis, apresentaram uma boa correlação. Os coeficientes de correlação r^2 , observados foram: 0,93 para veículos movidos a AEHC, 0,94 para veículos movidos a gasool 22, e 0,96 para veículos movidos a GNV.

A relação média entre os métodos FTIR e NDIR ficou em 1,01 para os

veículos movidos a AEHC, 0,95 para os veículos movidos a gasool 22 e 0,97 para os veículos movidos a GNV.

Apesar da boa correlação nos resultados finais das medições, observou-se uma dispersão maior no CO₂ medido nas três fases de cada ensaio nas medições pelo método FTIR. Na calibração do equipamento FTIR, o ajuste da curva de resposta do CO₂ apresentou uma variação maior do que o conseguido no método NDIR, que é prescrito pela Norma ABNT NBR 6601 e deve ter uma variação de no máximo 2% entre a curva ajustada e os valores medidos, em cada um dos oito pontos de calibração. Isso acabou por se refletir no cálculo da incerteza de medição do CO₂ pelo método FTIR que ficou três vezes superior à incerteza estimada pelo método NDIR. Isso aliado ao fato de a medição de CO₂ pelo método NDIR é a medição normalizada e utilizada usualmente não apenas em laboratórios de emissão veicular, mas também em medições atmosféricas, levou à opção de se utilizar os resultados de CO₂ obtidos pelo método NDIR na apresentação dos resultados finais.

5.3 VALORES OBTIDOS

A Tabela 10 mostra os resultados, em g/km, das medições de GEE para cada ensaio realizado, obtidos pelos métodos de medição escolhidos conforme descrito no item 5.2.

Tabela 10 - Resultados da emissão de GEE presentes no gás de escapamento de todos os veículos ensaiados. Emissão em g/km.

Ensaio	odômetro (km)	ano/modelo	Tecnologia	Desloc. Vol. (cm3)	Combustível	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
1	45430	2006	C	1000	Gasool 22	149,0	0,099	n.d.
2	27391	2008	F/C	2400	AEHC	279,0	0,034	n.d.
3	46478	2006	F/C	1000	AEHC	144,7	0,097	n.d.
4	70015	2005	F/S	1600	AEHC	192,6	0,071	n.d.
4a	70067	2005	F/S	1600	AEHC	191,4	0,072	n.d.
5	70133	2005	F/S	1600	Gasolina	196,1	0,037	n.d.
5a	70185	2005	F/S	1600	Gasolina	202,7	0,040	n.d.
6	12595	2008	F/C	1800	AEHC	188,8	0,030	n.d.
7	63276	2006	F/C	1000	AEHC	161,1	0,091	0,020
7a	63294	2006	F/C	1000	AEHC	159,9	0,084	0,019
8	63320	2006	F/C	1000	Gasool 22	160,6	0,032	0,025
8a	63338	2006	F/C	1000	Gasool 22	164,9	0,043	0,041
9	13429	2008	F/C	2000	AEHC	204,7	0,028	0,010
10	34792	2006	F/C	1000	AEHC	154,5	0,067	n.d.
11	14182	2006	C	1600	AEHC	192,6	0,040	0,014
11a	14200	2006	C	1600	AEHC	194,1	0,027	0,051
11b	14218	2006	C	1600	AEHC	192,8	0,030	n.d.
12	70698	2003	C	1800	Gasool 22	217,5	0,041	0,048
13	14168	2008	F/C	2000	AEHC	198,2	0,025	n.d.
13a	14186	2008	F/C	2000	AEHC	198,0	0,022	n.d.
13b	14204	2008	F/C	2000	AEHC	199,1	0,026	0,007
13c	14222	2008	F/C	2000	AEHC	197,9	0,025	n.d.
14	233004	1998	C	1000	Gasool 22	177,0	0,054	0,143
15	34508	2007	C/kit GNV	1400	GNV	154,9	0,199	0,013
16	30013	2008	C/kit GNV	1400	GNV	152,3	0,393	0,041
17	162123	1997	C	1500	Gasool 22	206,0	0,054	0,058
18	156789	1998	C	1000	Gasool 22	171,3	0,041	0,079
19	112536	1995	S/kit GNV	2200	GNV	205,4	1,178	0,045
20	112553	1995	S/kit GNV	2200	Gasool 22	158,6	0,970	0,838
21	26252	1997	C	1600	Gasool 22	205,1	0,029	0,055
22	15805	2008	F/C	2000	AEHC	211,4	0,023	0,009
22a	15823	2008	F/C	2000	AEHC	209,0	0,021	n.d.
22b	15841	2008	F/C	2000	AEHC	206,6	0,022	n.d.
23	66531	2005	C	2400	Gasool 22	294,3	0,051	0,214
24	66549	2006	F/C	1400	AEHC	198,9	0,058	0,012

Legenda (Tecnologia): F = veículo "flex"; C = veículo com catalisador; S = veículo sem catalisador

Nota: As letras após os números dos ensaios identificam os ensaios que foram feitos em replicata.

Na análise dos dados foram consideradas as médias dos resultados dos ensaios em replicata, conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios efetuados em replicata. Emissão em g/km.

Ensaio	Combustível	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
4	AEHC	192,6	0,071	n.d.
4a	AEHC	191,4	0,072	n.d.
média		192,0	0,072	n.d.
desvio padrão		0,849	0,001	n.d.
7	AEHC	161,1	0,091	0,020
7a	AEHC	159,9	0,084	0,019
média		160,5	0,088	0,020
desvio padrão		0,849	0,005	0,001
8	Gasool 22	160,6	0,032	0,025
8a	Gasool 22	164,9	0,043	0,041
média		162,8	0,038	0,033
desvio padrão		3,041	0,008	0,011
11	AEHC	192,6	0,040	0,014
11a	AEHC	194,1	0,027	0,051
11b	AEHC	192,8	0,030	n.d.
média		193,2	0,032	0,033
desvio padrão		0,814	0,007	0,026
13	AEHC	198,2	0,025	n.d.
13a	AEHC	198	0,022	n.d.
13b	AEHC	199,1	0,026	n.d.
13c	AEHC	197,9	0,025	n.d.
média		198,3	0,025	n.d.
desvio padrão		0,548	0,002	n.d.
22a	AEHC	209	0,021	n.d.
22b	AEHC	206,6	0,022	n.d.
média		207,8	0,022	n.d.
desvio padrão		1,697	0,001	n.d.

Os desvios padrão percentuais médios para os ensaios com veículos a AEHC, para os blocos de ensaios, foram de 0,5% para CO₂, 7,6% para CH₄ e de 42,1% para N₂O. Para o único ensaio feito em duplicata em um veículo a gasool 22 os valores do desvio padrão percentual foram de 1,8% para CO₂, 20,7 para CH₄ e de 34,3 para N₂O. Não foram feitos ensaios em

replicata para os veículos movidos a GNV.

A tabela 12 mostra os valores médios de incerteza de medição, em termos percentuais, por tipo de combustível.

Tabela 12 - Valores médios de incerteza de medição, em %, para os ensaios realizados, por tipo de combustível.

Combustível	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
AEHC	1,7	33,3	80,1
Gasool 22	1,8	27,7	19,1
GNV	1,8	7,8	45,3

Nota-se que os valores estimados da incerteza de medição ficaram próximos dos valores de desvio padrão percentual para as emissões de CH₄ tanto para os veículos a AEHC quanto para o veículo a gasool 22 cujo ensaio foi replicado. Já, para o gás CO₂, os valores da incerteza de medição ficaram um pouco superiores ao dos desvios padrão percentuais. O fato de a incerteza de medição do CH₄ para os veículos a GNV ser menor do que as reportadas para os veículos a AEHC e gasool 22, pode ser explicado pelo fato de as emissões absolutas medidas de CH₄ dos veículos a GNV terem sido bem maiores que as encontradas para os outros combustíveis. A incerteza de medição relativa (ou percentual) tende a ser menor quanto maior o valor da medida realizada.

5.3.1 Valores Absolutos da Emissão de GEE

Para obter os valores médios absolutos da emissão de GEE por tipo de combustível, os valores obtidos foram agrupados, considerando-se para os ensaios feitos em replicata, a média dos valores obtidos. Os ensaios foram classificados por tipo de combustível utilizado. Não foi feita uma distinção entre os veículos dedicados movidos exclusivamente a gasool 22 ou AEHC, pois o número de amostras não foi suficiente (dos veículos movidos a gasool 22, apenas um era de tecnologia “flex”; já para os veículos movidos a AEHC, apenas um era dedicado)

A Tabela 13 mostra os valores médios absolutos da emissão dos GEE por tipo de combustível, em g/km.

Tabela 13 - Valores médios da emissão dos GEE por tipo de combustível, em g/km

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
AEHC	193,1	0,050	0,017
Gasool 22	193,5	0,051	0,068
GNV	170,9	0,590	0,033

Os gráficos do tipo “box-plot” das Figuras 28, 29 e 30, mostram a dispersão observada nas médias da tabela anterior, por tipo de combustível.

Figura 28 - Gráfico “box-plot” das dispersões encontradas na emissão de CO₂ por tipo de combustível em g/km

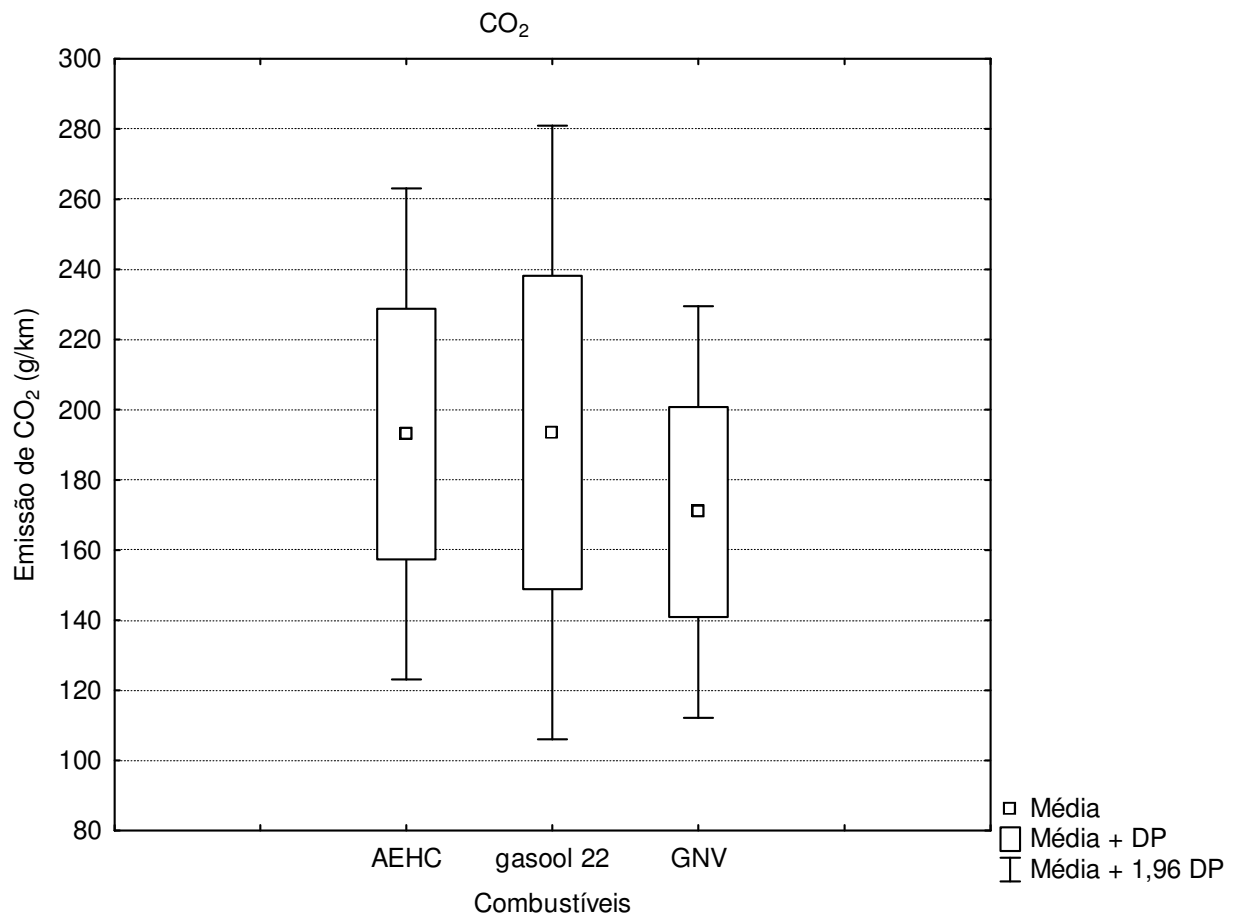


Figura 29 - Gráfico “box-plot” das dispersões encontradas na emissão de CH₄ por tipo de combustível em g/km

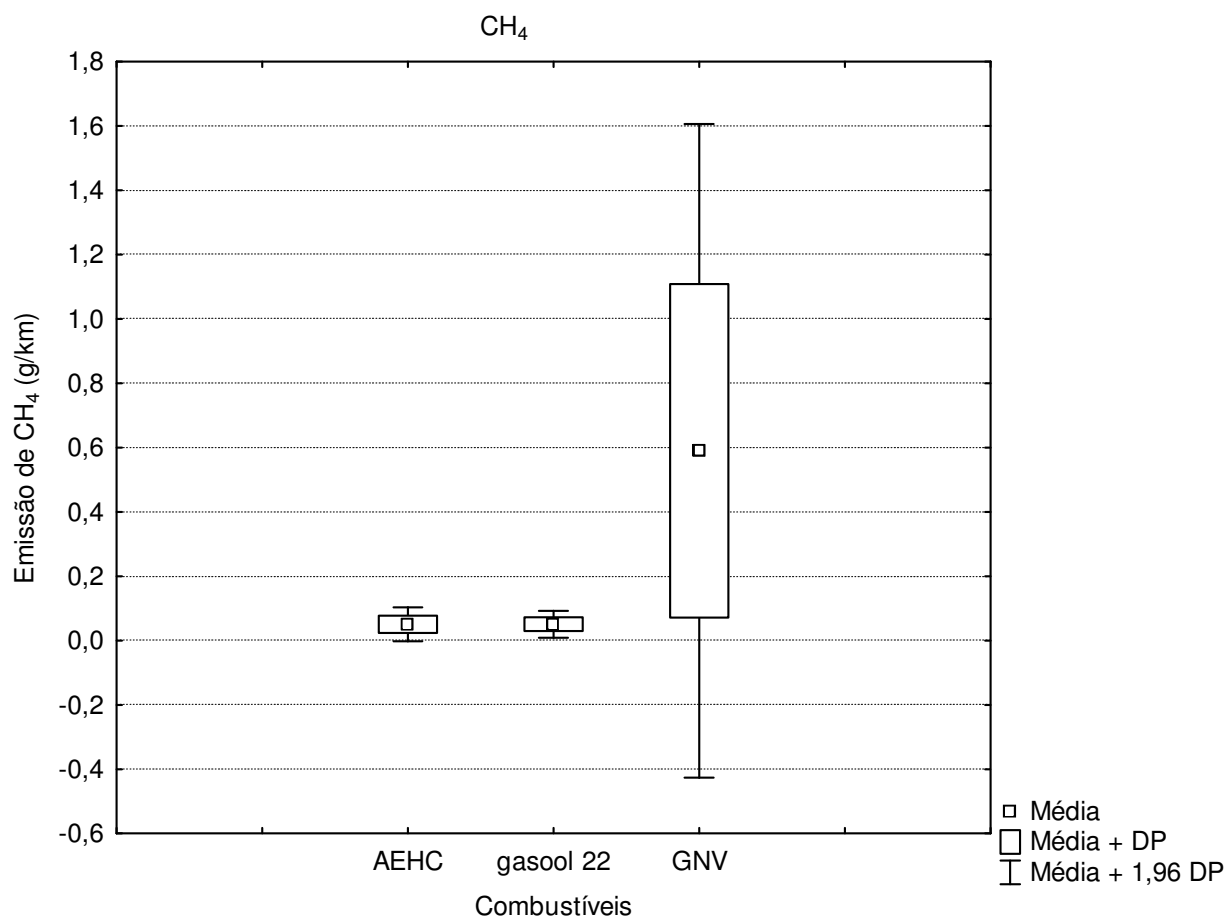
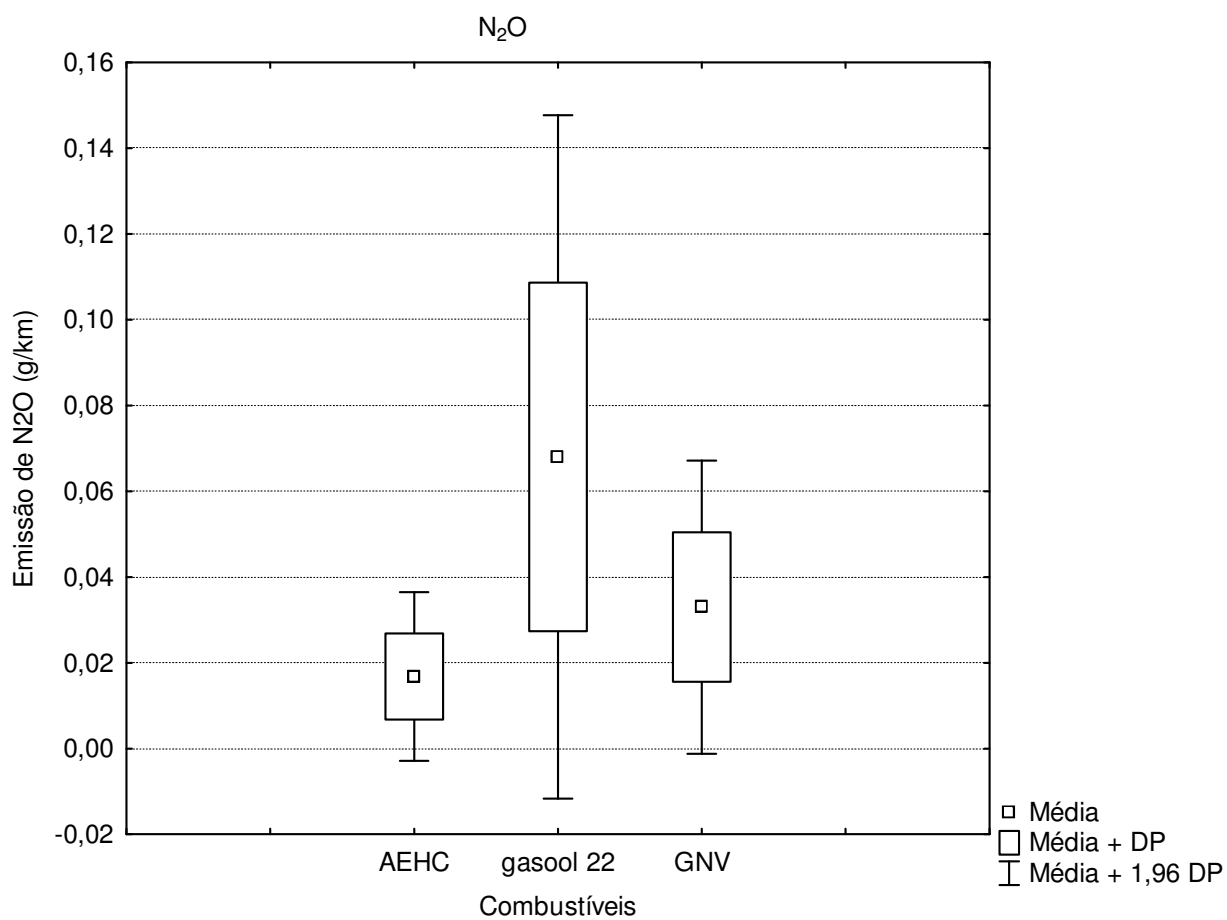


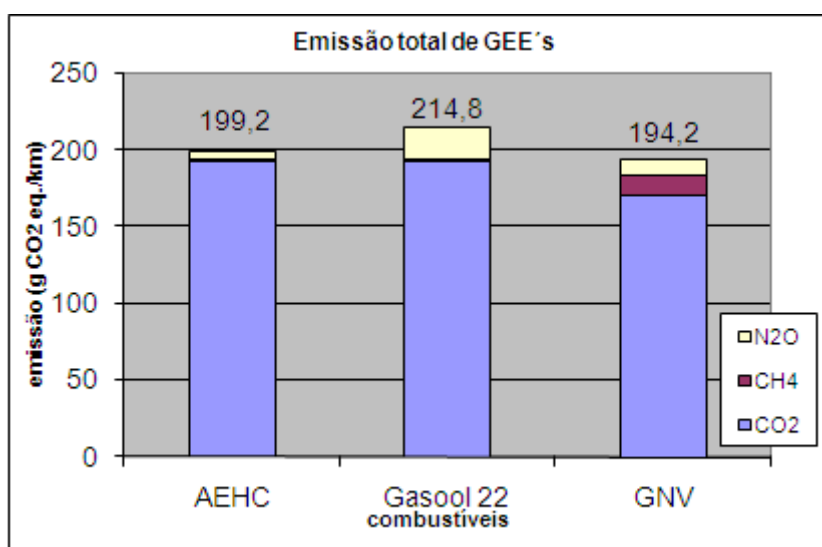
Figura 30 - Gráfico “box-plot” das dispersões encontradas na emissão de N_2O por tipo de combustível em g/km



O gráfico da Figura 31 mostra os valores médios absolutos da emissão dos GEE por tipo de combustível, em g/km, em CO_2 equivalente, através da multiplicação dos valores da emissão absoluta pelo coeficiente

GWP de cada um dos gases.

Figura 31: Emissão dos GEE por tipo de combustível, em CO₂ equivalente, em g/km



Notou-se uma emissão similar de CO₂ nos veículos a AEHC e a gasool 22. A emissão de CO₂ dos veículos a GNV foi menor do que a observada para os veículos a AEHC e a gasool 22, o que era esperado. Era também esperado que os veículos a GNV apresentassem uma emissão maior de metano, já que a composição do gás natural veicular tem uma participação majoritária daquele gás. Mesmo assim, a emissão total de GEE dos veículos a GNV foi a menor observada. Deve-se analisar que as médias apresentadas são de veículos com diferentes configurações quanto ao deslocamento volumétrico, o que leva a terem uma emissão de CO₂ naturalmente diferente. Assim é preciso analisar os dados considerando

esse fato. Isso foi feito levando em consideração a autonomia (distância percorrida por unidade de volume de combustível) dos veículos, e expressando os resultados em gramas por litro para os veículos a AEHC e gasool 22 e em g/m^3 , para os veículos a GNV.

5.3.2 Emissão de GEE por Volume de Combustível

Outra forma de expressar os valores de emissão dos GEE é através da emissão em massa de cada um dos gases, por unidade de volume de combustível consumido. Esse tipo de apresentação dos dados permite que os mesmos sejam utilizados em estimativas que levem em consideração o consumo de combustíveis por uma determinada frota em certo período de tempo.

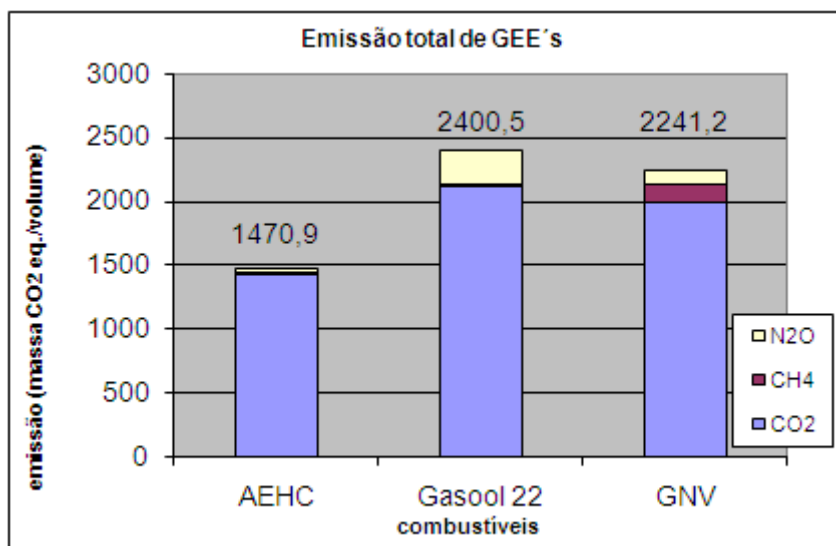
Para isso, foi calculada a autonomia, em g/L para os veículos a gasool 22 e a AEHC e em g/m^3 para os veículos a GNV, em cada ensaio realizado. Esse cálculo foi feito conforme o prescrito na Norma ABNT NBR 7024 (ABNT, 2006). A seguir a emissão de cada gás foi multiplicada pela autonomia, obtendo-se a emissão em massa por volume de combustível. A Tabela 14 mostra os valores médios absolutos da emissão dos GEE por tipo de combustível, em massa por volume consumido de combustível.

Tabela 14 - Emissão dos GEE por tipo de combustível, em massa por volume consumido de combustível (g/L para os veículos a gasool e AEHC e g/m³ para os veículos a GNV).

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
AEHC	1429,2	0,396	0,110
Gasool 22	2122,0	0,586	0,895
GNV	1985,5	6,281	0,376

Esses dados, também expressos em CO₂ equivalente são mostrados no gráfico da Figura 32.

Figura 32 - Emissão dos GEE por tipo de combustível, em CO₂ equivalente, em massa por volume de combustível consumido (g/L para os veículos a gasool e AEHC e g/m³ para os veículos a GNV).



5.3.3 Emissão de GEE por Massa de Combustível

Pode-se também expressar os valores de emissão dos GEE pela emissão em massa de cada um dos gases, por massa de combustível

consumido. Esse tipo de apresentação dos dados permite que os mesmos sejam utilizados em estimativas que levem em consideração o consumo de combustíveis mais adequadamente que a apresentação anterior, pois os valores são relativos à mesma unidade de massa (kg de combustível consumido).

Para isso, os valores de emissão por volume de combustível foram divididos pela massa específica de cada um dos combustíveis. Para os combustíveis líquidos a massa específica utilizada foi o valor obtido em laboratório através de densímetro: 0,810 kg/L para o AEHC e 0,750 kg/L para o Gasool 22. Para o GNV, não foi possível medir esse valor e utilizou-se o valor médio especificado pela resolução ANP nº 16, de 17/6/2008, igual a 0,6086 em relação à massa específica do ar seco.

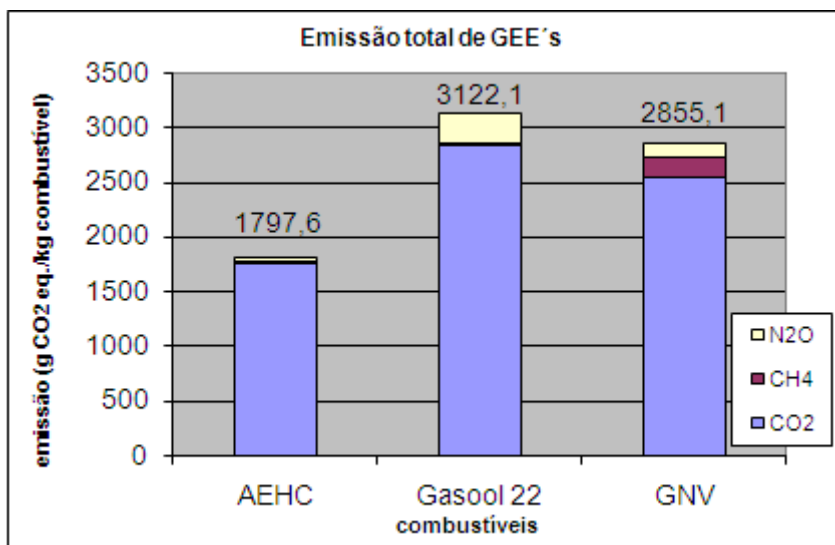
A Tabela 15 mostra os valores médios absolutos da emissão dos GEE por tipo de combustível, por massa consumida de combustível.

Tabela 15 - Emissão dos GEE por tipo de combustível, em massa consumida de combustível (g/kg).

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
AEHC	1764,5	0,489	0,074
Gasool 22	2829,3	0,781	0,928
GNV	2529,2	8,001	0,479

Esses dados, também expressos em CO₂ equivalente são mostrados no gráfico da Figura 33.

Figura 33 - Emissão dos GEE por tipo de combustível, em CO₂ equivalente, em massa consumida de combustível (gCO_{2eq}/kg).



5.4 RELAÇÕES ENTRE POLUENTES

Embora seja comum a existência de dados a respeito da emissão de poluentes veiculares regulamentados, para os gases de efeito estufa esses dados tendem a ser escassos. Por esse motivo é usual que se tente estabelecer relações entre os poluentes regulamentados e os gases de efeito estufa de forma que se possam estimar esses últimos a partir dos dados disponíveis dos primeiros.

Foi feita uma análise buscando encontrar uma correlação aceitável entre os gases CH₄ e HC, entre N₂O e NO_x e entre N₂O e CO₂.

5.4.1 Relação entre CH₄ e HC

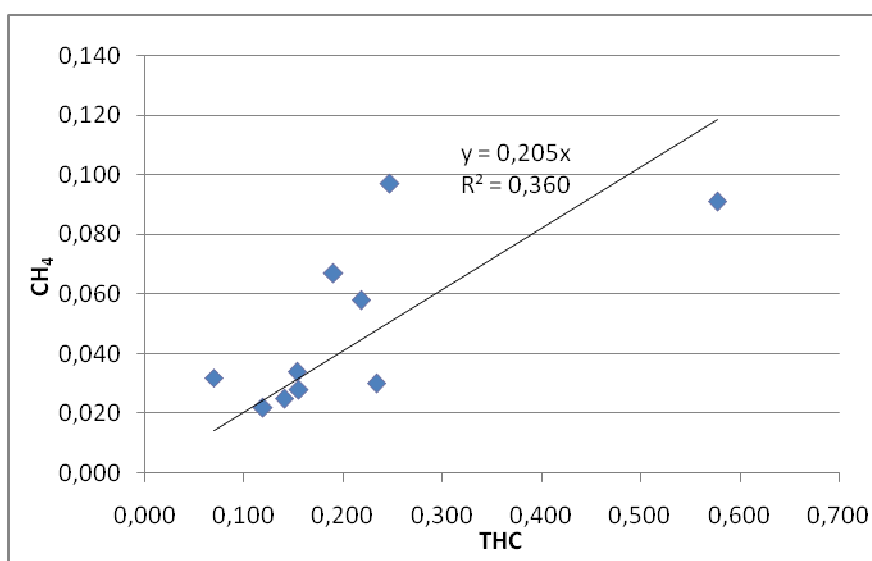
Para os dez valores obtidos dos ensaios realizados em veículos

movidos a AEHC, e equipados com catalisador, a média da relação entre CH_4 e HC foi:

$\text{CH}_4 = 0,253 \times \text{HC}$, com um desvio padrão de 0,113. Ou seja, 25,3% dos hidrocarbonetos emitidos são constituídos pelo metano. No único ensaio com veículo movido a AEHC e sem a presença de catalisador a relação ficou em 0,081, próxima do valor reportado em NESCCAF (2004), que foi entre 0,075 e 0,120 (mas para veículos a gasolina).

O gráfico da Figura 34 mostra a dispersão dos valores encontrados.

Figura 34- Relação entre CH_4 e HC para veículos movidos a AEHC.

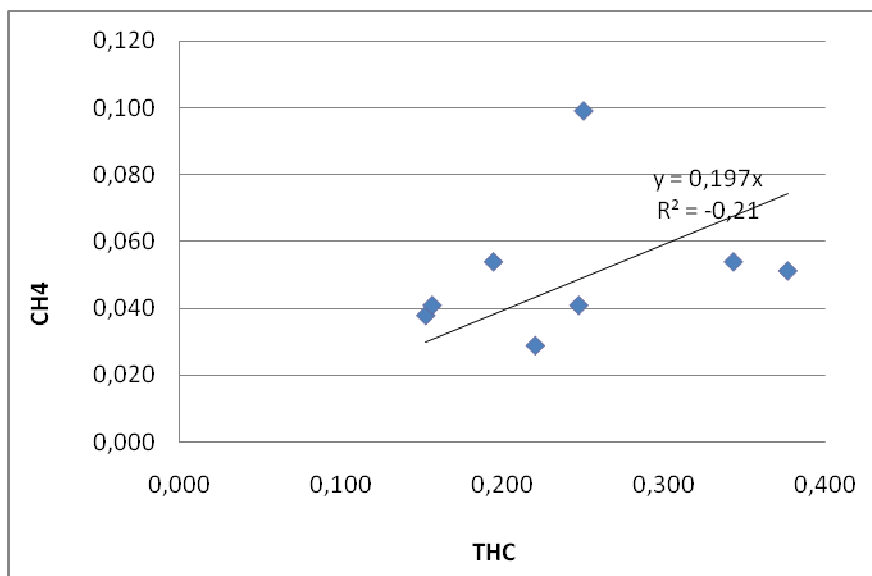


Para os nove valores dos ensaios em veículos movidos a gasool 22, e equipados com catalisador, a média encontrada da relação entre CH_4 e HC foi:

$\text{CH}_4 = 0,217 \times \text{HC}$, com um desvio padrão de 0,087.

O gráfico da Figura 35 mostra a dispersão dos valores encontrados.

Figura 35 - Relação entre CH₄ e HC para veículos movidos a gasool 22.



Esses valores são menores que os valores recomendados pelo IPCC (2006) em seu guia para confecção de inventários, onde constam os valores de 0,243 a 0,255 para veículos a gasool 22 e de 0,260 a 0,272 para veículos a AEHC.

Para os dois valores validados dos ensaios em veículos movidos a GNV, e equipados com catalisador, a média encontrada da relação entre CH₄ e HC foi:

$CH_4 = 0,758 \times HC$, com um desvio padrão de 0,105.

Esse valor é menor que o recomendado pelo IPCC (2006), onde se encontram valores entre 0,880 a 0,952. É preciso lembrar que o número de veículos a GNV ensaiado foi reduzido (apenas dois).

Para o veículo a GNV e não equipado com catalisador, a relação encontrada foi de 0,446.

O fato de as relações entre CH₄ e HC encontradas para os veículos sem catalisador serem menores que as encontradas para os veículos com catalisador sugere que os catalisadores automotivos sejam mais eficientes em oxidar os demais hidrocarbonetos do que o metano, fato já observado por LIPMAN e DELUCCHI (2002). Outra hipótese é de que os hidrocarbonetos no processo de combustão no interior do catalisador, seriam “quebrados” e convertidos em CH₄.

Pode-se apresentar essa relação também como uma relação entre CH₄ e NMHC. Alterando a base da relação do HC para o NMHC é esperado um aumento de cerca de 10% no valor da relação (NESCCAF, 2004).

Algebricamente temos:

Se $CH_4/HC = x$ e $CH_4/NMHC = y = CH_4/(HC-CH_4) =$
 $=CH_4/(HC-CH(x)) = CH_4/(HC(1-x)) = x/(1-x)$. Então se $x=0,10$, $y=0,11$ ou aproximadamente $1,1x$.

Dessa forma as relações teóricas¹⁴ entre CH₄ e NMHC são as seguintes.

Para veículos a gasool 22: $0,217/(1-0,217) = 0,277$

Para veículos a AEHC: $0,253/(1-0,253) = 0,338$

Para os veículos a GNV não faz muito sentido estabelecer essa relação pois nos ensaios disponíveis desses veículos tem-se sempre o valor de HC total, pois é esse o valor exigido na legislação, para os limites de

¹⁴ Essas relações são teóricas, pois no cálculo efetuado subtrai-se o valor de CH₄ do de HC, em g/km. De acordo com a Norma ABNT 6601, deve-se efetuar a subtração das concentrações dos dois poluentes e só depois passar para o valor de massa. Isso porque os valores de massa específica

hidrocarbonetos nos veículos a GNV.

5.4.2 Relação entre N_2O e NO_x

Para os sete valores obtidos dos ensaios realizados em veículos movidos a AEHC, e equipados com catalisador, a média da relação entre N_2O e NO_x foi:

$N_2O = 0,46 \times NO_x$, com um desvio padrão de 0,47.

Essa relação é maior do que a relação encontrada na literatura (para veículos movidos a gasolina, já que não há valores disponíveis para veículos a AEHC). Uma das razões observadas foi que a emissão absoluta de NO_x nos veículos a AEHC foi menor do que a dos veículos a gasool 22 (cerca de 2,5 vezes menor), o que afeta o valor da relação.

Para os seis valores obtidos dos ensaios realizados em veículos movidos a gasool 22, e equipados com catalisador, a média da relação entre N_2O e NO_x foi:

$N_2O = 0,29 \times NO_x$, com um desvio padrão de 0,12.

Para o veículo a gasool 22, não equipado com catalisador a relação foi de 5,11, pois foi o veículo que apresentou a mais alta emissão absoluta de N_2O (0,838 g/km)

Para os dois veículos movidos a GNV e equipados com catalisador, a média da relação entre N_2O e NO_x foi:

$N_2O = 0,065 \times NO_x$, com um desvio padrão de 0,018.

prescritos na Norma são diferentes para CH_4 e para HC.

Para o veículo a GNV não equipado com catalisador, essa relação foi de 0,030. Esse veículo foi o mesmo que apresentou a emissão de 0,838 g/km de N_2O quando ensaiado com seu combustível original, gasool 22, e quando ensaiado com GNV mostrou uma emissão muito menor, de 0,045 g/km. Como se trata de um veículo de 13 anos de idade e com mais de 100.000 km rodados, a alta emissão de N_2O com o combustível original pode estar associada a esses fatores e não ao fato da ausência de catalisador.

Foi encontrado na literatura que a emissão de N_2O está associada à presença de catalisador (LIPMAN e DELUCCHI, 2002; BEHRENTZ et al, 2004). Esse trabalho, no entanto não detectou essa associação. O fato de as emissões de N_2O serem praticamente iguais em veículos sem catalisador e com catalisador sugere que o catalisador possa estar atuando eficientemente na redução do NO_x mas não esteja atuando na conversão do N_2O , produzido no processo de combustão e não no interior do catalisador. Estudos específicos e mais aprofundados são necessários. Recomenda-se que não se utilize, em inventários as relações entre N_2O e NO_x aqui encontradas mas sim os valores absolutos de emissão, que parecem servir de forma mais adequada a uma quantificação das emissões da frota do Estado de São Paulo.

5.4.3 Relação entre N_2O e CO_2

Para os seis valores válidos, obtidos dos ensaios realizados em

veículos movidos a AEHC, a média da relação entre N₂O e CO₂ foi:

$$\text{N}_2\text{O} = 9,30 \times 10^{-5} \times \text{CO}_2, \text{ com um desvio padrão de } 5,30 \times 10^{-5}.$$

Considerando um valor de 296 para o GWP do N₂O, chega-se a conclusão que a emissão de N₂O é igual a 2,75% da emissão de CO₂, expresso em CO₂ equivalente.

Para os seis valores válidos (houve a exclusão de um valor anômalo), obtidos nos ensaios realizados em veículos movidos a gasool 22, a média da relação entre N₂O e CO₂ foi:

$$\text{N}_2\text{O} = 4,50 \times 10^{-4} \times \text{CO}_2, \text{ com um desvio padrão de } 2,63 \times 10^{-4}.$$

Considerando um valor de 296 para o GWP do N₂O, chega-se a conclusão que a emissão de N₂O é igual a 13,33% da emissão de CO₂, expresso em CO₂ equivalente, bastante superior ao valor obtido para os veículos a AEHC.

Para os dois valores, obtidos nos ensaios realizados em veículos movidos a GNV equipados com catalisador, a média da relação entre N₂O e CO₂ foi:

$$\text{N}_2\text{O} = 1,77 \times 10^{-4} \times \text{CO}_2, \text{ com um desvio padrão de } 1,31 \times 10^{-4}.$$

Considerando um valor de 296 para o GWP do N₂O, mostra-se que a emissão de N₂O é igual a 5,23% da emissão de CO₂, expresso em CO₂ equivalente, o dobro do valor obtido para os veículos a AEHC. Deve-se atentar, também para esse caso, que o número de amostras ensaiadas foi pequeno, e que conclusões mais significativas dependem de experimentos com um número maior de amostras.

5.4.4 Resumo das Relações

A Tabela 16 mostra de forma resumida as relações encontradas entre os poluentes. Nesse caso optou-se por reportar como indicativo da dispersão, os valores do desvio padrão ao invés dos valores de incerteza de medição. Isso porque, como se trata de uma relação entre dois poluentes, cada um deles apresenta uma incerteza de medição diferente.

Tabela 16 - Resumo das relações encontradas entre as emissões dos poluentes

	CH ₄ /HC	desvio padrão	N ₂ O/NO _x	desvio padrão	N ₂ O/CO ₂	desvio padrão
AEHC	0,253	0,113	0,464	0,466	$9,30 \times 10^{-5}$	$5,30 \times 10^{-5}$
Gasool 22	0,217	0,087	0,286	0,124	$4,50 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$
GNV	0,758	0,105	0,065	0,018	$1,77 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-4}$

5.5 EMISSÕES FUGITIVAS DE METANO

Durante os ensaios realizados para se medir as emissões fugitivas de metano, os três veículos ensaiados também estavam abastecidos com o combustível líquido original, gasool 22. Para se certificar que uma parte da medição de metano não fosse, eventualmente, proveniente da evaporação desse combustível, previamente aos ensaios uma massa de aproximadamente quatro gramas de gasool 22 e também de AEHC foi evaporada no interior da câmara evaporativa. A seguir mediu-se a concentração de metano no interior da mesma e comparou-se com a

concentração ambiente de metano medida antes da evaporação. Nesse procedimento não foi detectada nenhuma emissão de metano advinda dos combustíveis líquidos. Isso leva a crer que se possa atribuir toda a emissão de metano nos ensaios com os veículos a GNV, como sendo emissão fugitiva, proveniente de vazamentos no sistema de alimentação do veículo.

A Tabela 17 mostra as emissões observadas nos ensaios efetuados.

Tabela 17 - Emissões fugitivas de metano medidas nos ensaios realizados.

Ensaio	Emissão (g)			
	fase fria	fase quente	total	incerteza
15	0,1087	0,0024	0,1111	0,0360
16	0,0040	0,0274	0,0314	0,0160
19	0,0419	0,0627	0,1046	0,0330
média	0,0515	0,0309	0,0824	0,0283
desvio	0,0530	0,0303	0,0443	-

O valor médio observado para o ensaio total de duração de duas horas, foi de 0,0824 gramas. Pode-se então expressar esse resultado como 0,0412 gramas de metano por hora. Considerando o valor de GWP do metano o resultado médio da emissão fugitiva foi de 0,95 gramas de CO₂ equivalente por hora.

Vale ressaltar aqui também que o número de amostras ensaiadas foi pequeno, além do fato de os veículos ensaiados estarem em bom estado de

conservação o que deve minimizar os vazamentos do sistema de conversão instalado. Mesmo assim um dos veículos apresentou emissão fugitiva enquanto rodava o ciclo dinamométrico durante o ensaio para medição das emissões de escapamento. Essa emissão por vezes chamada de *“running losses”* não pôde ser medida, mas foi detectada através do aumento na concentração de metano no ar ambiente durante o ensaio. Além dos vazamentos no sistema de alimentação do veículo, a contaminação do ar ambiente por metano é proveniente de explosões indesejadas (*“back fire”*) no coletor de admissão, provocadas por mistura incorreta de ar e combustível. Esse comportamento é observado principalmente durante a primeira fase do ciclo de condução da Norma ABNT NBR 6601. Em alguns veículos esse comportamento é tão intenso que pode danificar o filtro de ar.

Para se ter uma idéia do quanto representa essa emissão medida, pode-se compará-la com a medição da emissão de metano pelo gás de escapamento obtida para os mesmos veículos. A emissão média de metano foi de 0,590 g/km para o gás de escapamento. Considerando que a distância média percorrida pelos veículos ensaiados foi de 15.248 km/ano, ou 1,74 km/h, chega-se a uma emissão de metano pelo gás de escapamento, em função do tempo, de 1,03 g/h. Como a emissão média fugitiva de metano foi de 0,0412 g/h, pode-se deduzir que essa emissão representa aproximadamente 4% da emissão oriunda do gás de escapamento do veículo.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estudo, a maior contribuição na emissão de GEE foi dos veículos a gasool 22. Isso se deveu a emissão maior de CO_2 por esses veículos, o que já era esperado devido à maior relação C/H, aliada a maior emissão de N_2O . Puderam ser determinadas também as relações entre alguns poluentes regulamentados e os GEE, o que pode auxiliar quando da confecção de inventários de emissão de gases de efeito estufa no Estado de São Paulo. Neste sentido, recomenda-se que se utilizem as relações entre CH_4/HC encontradas para os veículos movidos a AEHC e gasool 22, bem como os fatores de emissão de N_2O (valores absolutos em g/km) determinados para os veículos a AEHC, gasool 22 e GNV, obtidos pelo método FTIR.

Os resultados mostraram também que, embora o principal gás do efeito estufa emitido diretamente por automóveis seja sem dúvida o CO_2 , os gases CH_4 e N_2O podem contribuir de maneira significativa e por isso não podem ser desprezados.

Há, no entanto, uma série de incertezas associadas às medições desses gases e uma escassez de estudos desenvolvidos nesse campo, tornando necessária a ampliação de pesquisas na área. Recomenda-se que novos estudos sejam realizados, com um número maior de veículos, visando aprimorar os fatores de emissão aqui encontrados. Muito embora a emissão de GEE por veículos seja apenas uma fração do total da emissão global, o aumento da frota mundial de veículos pode tornar essa fonte de emissão

cada vez mais significativa. Várias nações têm empregado esforços na redução de GEE de uma variedade de setores e fontes. A utilização de meios tecnológicos para controle dessas emissões, bem como o uso de combustíveis alternativos e não fósseis, independente da existência de legislação para tal pode representar uma grande vantagem competitiva tanto para empresas isoladamente quanto para as nações.

São necessários esforços para a melhoria da eficiência energética dos veículos, por parte da indústria automotiva, tanto de forma voluntária como por imposição legal, tais como a diminuição de peso dos veículos, otimização do processo de combustão, redução do deslocamento volumétrico dos motores empregados, entre outros avanços tecnológicos.

Também é preciso ter em mente, tanto na confecção de inventários quanto na elaboração de políticas públicas no setor, a análise do ciclo de vida dos combustíveis utilizados, no intuito de, tendo-se uma visão global da questão, balancear os esforços na mitigação da emissão dos GEE para se alcançar máxima eficiência.

O principal setor em relação à emissão de gases de efeito estufa no Município de São Paulo é o energético e dentro deste o de transporte (SÃO PAULO, 2005). No Brasil a fonte predominante da energia atualmente utilizada no setor de transportes é a fóssil, derivada de petróleo. As alternativas existentes de substituição dos combustíveis fósseis no transporte são difíceis de serem implementadas em curto prazo, além de exigirem infra-estrutura específica. Mesmo diante dessas dificuldades é de

muita importância que se busque o desenvolvimento e maior utilização de meios de transporte com combustíveis mais limpos e renováveis, diferente do que foi o caminho adotado pelos países desenvolvidos, primordialmente apoiado no uso intensivo de fontes de energia fósseis. O Brasil tem sido um exemplo para o mundo em termos de matriz energética global renovável (GOLDEMBERG e LUCON, 2007) e já deu grande passo para uma matriz energética predominantemente renovável no setor de transporte, com a introdução do álcool na gasolina, do carro a álcool e mais recentemente do biodiesel.

O governo e a sociedade devem estar conscientes em relação ao elo entre as questões ambientais e a economia, e envidar esforços na tentativa de construir um modo de vida menos consumista, buscando escolhas tecnológicas que possam aliar desenvolvimento com consumo menor e racional de energia.

O setor de transportes é o maior emissor de gases de efeito estufa e torna-se cada vez mais relevante na medida em que a sociedade tende a ampliar a opção pelo transporte individual, cujas emissões de gases de efeito estufa foram objeto deste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11481**: veículos rodoviários automotores leves – medição de emissão evaporativa. Rio de Janeiro, 2002.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6601**: veículos rodoviários automotores leves - determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7024**: veículos rodoviários automotores leves – medição do consumo de combustível. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12026**: veículos rodoviários automotores leves – determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidas no gás de escapamento, por cromatografia líquida – Método DNPH. Rio de Janeiro, 2002.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade Industrial. **Guia para expressão da incerteza de medição**. Rio de Janeiro, 1997. Edição brasileira do "Guide to the expression of uncertainty in measurement"(ISO-GUM).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.

ABRANTES, R. **Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo diesel**. 2002. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ABRANTES, R. et al. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. **Revista de Saúde Pública**, n.39, v.3, p.479-485. São Paulo, 2005.

ABRANTES, R. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 648-654, 2009.

AEI – Automotive Engineering International. Fuel cell futures. **SAE Internacional**, v. 116, n. 9, sept. 2008a.

AEI – Automotive Engineering International. Insiders and insights. **SAE Internacional**, v. 116, n. 5, may 2008b.

ALVAREZ JR., O.M.; LINKE, R.R.A. **Metodologia simplificada de cálculo das emissões de gases de efeito estufa de frotas de veículos no Brasil**. São Paulo: CETESB, 2003. 12 p. Apresentado no SIMEA: Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, 2003. Disponível em : <http://homologa.ambiente.sp.gov.br/proclima/PDF/inventario_efeitoestufa.pdf>. Acesso em: mar. 2009.

ANDRADE, M.F. Comprometimento da qualidade do ar associado às fontes locais na megacidade de São Paulo, Brasil. **Interfacehs: Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, São Paulo, v. 2, n.5, dez. 2007. Disponível em: <http://www.interfacehs.sp.senac.br/br/artigos.asp?ed=5&cod_artigo=92&pagina=0>. Acesso em: mar. 2009.

ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. **Anuário da indústria automobilística brasileira 2008 = Brazilian automotive industry yearbook 2008**. São Paulo, 2008. Edição bilíngüe português-inglês, compreendendo informações de 1957-2007. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/anuario.html>>. Acesso em: mar. 2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP n.05, de 24 fev. 2005. [Especificações dos alcoóis combustíveis, anidro e hidratado, utilizados como padrões nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares, constantes do Regulamento Técnico nº 1/2005 em anexo, parte integrante desta Resolução]. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 25 fev. 2005a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: mar. 2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP n.06 de 24 fev. 2005. [Especificações da gasolina automotiva utilizada como padrão nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares, constante do Regulamento Técnico nº 2/2005 em anexo, parte integrante desta Resolução]. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 25 fev. 2005b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: mar. 2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP n.16 de 17 jun. 2008. [Estabelece no Regulamento Técnico ANP parte integrante desta Resolução, a especificação do gás natural, nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional]. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 jun. 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: mar. 2009.

BARNOLA, J.M., Raymond, D., Korotkevich, Y.S., Lorius, C. Vostok ice core provides 160,000 year Record of atmospheric CO₂. **Nature** n. 329, p. 408-414. 1987.

BARROS NETO, B. et al. **Como fazer experimentos**. Campinas: Ed. Unicamp, 2007.

BENNETT, J et al. **The solar system**: the cosmic perspective. 3rd ed. San Francisco: Pearson Education, 2004.

BBC - British Broadcasting Corporation. US must regulate car pollution. **BBC News**, United Kingdom, 02 apr. 2007. Disponível em: <<http://news.bbc.co.uk/go/pr/fr/-/2/hi/americas/6519923.stm>>. Acesso em: 20 dez. 2007.

BECKER, K.H. et al. Nitrous oxide emissions from vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 4134-4139, 1999.

BECKER, K.H. et al. Contribution of vehicle exhaust to the total global N₂O budget. **Chemosphere: Global Change Science**, v.2, p. 387-395, 2000.

BEHRENTZ, E. **Measurements of nitrous oxide emissions from light-duty motor vehicles**: analysis of important variables and implications for California's Greenhouse Gas Emission Inventory. California: University of California, 2003.

BEHRENTZ, E. et al. Measurements of nitrous oxide emissions from light-duty motor vehicles: a pilot study. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4291-4303, 2004.

BORSARI, V. **As emissões veiculares e os gases do efeito estufa**.. São Paulo: Sociedade de Engenheiros da Mobilidade, 2005. (SAE Technical Paper 2005-01-4002).

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília, DF, 2002a.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa, emissões de gases de efeito estufa por fontes móveis, no setor energético**. Brasília, DF, 2002b.

BRASIL. Comitê Interministerial sobre Mudança do Clima. **Plano nacional sobre mudança do clima- PNMC**. Brasília: Governo Federal, 2008. Versão para consulta pública.

BROWN, George W. Standard deviation, standard error. Wich 'Standard' should we use? **American Journal of Diseases of Children**, v. 136, p. 937-941, oct. 1982

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

CARB - California Air Resources Board. **Climate change emissions standards for vehicles** – actions to reduce greenhouse gases from cars and trucks. Califórnia, 2007.

CASTRO, Fábio. Efeito estufa paulista. **Agência FAPESP**: Boletim, São Paulo, 12 jun. 2007.

Especiais. Disponível em:
<<http://www.agencia.fapesp.br/materia/7271/especiais/efeito-estufa-paulista.htm>>. Acesso em: mar. 2009.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2004**. São Paulo, 2005.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2007**. São Paulo, 2008.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Inventário da frota no estado de São Paulo**: São Paulo, 2007. Relatório interno.

CRUTZEN, P.J. et al. N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 389–395, 2008.

DASCH, J.M. Nitrous oxide emissions from vehicles. **Journal of the Air and Waste Management**, v. 42, p. 63-67, 1992.

DWECK, Denise. Adeus gasolina. Estudo Exame Energia. **Exame**, São Paulo, ed. 927, ano 42, n. 18, 24 set. 2008.

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

EPA - Environmental Protection Agency. National Vehicle and Fuel Emissions Laboratory. **Annual emissions and fuel consumption for an "average" passenger car**. Washington, DC, 1997a. (EPA 420-F-97-037).

EPA - Environmental Protection Agency. **Climate change and public health**. Washington, DC, 1997b. (EPA 236-F-97-005).

EPA - Environmental Protection Agency. **Greenhouse effects schematic**. Washington, DC, 2001.

EPA - Environmental Protection Agency. Office of Transportation and Air Quality. **Update of methane and nitrous oxide emission**: factors for on-highway vehicles. Washington, DC, 2004. (EPA 420-P-04-016).

FALKOWSKI, P. et al. The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a System. **Science**, v. 290, p. 291-296, 2000.

FARGIONE, Joseph et al. Land clearing and the biofuel carbon debt. **Science**, v. 319, p. 1235-1237, 29 feb. 2008.

FIGUEIREDO, S.A. **Emissão veicular de gases de efeito estufa devido ao tipo de combustível**. São Paulo: IPT, 2008. Apresentado ao 16º SIMEA: Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, São Paulo, 2008. Disponível em <<http://www.aea.org.br/twiki/pub/AEA/PAPERS/PAP0054-17.09-14h40-Sala1.pdf>>. Acesso em: 18 dez. 2008.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS Jr., J.N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**: theory, experiments and applications. San Diego: Academic Press, 1998.

GOLDEMBERG, J. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. São Paulo: EDUSP, 1998.

GOLDEMBERG, C. et al. **A evolução do carro elétrico**. São Paulo: PEA/EPUSP, 2005. 15 p. Disponível em <<http://146.164.33.61/termo/HEV%20e%20Fuel%20Cell/carroeletrico2005.pdf>>. Acesso em: mar. 2009.

GOLDEMBERG, José, LUCON, Oswaldo. **Energia e meio ambiente no Brasil**. Revista de Estudos Avançados, Instituto de Estudos Avançados – IEA, v. 21, n. 59, p. 7 – 20, 2007.

GRAHAM, L. et al. Nitrous oxide emission from light duty vehicles. **Atmospheric Environment**, vol. 43, n. 12, p. 2031-2044, 2009.

HUAI, Tao et al. Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using different chassis dynamometer test cycles. **Atmospheric Environment**, n. 38, p. 6621-6629, 2004.

IEA – International Energy Agency. **Key world energy statistics**. Paris,

2008. 78 p. Disponível em: <
http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/key_stats_2008.pdf>. Acesso
 em: mar. 2009.

IBP - Instituto Brasileiro do Petróleo. **GNV**: estatísticas GNV, raio X do setor. Rio de Janeiro, 2007.

IBP - Instituto Brasileiro do Petróleo. **Radiografia do setor**: mercado de GNV – posição atual e previsões estatísticas. Rio de Janeiro, 2008. 10 p. Estatísticas do Setor: estatística GNV – raio X do setor. Disponível em: <
<http://www.ibp.org.br/main.asp?ViewID=%7B36A99E3D%2D2959%2D4222%2D9795%2DC372197E4525%7D¶ms=itemID=%7BF4CF428F%2D4BDC%2D4D49%2DABB9%2D73DE65DC8B47%7D;&UIPartUID=%7BD90F22DB%2D05D4%2D4644%2DA8F2%2DFAD4803C8898%7D>>. Acesso em: mar. 2009.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC Second Assessment Report: Climate Change, 1995.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories**: mobile combustion - road transportation. Geneva, 1997.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate change 2001**: the scientific basis. Geneva, 2001a.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2001: Synthesis Report. Working Group I. **Technical summary**. Geneva, 2001b.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories**: mobile combustion - road transportation. Geneva, 2006.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate change 2007**: Impact, adaptation and vulnerability. Geneva, 2007a.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate change 2007**: synthesis report - summary for policymakers. Geneva, 2007b.

JACOB, D.J. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton: Princeton University Press, January, 1999. Disponível em <http://www-as.harvard.edu/people/faculty/djj/book/>. Acesso em abr. 2009.

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

KEELING, R. F. et al. Atmospheric CO₂ concentrations derived from in situ air samples collected at Mauna Loa Observatory, Hawaii, 2009. Disponível em <<http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2/maunaloa.co2>>. Acesso em jun. 2009.

LINKE, Renato R. A. Gás natural veicular: mitos e realidades ambientais. São Paulo: CETESB, 2006. Documento acessível na intranet. Disponível em: <http://cetesbnet/ponto/2006/07_03_linke.asp>. Acesso em: set. 2007.

LIPMAN, Timothy E.; DELUCCHI, Mark A. Emissions of nitrous oxide and methane from conventional and alternative fuel motor vehicles. **Climate Change**, Netherlands, n. 53, p. 477-516, 2002.

LOPES, Paulo Afonso. **Probabilidades e estatística**. Rio de Janeiro: Reichmann e Affonso Ed., 2001.

MARQUES, Fabrício. Balanço sustentável. **Revista Pesquisa FAPESP**: Edição 159, São Paulo, maio 2009.
Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3848&bd=1&pg=1&lg=>>>. Acesso em: jun. 2009.

MATTOS, Laura Bedeschi Rego de. **A importância do setor de transportes na emissão de gases de efeito estufa**: o caso do município do Rio de Janeiro. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MELO, Tadeu Cordeiro de; BARBOSA, Carlos Henrique da Costa. **Metodologias para ensaios de emissão e consumo de combustível para veículos leves híbridos**.

MELO, Tadeu Cordeiro de et al. **Veículos a GNV**: desafios para atendimento ao PROCONVE. São Paulo: Sociedade de Engenheiros da Mobilidade, 2006. (SAE Technical Paper 2006-01-2823).

MELO, Tadeu C. Cordeiro de. **Incerteza de medição em ensaios de emissões veiculares**: proposta de metodologia de cálculo. Rio de Janeiro: Petrobras/Cenpes, 2006b. Apresentado no Fórum de Discussão dos Resultados do Ensaio de Proficiência em Emissões Veiculares, Xerém, RJ, 2006b.
Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/TadeuMelo2.pdf>>. Acesso em: mar. 2009.

MOTALLEBI, Nehzat et al. Climate change impact on California on-road mobile source emissions. *Climatic Change*, v. 87, Supplement 1, p. 293-308,

march, 2008.

NESCCAF- Northeast States Center for a Clean Air Future. **Reducing greenhouse gas emissions from light duty motor vehicles**, 2004. Appendix E.

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

NOBRE, Paulo. Aquecimento global, oceanos e sociedade. **Interfacehs**: Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente, São Paulo, v. 3, n. 1, jan./abr. 2008. Disponível em: <http://www.interfacehs.sp.senac.br/BR/artigos.asp?ed=6&cod_artigo=132>. Acesso em: mar. 2009.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. **Atmospheric carbon dioxide – Mauna Loa**. U.S. Department of Commerce. Earth System Research Laboratory. Global Monitoring Division, 2009. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/co2_data_mlo.html>. Acesso em: jul. 2009.

PEMC – Política Estadual de Mudanças Climáticas: projeto de lei nº [...], de [...] de [...] de 2008. Dispõe sobre a política estadual de mudanças climáticas. São Paulo, 2008. 25 p. Minuta. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/PEMCminuta.pdf>>. Acesso em: mar. 2009.

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

PERMA PURE LLC. **PD™ series gas dryer**: user manual. Toms River, NJ, c2009. Disponível em: <<http://www.permapure.com/Products/pd/PD.htm>>. Acesso em: mar. 2009.

RIBEIRO, Helena; ASSUNÇÃO, João Vicente. Transport air pollution in São Paulo, Brazil: advances in control programs in the last 15 years. In: BASBAS, S. **Advances in city transport**: case studies. Ashurt Lodge: WIT Press, 2005.

RIBEIRO, Suzana Kahn. Risco ou solução? Engenharia Automotiva e Aeroespacial. **Ponto de vista**, ano 8, n. 34, ago. 2008.

RIGHELATO, Renton; SPRACKLEN, Dominick V. Carbon mitigation by biofuels or by saving and restoring forests? **Science**, v. 317, p. 902, 17 aug. 2007. Policy Forum.

SÃO PAULO (Cidade). SVMA – Secretaria Municipal do Verde e do Meio

Ambiente de São Paulo. **Inventário de emissões de gases de efeito estufa no município de São Paulo: síntese.** São Paulo, 2005.

SEARCHINGER, Timothy et al. Use of U.S. croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. **Science**, v. 319, p. 1238-1240, 29 feb. 2008.

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

SILVA, M.F. **Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde.** 2007. 154f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

THERMO SCIENTIFIC. The use of FT-IR to analyze NOx gases in automobile exhaust. Application note 50649. Thermo Fisher Scientific. 2007. Disponível em: <http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_7219.pdf>. Acesso em jun.2009.

UNEP. United Nations Environment Program. **The present carbon cycle.**, 2000. Disponível em: <<http://www.grida.no/publications/vg/climate/page/3066.aspx>>. Acesso em: jul. 2009.

UNICA – União da Indústria da Cana de Açúcar. Dados e cotações – Estatísticas. Produção de etanol no Brasil. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://unica.com.br/downloads/estatisticas/producaoetanol.xls>. Acesso em jun. 2009.

WHO – World Health Organization. **Climate change and human health.** Geneva, 2003.

APÊNDICE I

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

I. 1 – OBJETIVO

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

Os poluentes passíveis de serem medidos são: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), e óxido nitroso (N₂O). Outros poluentes podem ser passíveis de medição, desde que se obtenham padrões e se determine a resposta do equipamento.

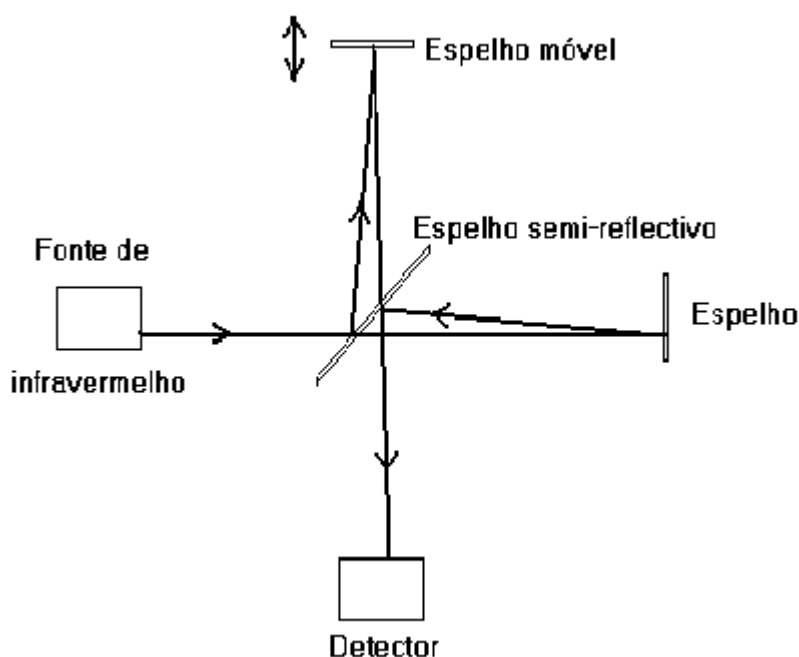
I. 2 – DEFINIÇÕES

I. 2.1 – Delineamentos:

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

Um interferômetro utiliza um espelho semi-reflectivo ("beamsplitter") para dividir o feixe de infravermelho em dois. Um feixe reflete em um espelho plano fixo, enquanto o outro reflete em um espelho móvel que se movimenta uma pequena distância (alguns milímetros) no mesmo sentido do feixe (Figura 36).

Figura 36 - Esquema de um interferômetro



Os dois feixes são então recombinados quando retornam ao espelho semi-reflectivo. O sinal recombinado resulta da "interferência" de um sobre o outro. Esse sinal resultante é chamado de interferograma e tem todas as frequências do infravermelho codificadas. Quando o sinal do interferograma é transmitido através da amostra a analisar, frequências específicas de energia são absorvidas pela amostra devido à vibração própria de cada grupo de moléculas. O sinal de infravermelho após a interação com a

amostra é característico e único para aquela amostra. Finalmente o feixe atinge o detector onde é medido. O interferograma detectado ainda não pode ser diretamente interpretado. Ele é então decodificado por um método matemático chamado Transformada de Fourier. Após esse cálculo, o computador apresenta um espectro da absorbância (ou transmitância) pelo número de onda. Sempre que se mede uma amostra, deve-se obter também um espectro sem a amostra. Ele é chamado de espectro de fundo (branco ou "background spectrum"), e é induzido pelo próprio equipamento e pelo ambiente. Para eliminar essas contribuições, o espectro da amostra é normalizado contra o espectro de fundo. O espectro de transmitância final é obtido por:

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

%T é a transmitância

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

I₀ é a intensidade medida sem a amostra (do espectro de fundo)

A absorbância é calculada através da transmitância pela seguinte equação:

$$A = -\log T, \text{ onde}$$

A é a absorbância

T é a transmitância

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

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

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

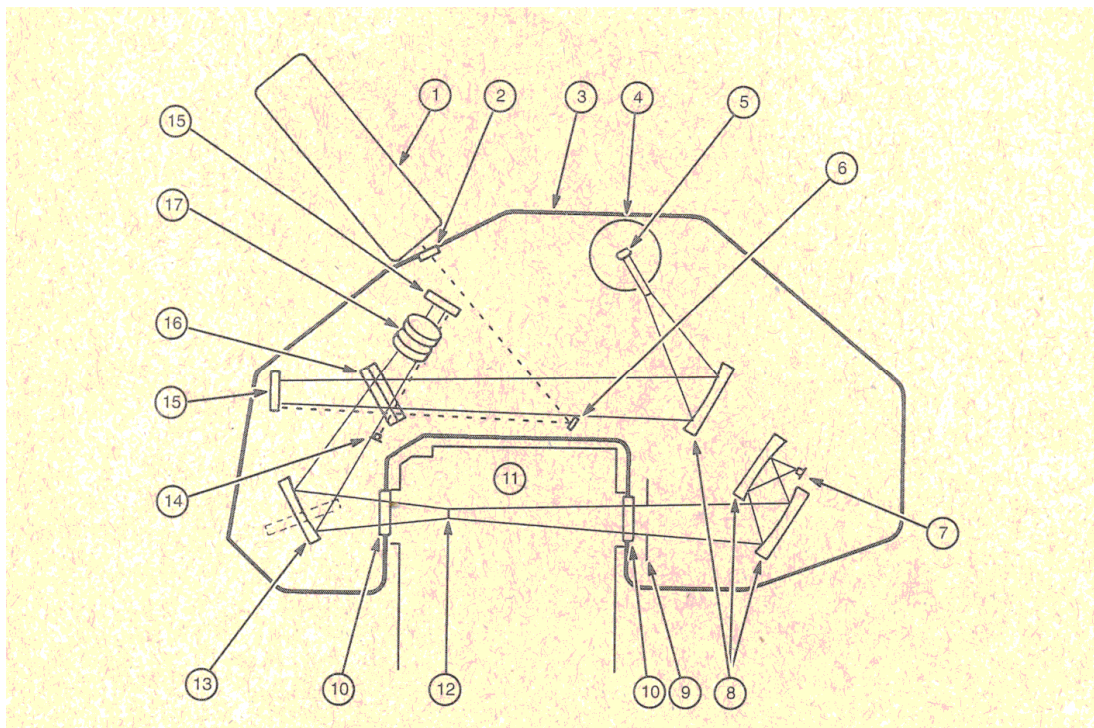
c é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

l é o comprimento do caminho amostral (m)

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

O equipamento utilizado nas medições é um FTIR modelo Paragon 1000 fabricado pela Perkin Elmer, com uma resolução de $1,0 \text{ cm}^{-1}$, equipado com um detector de tantalato de lítio (LiTaO_3) e operando em uma faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1} (vide Figuras 37 e 38). Nas medições é utilizada uma cela de gás com caminho óptico de 19 metros, na qual a amostra gasosa é acondicionada.

Figura 37 - Caminho óptico do FTIR Paragon 1000



Legenda:

- 1- fonte de laser
 - 2- janela de vidro
 - 3- encapsulamento
 - 4- proteção
 - 5- fonte de infravermelho
 - 6- espelho ajustável do laser
 - 7- detector de infravermelho
 - 8- espelhos côncavos fixos
 - 9- barreira óptica
 - 10- janela de KBr
 - 11- compartimento da amostra
 - 12- foco do raio de infravermelho
 - 13- espelho côncavo ajustável
 - 14- detector do laser
 - 15- espelho plano do interferômetro
 - 16- espelho semi-reflectivo
 - 17- espelhos móveis do interferômetro
- Fonte: Perkin Elmer (1995)

Figura 38 - Aspecto do FTIR Paragon 1000



As medições (obtenções dos espectros) são realizadas imediatamente após o término do ensaio conforme norma ABNT NBR 6601. As amostras gasosas contidas nos balões são enviadas através de sucção por bomba para o interior da cela de gás do FTIR. Após a obtenção dos espectros, a determinação da concentração de cada gás é feita através da utilização do aplicativo "Spectrum 2.0" da Perkin Elmer, conforme procedimento desenvolvido pelo Laboratório de Veículos, baseado em CARB (2004b).

Preferencialmente, na quantificação devem ser utilizadas as regiões do espectro onde há menor interferência de CO₂ e água, quais sejam, 760 a

1300, 2000 a 2230 e 2390 a 3000 cm^{-1} (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1998).

I.3 – PROCEDIMENTOS

I.3.1 – Cuidados relativos à segurança e manutenção

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

I.3.2 Resumo do método

I.3.2.1 Os gases de escapamento coletados durante o ensaio efetuado

conforme NBR 6601, são acondicionados em balões de “Tedlar” (um para cada fase do ensaio e para o ar ambiente)

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

I.3.2.3 O espectro de absorvância da amostra é composto das absorvâncias de todos os componentes, especialmente CO₂ e água. Para cada substância que se deseja medir, a absorção em determinada posição (número de onda) é comparada com um espectro medido em um gás com concentração conhecida da mesma substância (espectro de referência), e a concentração do analito é calculada usando uma curva de resposta, obtida pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear)

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

I.3.3 Interferências e limitações

I.3.3.1 Qualquer substância a ser medida é suscetível de interferência de outras substâncias que tenham picos de absorção na mesma região de

quantificação. Os principais interferentes são o CO₂ e água que são os maiores produtos de combustão e tem bandas de absorção por todo o espectro.

I.3.3.2 Para se medir o impacto das interferências do CO₂ na medição de cada poluente utiliza-se o divisor de gases, e mede-se a concentração do poluente que se quer quantificar, usando como diluente não o gás inerte comumente utilizado (nitrogênio ou ar sintético), mas sim o gás CO₂. A seguir compara-se com as medições feitas daquele poluente na calibração e determina-se a variação, devido à influência do CO₂. Se necessário, cria-se um fator ou curva que será adicionada à curva de calibração para compensar a interferência.

I.3.4 Instrumentação

O equipamento FTIR utilizado é um Perkin Elmer Paragon 1000 equipado com um interferômetro de Michelson e janelas de KBr. A célula de gás utilizada é o modelo Brethair-19 da CIC Photonics com caminho óptico de 19 metros, corpo de alumínio, janelas de KBr e volume de 11 litros.

Os espectros obtidos no equipamento são tratados através do aplicativo Spectrum (IR Spectroscopy Software) da Perkin Elmer.

I.3.5 Reagentes e Materiais

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

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

I.3.6 Análise

I.3.6.1 Antes de iniciar a leitura verificar se a tela apresenta na parte inferior direita a palavra "BACKGR". Se sim, o equipamento necessita de um novo background. Conectar o cilindro de nitrogênio na entrada da célula de gás do FTIR e fazer fluir o gás.

I.3.6.2 Monitorar teclando: SHIFT, SCAN, SCAN

I.3.6.3 Observar o espectro se formando. Quando o mesmo se aproximar de uma reta horizontal, desligar o fluxo de nitrogênio, e teclar STOP

I.3.6.4 Estabelecer a leitura de fundo (background) teclando: BACKGROUND, SCAN, nº de vezes (4).

I.3.6.5 Abrir a válvula da linha de amostragem do FTIR, e conectar o tubo do "rack" dos sacos de amostra. Abrir a válvula do saco número 1.

I.3.6.6 Ligar a bomba de vácuo

I.3.6.7 Monitorar teclando: SHIFT, SCAN, SCAN

I.3.6.8 Aguardar até que o espectro na tela se estabiliza. Isso leva cerca de 3 minutos, que é o tempo que a bomba de vácuo leva para preencher toda a linha entre os balões de amostragem e o FTIR e a célula de gás

I.3.6.9 Desligar a bomba de vácuo

I.3.6.10 Fazer a leitura teclando: SCAN, nº de vezes (4)

I.3.6.11 Gravar o espectro teclando: COPY, X, DISK, nome do arquivo, ENTER, EXECUTE

O nome do arquivo deve ser:

XXXX-AAFX, onde:

XXXX-AA é o número do ensaio no sistema Gênesis

FX é a fase do ensaio (F1, F2, F3 e B para o "branco")

I.3.6.12 Repetir os passos 3.6.5 a 3.6.11 para as fases 2 e 3 (sacos de amostra 2 e 3) e para o branco (ar ambiente)

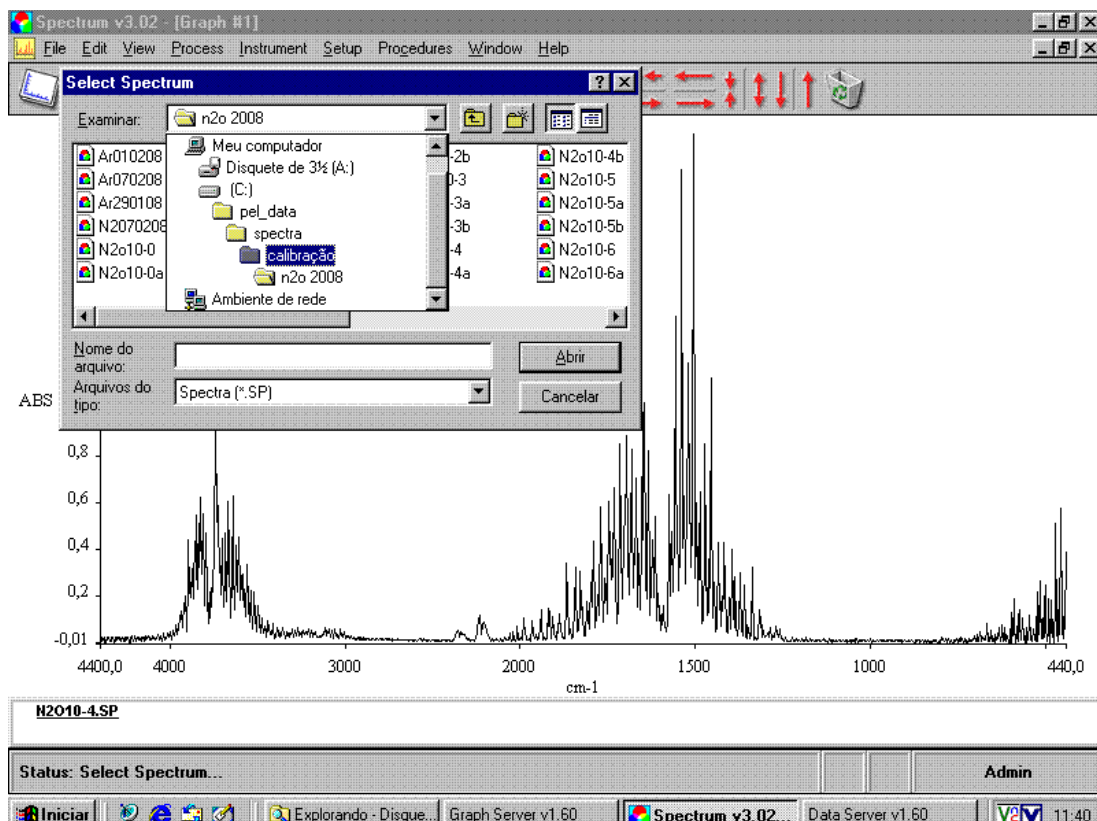
I.3.7 Determinação da concentração

I.3.7.1 Retirar o disquete com os arquivos do "slot" do FTIR e inserí-lo no computador da sala do FTIR

I.3.7.2 Clicar duas vezes no ícone do programa "Spectrum" na área de trabalho e clicar OK na caixa de pedido de senha de acesso

I.3.7.3 Escolher o menu "file" e abrir o arquivo correspondente a fase 1 do ensaio (Figura 39).

Figura 39 - Tela inicial do programa "Spectrum" para a quantificação dos poluentes.



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

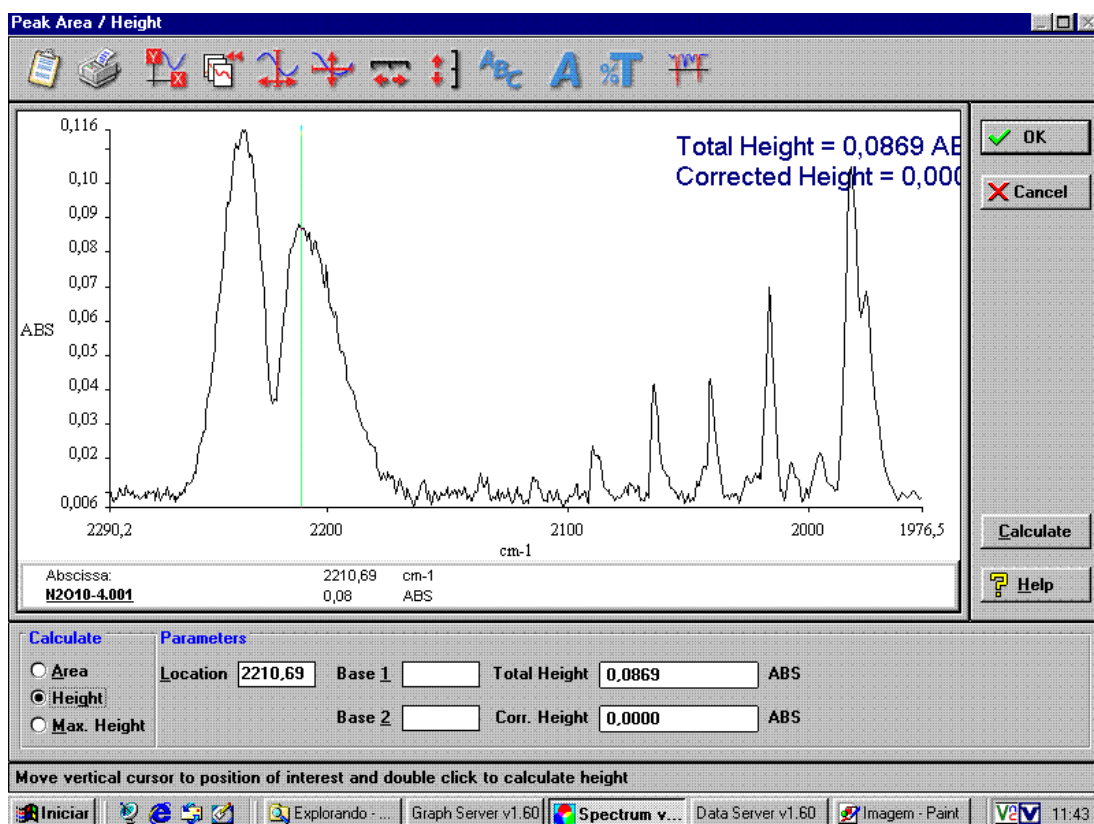
A posição (números de onda) de cada poluente é a seguinte:

Poluente	Nº de onda (cm-1)	
	“pico”	“vale”
CO ₂	740,7	742,7
CH ₄	3014,4	3020,0
N ₂ O	2212,5	2222,5

I.3.7.5 Clicar e arrastar para selecionar uma pequena área em torno da posição do poluente desejado e a seguir selecionar "process" e "height".

I.3.7.6 Na tela que se abrir clicar a arrastar a linha vertical indicativa do número de onda até o número desejada para medir o poluente desejado. No canto inferior esquerdo da tela clicar em "area" e a seguir em "height". Ler a altura do "pico" no campo "total height". Ler também o valor do "vale" correspondente ao poluente que se está medindo. Esse valor mínimo deverá ser subtraído do valor da altura do pico (Figura 40).

Figura 40 - Tela para determinação da altura dos picos



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

I.3.7.7 Transferir o dado para a planilha "FTIR-dados lidos" do sistema Genesis, no computador da sala de controle.

I.3.7.8 Repetir os passos de 3.7.3 a 3.7.7 para as fases 2 e 3 e para o branco, para cada um dos poluentes que se deseja medir.

I.3.7.9 Transferir os arquivos do disquete para o diretório "EnsaioXXXX", onde XXXX é o ano em que foram realizados os ensaios.

I.3.7.10 Ao final das medições do dia, preencher a célula de gás com nitrogênio e fechar as válvulas. Girar os botões de brilho e contraste da tela do FTIR, para deixar a tela apagada. Pressionar a tecla CANCEL, para que se eventualmente o equipamento esteja efetuando scans de monitoramento, não fique funcionando e se desgastando inutilmente.

I.4 Cálculos

Ao transferir os dados obtidos para a planilha "FTIR-dados lidos", o sistema Genesis calcula automaticamente os valores de concentração dos poluentes e reporta os resultados finais na planilha "FTIR-resultados". A planilha traz também os resultados dos poluentes convencionais medidos

conforme norma NBR-6601, para efeito de comparação.

I.5 Calibração

I.5.1 Para cada poluente são preparadas misturas do gás de calibração e nitrogênio ou ar sintético, utilizando o equipamento divisor de gases nas concentrações 0, 10, 25, 40, 50, 60, 70, 85 e 100%. As misturas são analisadas conforme item 3.7. Cada altura de pico é medida no mínimo duas vezes.

I.5.2 Uma curva de calibração é montada relacionando a altura do pico e a concentração. Essa curva será utilizada nos cálculos para determinação das concentrações. A curva é determinada através do método dos mínimos quadrados, pela planilha AJCURVA5.XLS do computador da sala de controle. Os dados são inseridos na planilha "FTIR-cálculos" do sistema Genesis.

APÊNDICE II

Cálculo da Incerteza de medição do ensaio Norma ABNT NBR 6601
(Conforme MELO (2006b))

Incerteza tipo A:

Realizar um mínimo de 4 ensaios com o mesmo veículo, condutor e combustível.

Calcular a incerteza do tipo A para cada poluente pela fórmula:

$$ITA = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ onde:}$$

s = desvio padrão

n = número de ensaios

Incerteza tipo B:

IRSA: incerteza da resolução do analisador. É igual à resolução dividido por raiz quadrada de 3.

IDG: incerteza do divisor de gases. é a raiz quadrada do somatório do quadrados dos valores nas 8 faixas, dividido por k=2; obtidos do certificado de calibração do divisor de gases.

IGP: incerteza do gás padrão.

IRL: incerteza da regressão linear

IRA: incerteza da repetitividade das medições

A incerteza total da análise do gás é dada por:

$$ICTA = \sqrt{IGP^2 + IRL^2 + IRA^2 + IRSA^2 + IDG^2}$$

Incerteza da calibração do dinamômetro:

A força exercida no veículo pelo dinamômetro de chassis não aparece de forma direta no cálculo de emissões. A contribuição do dinamômetro devido a variações de leitura e incertezas na simulação de forças, é computada no cálculo da incerteza na repetição do ensaio.

Incerteza do volume da vazão:

$$IQ_{avc} = Q_{avc} \cdot \sqrt{(IC1/C1)^2 + (IP/P)^2 + (IT/2T)^2}$$

Onde:

IC1 = incerteza do coeficiente C1, obtido quando da calibração do AVC. desvio padrão dividido pela raiz quadrada do número de leituras.

IT = incerteza da medição da temperatura. Obtida do certificado de calibração do termômetro.

IP = incerteza de medição da pressão. Obtida do certificado de calibração do barômetro.

Incerteza de medição do volume:

$$IV = \sqrt{(t \cdot IQ_{avc})^2 + (Q_{avc} \cdot It)^2}$$

Onde:

It = incerteza da medição do tempo. Obtida do certificado de calibração do cronômetro.

Incerteza de medição da distância percorrida – ID:

Será estipulada a incerteza da distância percorrida como sendo 10m/km"

Incerteza do inverso da razão de diluição – IRD:

$$IRD = \sqrt{ICO^2 + (IHC^2 + ICO^2) \cdot 10^{-8}} / 13,4$$

Incerteza do termo Cab x (1-1/RD): IcabRD:

$$IcabRD = Cab \cdot \left(1 - \frac{1}{RD}\right) \cdot \sqrt{\left(\frac{ICab}{Cab}\right)^2 + \left(\frac{IRD}{1 - \frac{1}{RD}}\right)^2}$$

Incerteza combinada da massa – IM:

$$IM = M \cdot \sqrt{\frac{(ICat)^2 + (ICabRD)^2}{[Cat - Cab \cdot (1 - 1/RD)]^2} + \left(\frac{IVed}{Ved}\right)^2}$$

Incertezas das massas ponderadas de cada poluente:

$$a = 0,43 * \left[\frac{MTF + ME}{DTF + DE} \right] \quad b = 0,57 * \left[\frac{MTQ + ME}{DTQ + DE} \right]$$

$$Ia = a \cdot \sqrt{\frac{[IMTF^2 + IME^2]}{(MTF + ME)^2} + \frac{[IDTF^2 + IDE^2]}{(DTF + DE)^2}}$$

$$Ib = b \cdot \sqrt{\frac{[IMTQ^2 + IME^2]}{(MTQ + ME)^2} + \frac{[IDTQ^2 + IDE^2]}{(DTQ + DE)^2}}$$

$$IM_{total} = \sqrt{Ia^2 + Ib^2}$$

Incerteza final combinada – ICF:

$$ICF = \sqrt{IM_{total}^2 + ITA^2}$$

Para determinar a incerteza dos hidrocarbonetos não metano (NMHC) que é a diferença entre HC e CH₄ (NMHC = HC - CH₄), combinaremos o ICF do HC e do CH₄ pela fórmula a seguir:

$$NMHC = \sqrt{I_{HC}^2 + I_{CH4}^2}$$

Incerteza expandida – IE:

IE = k . ICF, onde k=2 para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Cálculo da incerteza do ensaio Norma ABNTNBR 11481

$$M_{HC} = K \times (V_s - 1,42) \times 10^4 \left(\frac{C_{HC} \times PB}{t + 273,15} \right)$$

onde :

V_s é volume da câmara selada em m³ ;

C_{HC} é a concentração de HC em micromol/mol (ppm);

PB é a pressão barométrica em kPa;

t é a temperatura em °C.

A massa é calculada no início e no fim de cada fase e a massa total da fase é a diferença entre ambas.

A incerteza combinada para a massa inicial e final é calculada por :

$$I_M = M * \sqrt{\left(\frac{I_{C_{HC}}}{C_{HC}}\right)^2 + \left(\frac{I_{PB}}{PB}\right)^2 + \left(\frac{I_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{I_{V_s}}{V_s}\right)^2}$$

sendo M a massa calculada no início e no final de cada fase e V_s o volume da SHED.

A incerteza do cálculo da massa na fase é calculada pela combinação das incertezas inicial e final :

$$I_{M_p} = \sqrt{(I_{M_f})^2 + (I_{M_i})^2}$$

Onde:

$$I_{M_p}$$

é a incerteza combinada da massa na fase, em gramas;

$$I_{M_f}$$

é a incerteza combinada da massa calculada ao final da fase, em gramas e

$$I_{M_i}$$

é a incerteza combinada da massa calculada no início da fase, em gramas.

Como a massa total do ensaio é a soma das massas determinadas na fase 1 e fase 2, teremos que a incerteza total combinada do cálculo da massa no ensaio é a combinação das incertezas calculadas nas duas fases :

$$I_{M_T} = \sqrt{I_{M_1} + I_{M_2}}$$

A incerteza do tipo A (repetitividade) é dada por:

$$I_A = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

A incerteza total expandida do ensaio é dada por :

$$I_{ex} = K \times \sqrt{I_A^2 + I_{M_T}^2}$$

onde K é assumido igual a 2 para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Incertezas individuais:

Incerteza da Concentração:

$$I_{c_{hc}} = \sqrt{IGP^2 + IRSA^2}$$

IGP = incerteza do gás padrão: incerteza do certificado do gás dividido por K
IRSA = resolução/raiz de 3

Incerteza da Pressão Barométrica:

incerteza do certificado dividido pelo k informado.

Incerteza da Temperatura:

incerteza do certificado de calibração do sensor, dividido pelo k informado.

Incerteza do Volume: (lvn)

A avaliação da incerteza do volume é feita indiretamente, através da injeção de uma massa conhecida de propano, conforme procedimento previsto na própria Norma . A incerteza da massa injetada (mhc) será considerada como a média das últimas 10 medições efetuadas: 1,2%.

$$I_{Vn} = V \cdot \sqrt{\left(\frac{I_{Chc}}{Chc}\right)^2 + \left(\frac{I_{Pb}}{Pb}\right)^2 + \left(\frac{I_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{I_{mhc}}{mhc}\right)^2}$$

As demais incertezas: lchc; lpb; lt, são as mesmas determinadas anteriormente, para o cálculo da incerteza total do ensaio.

APÊNDICE III

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de emissão de escapamento

Seqüência	odômetro (km)	ano/modelo	Tecnologia	Desloc. Vol. (cm ³)	Combustível	CO	CO ₂	N ₂ O	HC	CH ₄ CG	NOx	CH ₄ cutter	NMHC	CH ₄ FTIR	CO ₂ FTIR	N ₂ O FTIR	AUTONOMIA
1	45430	2006	C	1000	Gasool 22	0,805	149,0	0,039	0,250	0,099	0,211	0,124	0,126	n.d	n.d	n.d	14,40
2	27391	2008	F/C	2400	AEHC	2,193	279,0	0,061	0,153	0,034	0,302	0,048	0,105	n.d	n.d	n.d	7,69
3	46478	2006	F/C	1000	AEHC	1,243	144,7	0,081	0,247	0,097	0,127	0,100	0,148	n.d	n.d	n.d	9,24
4	70015	2005	F/S	1600	AEHC	6,808	192,6	0,201	0,959	0,071	2,042	0,087	0,884	n.d	n.d	n.d	6,60
4a	70067	2005	F/S	1600	AEHC	6,876	191,4	0,069	0,828	0,072	2,018	0,091	0,750	n.d	n.d	n.d	6,65
5	70133	2005	F/S	1600	Gasolina	7,312	196,1	0,098	0,922	0,037	2,792	0,049	0,880	n.d	n.d	n.d	11,23
5a	70185	2005	F/S	1600	Gasolina	7,394	202,7	0,082	0,969	0,040	2,820	0,046	0,929	n.d	n.d	n.d	10,00
6	12595	2008	F/C	1800	AEHC	0,789	188,8	0,036	0,233	0,030	0,083	0,025	0,211	n.d	n.d	n.d	7,14
7	63276	2006	F/C	1000	AEHC	0,980	161,1	0,083	0,577	0,091	0,155	0,113	0,479	0,284	165,2	0,020	9,16
7a	63294	2006	F/C	1000	AEHC	0,801	159,9	0,202	n.d	0,084	0,164	0,101	0,007	0,201	156,9	0,019	9,34
8	63320	2006	F/C	1000	Gasool 22	0,439	160,6	0,061	0,073	0,032	0,082	0,040	0,038	0,023	145,4	0,025	13,46
8a	63338	2006	F/C	1000	Gasool 22	1,411	164,9	0,043	0,231	0,043	0,052	0,051	0,187	0,035	152,2	0,041	12,95
9	13429	2008	F/C	2000	AEHC	0,621	204,7	0,030	0,155	0,028	0,009	0,035	0,126	0,037	197,4	0,010	6,61
10	34792	2006	F/C	1000	AEHC	0,753	154,5	0,079	0,190	0,067	0,177	0,084	0,118	n.d	n.d	n.d	8,72
11	14182	2006	C	1600	AEHC	0,766	192,6	0,052	0,077	0,040	0,029	0,049	0,035	0,048	196,3	0,014	7,11
11a	14200	2006	C	1600	AEHC	0,328	194,1	0,064	0,061	0,027	0,028	0,037	0,030	0,029	197,9	0,051	7,08
11b	14218	2006	C	1600	AEHC	0,317	192,8	0,040	0,068	0,030	0,034	0,039	0,035	n.d	n.d	n.d	7,13
12	70698	2003	C	1800	Gasool 22	1,524	217,5	0,059	0,156	0,041	0,225	0,052	0,111	0,047	218,4	0,048	9,86
13	14168	2008	F/C	2000	AEHC	0,559	198,2	0,034	0,141	0,025	0,015	0,032	0,119	n.d	n.d	n.d	6,83
13a	14186	2008	F/C	2000	AEHC	0,025	198,0	0,071	0,157	0,022	0,020	0,026	0,138	n.d	n.d	n.d	6,87
13b	14204	2008	F/C	2000	AEHC	0,524	199,1	0,056	0,151	0,026	0,030	0,034	0,128	0,021	204,8	0,007	6,80
13c	14222	2008	F/C	2000	AEHC	0,355	197,9	0,043	0,112	0,025	0,020	0,023	0,097	n.d	n.d	n.d	6,86
14	233004	1998	C	1000	Gasool 22	4,234	177,0	0,108	0,343	0,054	0,435	0,076	0,297	0,043	168,0	0,143	11,77
15	34508	2007	C/kit GNV	1400	GNV	0,762	154,9	0,122	0,239	0,199	0,261	0,275	0,067	0,510	147,9	0,013	13,17
16	30013	2008	C/kit GNV	1400	GNV	3,354	152,3	0,219	0,575	0,393	0,542	0,565	0,235	0,814	152,9	0,041	12,98
17	162123	1997	C	1500	Gasool 22	3,671	206,0	0,056	0,194	0,054	0,265	0,062	0,147	0,052	205,1	0,058	10,24
18	156789	1998	C	1000	Gasool 22	3,299	171,3	0,075	0,247	0,041	0,245	0,046	0,212	0,038	167,0	0,079	12,26
19	112536	1995	S/kit GNV	2200	GNV	3,722	205,4	1,011	2,639	1,178	1,504	2,030	0,882	2,596	194,6	0,045	9,44
20	112553	1995	S/kit GNV	2200	Gasool 22	n.d.	158,6	1,049	5,621	0,970	0,164	0,989	4,782	2,011	150,7	0,838	5,44
21	26252	1997	C	1600	Gasool 22	2,257	205,1	0,060	0,220	0,029	0,403	0,033	0,195	0,028	202,0	0,055	10,33
22	15805	2008	F/C	2000	AEHC	0,486	211,4	0,042	0,118	0,023	0,021	0,029	0,098	0,021	223,5	0,009	6,41
22a	15823	2008	F/C	2000	AEHC	0,391	209,0	0,017	0,124	0,021	0,027	0,029	0,105	n.d	n.d	n.d	6,49
22b	15841	2008	F/C	2000	AEHC	0,393	206,6	0,018	0,115	0,022	0,027	0,029	0,096	n.d	n.d	n.d	6,57
23	66531	2005	C	2400	Gasool 22	3,673	294,3	0,178	0,377	0,051	1,516	0,070	0,332	0,040	247,5	0,214	7,22
24	66549	2006	F/C	1400	AEHC	0,787	198,9	0,106	0,218	0,058	0,135	0,079	0,168	0,085	196,8	0,012	6,78

Nota: Valores expressos em g/km, exceto para autonomia.

Valores de autonomia expressos em km/L para os veículos a AEHC e gasool 22, e em km/m³ para os veículos a GNV.

n.d: valor não determinado.

Legenda (Tecnologia) : F = veículo "flex", C = veículo com catalisador, S = veículo sem catalisador

APÊNDICE IV

Nitrous oxide emissions from light duty vehicles in Brazil

Vanderlei Borsari

CETESB – Environmental Company of the State of São Paulo – Brazil

Phone: 5511 31313696

Fax: 5511 31333402

E-mail: vanderleib@cetesbnet.sp.gov.br

URL: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

João Vicente de Assunção

USP – University of São Paulo – School of Public Health

Phone: 5511 30617739

Fax: 5511 30883756

E-mail: jianya@usp.br

URL: <http://www.fsp.usp.br>

Abstract

A sample of 21 light duty vehicles powered by Otto cycle engines were tested on a chassis dynamometer to measure the exhaust emissions of nitrous oxide (N₂O). The tests were performed at the Vehicle Emission Laboratory of CETESB (Environmental Company of the State of São Paulo) using the US-FTP-75 (Federal Test Procedure) driving cycle. The sample tested included passenger cars running on three types of fuels used in Brazil: gasohol, ethanol and CNG. The measurement of N₂O was made using two methods: Non Dispersive InfraRed (NDIR) analyzer and Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR). Measurements of regulated pollutants were also made in order to establish correlations between N₂O and others compounds. The average N₂O emission factors obtained by the NDIR method was 78 ± 41 mg.km⁻¹ for vehicles running with gasohol, 73 ± 45 mg.km⁻¹ for ethanol vehicles and 171 ± 69 mg.km⁻¹ for CNG vehicles. Seventeen results using the FTIR method were also obtained. For gasohol vehicles the results showed a good agreement between the two methods, with an average emission factor of 68 ± 41 mg.km⁻¹. The FTIR measurement results of N₂O for ethanol and CNG vehicles were much lower than those obtained by the NDIR method. The emission factors were 17 ± 10 mg.km⁻¹ and 33 ± 17 mg.km⁻¹, respectively, possibly because of the interference of water vapor (present at a higher concentration in the exhaust gases of these vehicles) on measurements by the NDIR method.

Keywords: Greenhouse gases, Vehicle emission, Nitrous oxide emissions, Dynamometer testing.

1- Introduction

The relation between the anthropogenic emissions of greenhouse gases (GHG), the increase of their concentration in the atmosphere and the resulting rise in the temperature of the planet is largely accepted by the scientific community. A large source of greenhouse gas emissions is the transportation sector. The fuel consumption for that sector, beyond the obvious CO₂ emission, the main GHG, also generates considerable quantities of other greenhouse gases, notably methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O). However, compared with CO₂, N₂O has a much lower concentration in the atmosphere and it is a greenhouse gas with much higher infrared absorption capacity and a very long residence time in the atmosphere, estimated in 120 years. This results in a more uniform concentration throughout the troposphere. Records preserved in ice samples show a pre-industrial concentration of 276 ppb for N₂O. Since then its concentration has increased by about 15% to 315 ppb in 2000 (Seinfeld and Pandis 2006). According to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC 2001), N₂O has a global warming potential (GWP) value of 296, relative to CO₂, assuming a time horizon of 100 years. Anthropogenic N₂O is now causing a climate forcing approximately 10% as large as that of CO₂ (Hansen et al. 2007). The correct estimation of nitrous oxide emissions from vehicles is currently important because of its relevance to the production of emission inventories of greenhouse gases, both by nations and by institutions. Today, many nations, including Brazil, are developing or updating their GHG emission inventories to serve as support in the development of public policies on mitigation of GHG emissions. Although there are several available papers published about measurements of N₂O emissions from vehicles, and IPCC (2006) also specifies emission factors for this gas, there is a gap with respect to the Brazilian reality. Brazil is a pioneer country in the use of ethanol produced from sugar cane as automotive fuel. Since the 1970s anhydrous ethanol has been added to gasoline. As a result, it was possible to completely eliminate the use of tetraethyl lead as an antiknock agent, action that has undeniable environmental benefits. Since the 1980s the country has also had a large fleet of cars running exclusively on ethanol. In 2003 flexible engine technology, capable of operating with any proportion of gasoline and ethanol mixture, was introduced. In practice, at the moment, mainly due to economic advantages for the user, flexible vehicles end up using only hydrated ethanol as fuel, also bringing benefits to public health. In 2007 the fleet of the country was little more than 20 million cars, and about 75% of the Otto vehicle fleet consisted of gasohol-22 powered vehicles (a mixture containing 78% gasoline and 22% anhydrous ethanol), 15% of hydrated ethanol powered vehicles and 10% of flexible fuel vehicles (FFV) (ANFAVEA 2008). There were also about 1.3 million vehicles adapted to run on CNG (IBP 2007). These figures show the importance of this study which aims to establish the emission factors of a representative sample of the Brazilian in-use light duty vehicle fleet.

2- Nitrous oxide emissions from vehicles

It has already been established that vehicle emission contains N₂O (Becker et al. 1999, 2000), whose formation significantly dependent on the type of emission control system used. It is accepted that new vehicles, equipped with three-way catalysts, emit more N₂O than older vehicles without catalytic converters (Dasch 1992; Cant et al. 1998; Becker et al. 1999; Lipman and Delucchi 2002). Possibly N₂O is formed as an

intermediate compound in the catalytic reduction of nitric oxide (NO) to molecular nitrogen. At high temperatures NO is directly reduced to N₂, but at lower temperatures (below 350 °C), N₂O is formed (Behrentz et al. 2004; Odaka 1998). The catalyst deterioration can also induce an increase in the concentration of N₂O due to reduction in the N₂O conversion efficiency in a high temperature range (Odaka 1998). To date, studies of vehicle N₂O emissions have focused on more conventional gasoline vehicles. Data on advanced technology vehicles are limited, and almost no data exist on alternative-fuel vehicles (AFVs) (Huai et al. 2003). Lipman and Delucchi (2002) listed some tests with flexible fuel vehicles (FFVs), whose results spanned the range of emissions typically measured from gasoline light duty vehicles (LDVs). They also listed a few tests with CNG vehicles that appear to emit less than the other vehicles, perhaps because their low levels of engine-out CO lead to lower levels of N₂O formation, although they cannot draw a firm conclusion. Karlsson (2004) suggests that N₂O emission could increase with mileage, but because few cars were tested, a statistically based conclusion was not drawn. Zhao et al. (2000), on tests with two gasoline engines in a stationary combustion system found evidences of a significantly increase of N₂O emission with the mileage. They also found that the rotation speed of approximately 2,000 rev. min⁻¹ gives a preferable combustion temperature for N₂O formation. At that speed the formation of N₂O and the removal efficiencies of NO_x and CO are enhanced simultaneously. Another suggested source of variability of N₂O emissions is the sulfur content of the fuels used. Huai et al. (2004) showed that higher emissions are generally observed for higher sulfur fuels. For ten vehicles tested on the FTP-75 driving cycle, N₂O emissions were almost four times higher with a 330 ppm sulfur fuel compared to a 30 ppm sulfur fuel. Otherwise, in a review of several published reports on the effect of gasoline sulfur content on N₂O emissions, Graham et al. (2009) noted that different rates of increase of N₂O emissions with the fuel sulfur could be an effect of different testing procedures and catalyst condition and formulation, and concluded that additional research is needed to provide an unambiguous evaluation.

3- Methodologies

3.1 Number and characteristics of vehicles tested

While the determination of the number of vehicles to be tested is linked to limiting factors such as availability of time and resources, the tests were performed on the largest possible number of vehicles so that they were representative of the fleet of vehicles in circulation in large urban centers of the country. The fleet of the state of São Paulo, the largest state of the nation, was chosen. As the sample of vehicles tested represents a similar proportion found in the current fleet, the sample should be about 10% of FFV vehicles, 15% of dedicated ethanol vehicles and 75% of gasohol vehicles. From that sample approximately 5% of the vehicles should be converted to CNG. The final sample actually tested varied slightly in relation to the ideal proportions due to difficulties in vehicle recruitment. Table 1 shows a summary of the characteristics of the 24 vehicles tested.

Table 1 – Characteristics of the vehicles tested

Sequence	Odometer (km)	Year/model	Technology	Displacement (cm ³)	Fuel
1	45,430	2006	TWC	1000	gasohol
2	27,391	2008	FFV/TWC	2400	ethanol
3	46,478	2006	FFV/TWC	1000	ethanol

Sequence	Odometer (km)	Year/model	Technology	Displacement (cm ³)	Fuel
4	70,015	2005	FFV/no catalyst	1600	ethanol
duplicate	70,067	2005	FFV/no catalyst	1600	ethanol
5	70,133	2005	FFV/no catalyst	1600	gasoline
duplicate	70,185	2005	FFV/no catalyst	1600	gasoline
6	12,595	2008	FFV/TWC	1800	ethanol
7	63,276	2006	FFV/TWC	1000	ethanol
duplicate	63,294	2006	FFV/TWC	1000	ethanol
8	63,320	2006	FFV/TWC	1000	gasohol
duplicate	63,338	2006	FFV/TWC	1000	gasohol
9	13,429	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
10	34,792	2006	FFV/TWC	1000	ethanol
11	14,182	2006	TWC	1600	ethanol
duplicate	14,200	2006	TWC	1600	ethanol
triplicate	14,218	2006	TWC	1600	ethanol
12	70,698	2003	TWC	1800	gasohol
13	14,168	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
duplicate	14,186	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
triplicate	14,204	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
quadruplicate	14,222	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
14	233,004	1998	TWC	1000	gasohol
15	34,508	2007	TWC	1400	CNG
16	30,013	2008	TWC	1400	CNG
17	162,123	1997	TWC	1500	gasohol
18	156,789	1998	TWC	1000	gasohol
19	112,536	1995	No catalyst	2200	CNG
20	112,553	1995	No catalyst	2200	gasohol
21	26,252	1997	TWC	1600	gasohol
22	15,805	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
duplicate	15,823	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
triplicate	15,841	2008	FFV/TWC	2000	ethanol
23	66,531	2005	TWC	2400	gasohol
24	66,549	2006	FFV/TWC	1400	ethanol

TWC = Three-way catalyst; FFV = Flexible fuel vehicle

Two of these vehicles were tested in duplicate, with two different fuels, two were tested in triplicate and one vehicle was tested in quadruplicate. This was done when there was willingness to stay with a vehicle for more than two days in the laboratory. In such cases it was possible to obtain a measure of dispersion of the test results through the value of the standard deviation of the average of tests with the same vehicle. Twenty-one vehicles were tested. Three vehicles were tested with two fuels (sequence 4 and 5 were tested with gasoline and ethanol; 23 and 24 tested with ethanol and gasohol; and 19 and 20 tested with gasohol and CNG). The vehicle of sequence 5 was tested with pure gasoline instead of gasohol. In compiling and analyzing the data, they were grouped by type of fuel, and whether they were FFV or vehicles with an engine dedicated to a single type of fuel. Of the three CNG vehicles, two were converted by the installation of a certified retrofit kit- (sequence 16 and 20), and one vehicle was equipped with original equipment from the manufacturer for the use of CNG (sequence 15).

3.2 – Test method

For the determination of emissions from exhaust gas, the vehicles were tested by the method described in standard ABNT NBR 6601 (ABNT 2005), similar to the procedure used by the EPA (Code of Federal Regulation (CFR), 40 CFR part 86), through the use of the driving cycle FTP-75 - Federal Test Procedure. This standard prescribes the method for the determination of total hydrocarbons (THC) and non-methane (NMHC), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), carbon dioxide (CO₂) and particulate matter emitted by the engine through the tailpipe of automotive light duty vehicles under simulated conditions of normal use in medium urban transit. The FTP-75 is a three phase cycle that simulates driving under cold-start conditions (phase 1), hot stabilized conditions (phase 2) and hot start conditions (phase 3), over an urban route. A twin roll hydraulic dynamometer, model Clayton ECE-50, was used which simulated the inertia and the resistance power of each vehicle tested.

3.3 – Fuels used

For the gasohol and ethanol vehicles, before pre-conditioning, the fuel tank was drained and refilled with standard fuels required by the automotive emissions control law. The CNG vehicles were tested with the gas already present in their cylinders when they were received, because, until now, there is no specification for natural gas to be used in vehicle emission tests. Tables 2 to 4 present the main features of the specification for these fuels.

Table 2 – Standard gasohol for emission and consumption tests

Characteristic	Specification
Content of anhydrous ethanol	22% vol.
Density	735.9 to 765.0 kg.m ⁻³
Motor octane number (MON)	82.0 to 85.0
Research octane number (RON)	93.0 to 98.0
Reid vapor pressure at 37.8 °C	54.0 to 64.0 kPa
Sulfur (max.)	0.04 %
Lead	Prohibited
Aromatics (max.)	40.0 % vol.
Olefins (max.)	20.0 % vol.

Note: According to the Petroleum National Agency (ANP) resolution number 6/2005

Table 3 – Standard hydrated ethanol for emission and consumption tests

Characteristic	Specification
Electrical conductivity (max.)	500 μS.m ⁻¹
Density at 20 °C	809.3 ± 1.1 kg.m ⁻³
Alcohol content	93.2 ± 0.4
pH	6.0 to 8.0
Evaporation residue (max.)	5 mg/100 mL
Sulfate ion (max.)	2 mg.kg ⁻¹
Aldehydes (max.)	60 mg.L ⁻¹
Higher alcohols (max.)	100 mg.L ⁻¹

Note: According to the Petroleum National Agency (ANP) resolution number 5/2005

Table 4 – Commercial ^a CNG for the south, southwest and center west regions of Brazil

Characteristic	Specification
Gross calorific value	9.72 to 11.67 kWh.m ⁻³
Methane (min.)	86 % vol.
Ethane (max.)	10 % vol.
Propane (max.)	3.0 % vol.
Butane and heavier (max.)	1.5 % vol.
Inert (N ₂ and CO ₂) (max.)	4.0 % vol.
Total sulfur (max.)	70.0 mg.m ^{-3b}

Note: According to the Petroleum National Agency (ANP) resolution number 104/2002.

^a There is not a specification for a standard CNG for emissions and consumption tests.

^b according to Melo (2003), no sulfur was detected on measurements of samples from two gas stations in Rio de Janeiro city.

3.4 Sample collection and analysis

The exhaust gases from the vehicles tested were diluted with ambient air of the laboratory by the use of a constant volume sampler (CVS) and collected in Tedlar bags. This is the routine procedure for the method described in ABNT standard NBR 6601 (ABNT 2005), similar to the procedure used by the EPA (Code of Federal Regulation (CFR), 40 CFR part 86). Beside the point of sampling of diluted gases on CVS, another probe was inserted and a second set of sample bags was mounted (one for each of the three phases of the driving cycle and one for the ambient air). While the original setting was used for the routine analysis of regulated pollutants, the set of extra sample bags was used for the measurement of N₂O by FTIR. The regulated pollutants were measured by a Horiba analyzer bench series 200 and the methods used were: total hydrocarbons (THC) by flame ionization detector (FID), nitrogen oxides (NO_x) by chemiluminescence, non-methane hydrocarbons (NMHC), by subtracting the methane, measured by a gas chromatograph coupled on an FID, from the THC, and carbon dioxide (CO₂) by a non dispersive infrared (NDIR) detector. CO₂ was also measured by FTIR in order to validate these measurements through the comparison of the results obtained by the two methods. For the analysis of N₂O by the NDIR method, an analyzer similar to that used in CO₂ measurements was used. The infrared radiation emitted by a source, passes through the sample and through a reference cell. Then it is modulated by a chopper and detected by a detector. If a portion of infrared radiation through the sample cell is absorbed, it results in a decrease in radiation received at the detector. This difference leads a membrane between the reference cell and the sample cell to produce an electrical signal that is amplified and sent to the meter. In the N₂O measurements the gas sample first passes through a dryer and then is directed to the analyzer. The gas dryer is a device for moisture exchange that makes the water vapor be transferred between two counter gas flows (PERMA PURE c2009). The water vapor is absorbed by the inner wall and transferred to a purge gas (nitrogen, argon or synthetic air). Ultra-pure nitrogen (99.999% purity) was used. In addition, FTIR spectroscopy, in principle, can be used for the analysis of N₂O in gas samples (Behrentz et al. 2004; Huai et al. 2004). During the tests, according to the standard ABNT NBR 6601, the gases collected in the three phases of the driving cycle were stored in Tedlar bags and analyzed by a procedure similar to that described in CARB (2004). The equipment used was a Perkin Elmer FTIR Paragon 1000, equipped with a gas cell of 19 meters of optical path and with a resolution of 1.0 cm⁻¹. The concentration of N₂O was determined by the relation between absorbance and concentration of a standard gas (Beer's Law), in a response curve obtained by dilution of the standard gas with nitrogen in various proportions using a gas divider. Figure 1 shows the curve obtained.

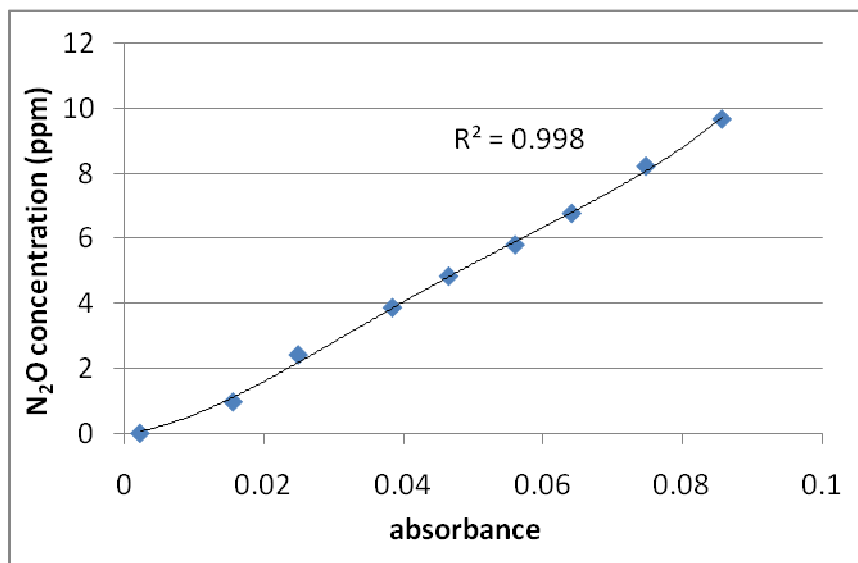


Figure 1 - FTIR calibration curve for N₂O

A gas cylinder with a concentration of 9.67 ppm of N₂O was used, certified by the manufacturer, whose laboratory is accredited by the Brazilian Institute of Metrology and Industrial Quality (INMETRO), and traceable to the National Metrology Institute (NMI). After the equipment calibration, ten measurements of the concentration of N₂O in the ambient air were made. The average value obtained was 0.314 ppm, which is consistent with the expected concentration of that compound in the atmosphere (IPCC 2007). The vehicle emission laboratory of CETESB is also accredited by INMETRO to perform emissions testing according to the ISO/IEC 17025 standard, which establishes the requirements for the metrological competence in laboratory measurements. Although measurements of N₂O are not within the scope of accreditation, the same requirements of quality and traceability were observed in these tests.

4- Results

Before any analysis, a Grubbs statistical test to detect anomalies was used to expunge the suspect data. To determine the average ratios between pollutants, the ratio between them was calculated for each test (within each block of tests by type of fuel). The anomalous values were excluded and then the arithmetic mean of the ratios was calculated. For all the measurements calculations were performed to determine the measurement uncertainty of those values. The calculations were made based on the specifications of the "Guide to expression of uncertainty in measurement", known as "ISO-GUM" (ABNT and INMETRO 1997), and on the work of Melo (2006), who adapted the guide to vehicle emission tests. Table 5 shows the data expressed in g.km⁻¹ in all tests.

Table 5 – N₂O emissions summary of results, expressed in g.km⁻¹.

Sequence	Fuel	CO ₂ NDIR	N ₂ O NDIR	NO _x	CO ₂ FTIR	N ₂ O FTIR	Autonomy (km.L ⁻¹)
1	gasohol	149.0	0.039	0.211	n.d.	n.d.	14.40
2	ethanol	279.0	0.061	0.302	n.d.	n.d.	7.69
3	ethanol	144.7	0.081	0.127	n.d.	n.d.	9.24

Sequence	Fuel	CO ₂ NDIR	N ₂ O NDIR	NO _x	CO ₂ FTIR	N ₂ O FTIR	Autonomy (km.L ⁻¹)
4	ethanol	192.6	0.201	2.042	n.d.	n.d.	6.60
4a	ethanol	191.4	0.069	2.018	n.d.	n.d.	6.65
5	gasoline	196.1	0.098	2.792	n.d.	n.d.	11.23
5a	gasoline	202.7	0.082	2.820	n.d.	n.d.	10.00
6	ethanol	188.8	0.036	0.083	n.d.	n.d.	7.14
7	ethanol	161.1	0.083	0.155	165.2	0.020	9.16
7a	ethanol	159.9	0.202	0.164	156.9	0.019	9.34
8	gasohol	160.6	0.061	0.082	145.4	0.025	13.46
8a	gasohol	164.9	0.043	0.052	152.2	0.041	12.95
9	ethanol	204.7	0.030	0.009	197.4	0.010	6.61
10	ethanol	154.5	0.079	0.177	n.d.	n.d.	8.72
11	ethanol	192.6	0.052	0.029	196.3	0.014	7.11
11a	ethanol	194.1	0.064	0.028	197.9	0.051	7.08
11b	ethanol	192.8	0.040	0.034	n.d.	n.d.	7.13
12	gasohol	217.5	0.059	0.225	218.4	0.048	9.86
13	ethanol	198.2	0.034	0.015	n.d.	n.d.	6.83
13a	ethanol	198.0	0.071	0.020	n.d.	n.d.	6.87
13b	ethanol	199.1	0.056	0.030	204.8	0.007	6.80
13c	ethanol	197.9	0.043	0.020	n.d.	n.d.	6.86
14	gasohol	177.0	0.108	0.435	168.0	0.143	11.77
15	CNG	154.9	0.122	0.261	147.9	0.013	13.17 ^a
16	CNG	152.3	0.219	0.542	152.9	0.041	12.98 ^a
17	gasohol	206.0	0.056	0.265	205.1	0.058	10.24
18	gasohol	171.3	0.075	0.245	167.0	0.079	12.26
19	CNG	205.4	1.011	1.504	194.6	0.045	9.44 ^a
20	gasohol	158.6	1.049	0.164	150.7	0.838	5.44
21	gasohol	205.1	0.060	0.403	202.0	0.055	10.33
22	ethanol	211.4	0.042	0.021	223.5	0.009	6.41
22a	ethanol	209.0	0.017	0.027	n.d.	n.d.	6.49
22b	ethanol	206.6	0.018	0.027	n.d.	n.d.	6.57
23	gasohol	294.3	0.178	1.516	247.5	0.214	7.22
24	ethanol	198.9	0.106	0.135	196.8	0.012	6.78

^a autonomy expressed in km.m-3

n.d. = not determinate

The average percentage standard deviation for the results from the replicate tests was 37.4% for the ethanol vehicles and 24.5% for the gasohol vehicles. Replicate tests were not performed for the CNG vehicles. The average uncertainty of measurement for the N₂O emissions measured by the FTIR method, calculated on a percentage basis, was 80.1% for the results of the ethanol vehicles, 19.1% for the results of the gasohol vehicles and 45.3% for the results of the CNG vehicles.

4.1 - Comparison between the methods of measurement of CO₂

Measurements made by the two methods, NDIR and FTIR, for the three fuels showed a good correlation. The correlation coefficients r^2 observed were: 0.93 for ethanol vehicles, 0.94 for gasohol vehicles, and 0.96 for CNG vehicles.

The average ratio between the FTIR and NDIR methods was 1.01 for ethanol vehicles, 0.95 for gasohol vehicles and 0.97 for CNG vehicles.

Despite the good correlation in the final results of the measurements, there was greater dispersion in the CO₂ measured in the three phases of each test using FTIR. In the FTIR calibration, the adjustment of the CO₂ response curve showed a variation greater than that achieved by the NDIR method. This behavior caused an increase in the value of the uncertainty of measurement of CO₂ measured by the FTIR method that was three times the uncertainty estimated by the NDIR method. Combined with the fact that the measurement of CO₂ by the NDIR method is the measurement standard, commonly used in vehicle emission laboratories, it led us to use the results of CO₂ obtained by the NDIR method in determining the ratios between this compound and the emission of N₂O.

4.2 – Comparison between the methods of measurement of N₂O

Measurements of N₂O emissions in gasohol vehicles using both NDIR and FTIR methods were statistically equivalent. Figure 2 shows the correlation between the measurements.

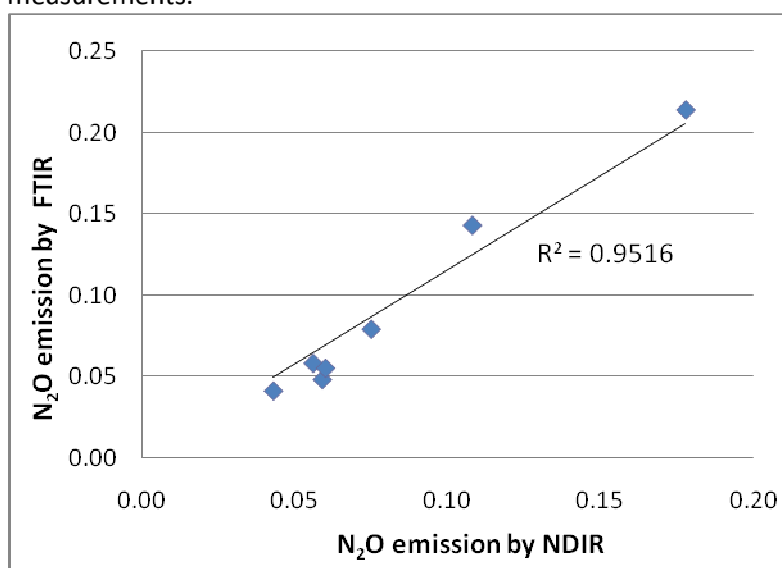


Figure 2 - Relation between measurements of N₂O by NDIR and FTIR methods in gasohol vehicles.

The ratio between measurements obtained by the FTIR and NDIR methods showed a mean value of 1.01 for eight tests. However, in six tests on ethanol vehicles NDIR measurements showed, on average, a value four times higher than that observed with the FTIR method. In three tests on CNG vehicles the difference was even greater, with the NDIR method showing results 5 to 20 times higher than those obtained by FTIR. It is known that water vapor causes interference in NDIR measurements (THERMO 2007). As the exhaust emissions from CNG and ethanol vehicles contain more water vapor than emissions from gasohol vehicles, it may be that, despite the existence of a sample dryer in the NDIR analyzer, this does not have sufficient effect on the higher levels of moisture and interference therefore occurs, leading to anomalous results. However, we cannot draw a firm conclusion. We therefore opted to use the FTIR values of N₂O in the expression of the final emission factors and to calculate the emission ratios.

4.3 - Values of N₂O emission by fuel type

The average N₂O emission factor obtained was $78 \pm 41 \text{ mg.km}^{-1}$ for vehicles running on gasohol, $73 \pm 45 \text{ mg.km}^{-1}$ for the ethanol vehicles and $171 \pm 69 \text{ mg km}^{-1}$ for the CNG vehicles, using the NDIR results. From the entire sample, 17 results using the FTIR method were also obtained. For gasohol vehicles there was good agreement between

the methods, with an average emission factor of $68 \pm 41 \text{ mg km}^{-1}$. FTIR measurements of N_2O for ethanol and CNG vehicles were much lower than the NDIR results, showing emission factors of $17 \pm 10 \text{ mg km}^{-1}$ and $33 \pm 17 \text{ mg km}^{-1}$, respectively.

Using the emission values obtained, the emission factors relating to fuel consumption (fuel-based emissions), in terms of volume and mass of fuel, were also calculated. To do that, the value of autonomy for each test calculated by the method of carbon balance, was used. These values are shown in Table 6.

Table 6 - Average fuel based emissions for N_2O measured by the FTIR method

Fuel	N_2O emissions		
	mg.km^{-1}	mg.L^{-1}	mg.kg^{-1}
Gasohol	68	770	1,026
Ethanol	17	124	154
CNG	33	376 ^a	479

a: expressed in mg.m^{-3}

5- Emission ratios

Although there are plenty of data about the regulated emission from vehicles, for greenhouse gases such data tend to be scarce. For this reason it is usual to try to establish ratios between the regulated pollutants and greenhouse gases so that the latter can be estimated from the available data of the former. An analysis was made to try to find an acceptable correlation between emissions of N_2O and NO_x and between N_2O and CO_2 .

5.1 - $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ emission ratios

For the seven values obtained from tests on ethanol vehicles equipped with catalysts, the average ratio was:

$\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x = 0.46$, with a standard deviation of 0.47.

This ratio is higher than the ratios found in the literature (for gasoline powered vehicles, since there are no data available for ethanol vehicles). One reason observed was that the absolute emission of NO_x in the ethanol vehicles was lower than that of the gasohol vehicles (about six times smaller on average), which affects the value of the ratio, because the absolute values for N_2O emission of gasohol vehicles were about four times that of the ethanol vehicles.

For the six values obtained from tests on the gasohol vehicles equipped with catalysts, the average ratio was (Figure 3):

$\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x = 0.29$, with a standard deviation of 0.12.

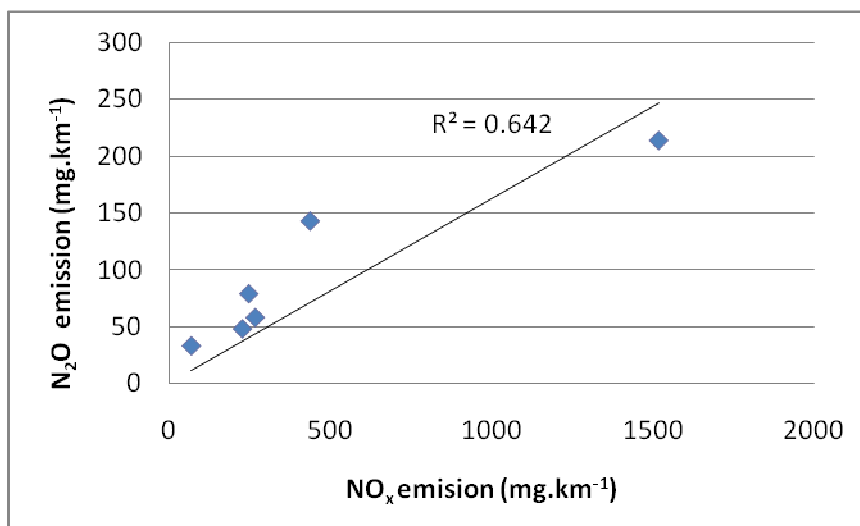


Figure 3 - N₂O/NO_x emission ratios for gasohol vehicles

For the gasohol vehicle, not equipped with a catalyst, the ratio was 5.11, because it was the vehicle that had the highest N₂O emission (838 mg.km⁻¹)

For the two CNG vehicles equipped with catalysts, the average ratio was:

$N_2O/NO_x = 0.065$, with a standard deviation of 0.018.

For the CNG vehicle not fitted with a catalytic converter, the ratio was 0.030. This vehicle was the same one that had an N₂O emission of 838 mg.km⁻¹ when tested with its original fuel, gasohol, but when tested with CNG it showed a much lower emission (45 mg.km⁻¹). As it is a 13-year-old vehicle with a mileage of more than 100,000 kilometers, the high N₂O emission when tested with gasohol may be associated with that mileage. It may also be associated with the fact that when a vehicle is converted to use CNG, sometimes the engines work with a lean air fuel ratio, which tends to increase the emission of NO_x.

It was found in the literature that N₂O emission is associated with the presence of a catalyst (Lipman and Delucchi 2002; Behrentz et al. 2004). This work, however, did not detect that association. The fact that N₂O emissions are considerably higher in vehicles without catalytic converters and remain high even with low NO_x emissions for vehicles with catalysts suggests that the catalyst may be working efficiently in the reduction of NO_x but not acting in the conversion of N₂O produced in the combustion process and not inside the catalyst. It was noted that the N₂O emission in phase two of the tests did not decrease, in relation to phase one, in the same proportion as NO_x reduction for vehicles with catalysts. Further and more specific studies are needed to better understand that behavior.

5.2 - N₂O/CO₂ emission ratios

For the six valid values, obtained from tests on ethanol vehicles, the average N₂O/CO₂ ratio was (Figure 4):

$N_2O = 9.30 \times 10^{-5} \times CO_2$, with a standard deviation of 5.30×10^{-5} .

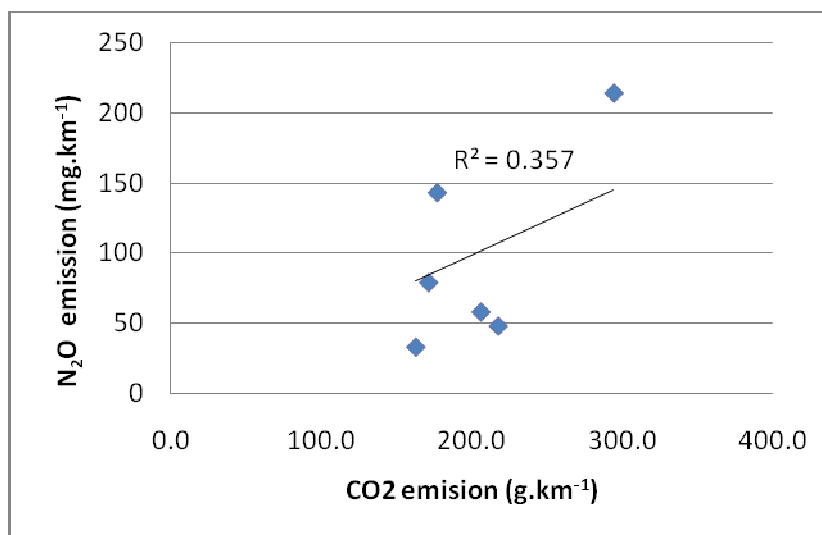


Figure 4 - Relation between N₂O and CO₂ emissions for gasohol vehicles

Assuming a value of 296 for the N₂O GWP, it can be found that the N₂O emission is equal to 2.75% of CO₂ emission, expressed in CO₂ equivalent.

For the six valid values (excluding an anomalous value) obtained for gasohol vehicles, the average N₂O/CO₂ ratio was:

$$\text{N}_2\text{O} = 4.50 \times 10^{-4} \times \text{CO}_2, \text{ with a standard deviation of } 2.63 \times 10^{-4}.$$

This means that the N₂O emission is equal to 13.33% of CO₂ emissions, expressed in CO₂ equivalent.

For the two values, obtained for the CNG vehicles equipped with catalysts, the average N₂O/CO₂ ratio was:

$$\text{N}_2\text{O} = 1.77 \times 10^{-4} \times \text{CO}_2, \text{ with a standard deviation of } 1.31 \times 10^{-4}.$$

This means that the N₂O emission is equal to 5.23% of CO₂ emissions expressed in CO₂ equivalent. It should also be noted that in this case the number of vehicles tested was small, and more significant conclusions depend on experiments with a larger sample.

6- Comparison with recent studies

N₂O emissions are not measured on a routine basis due to the fact that N₂O is not a regulated pollutant, and it is not a requirement for vehicle certification. However, there are some studies reported in the recent literature, although the focus of those studies is mainly on gasoline vehicles. There are two main types of studies of nitrous oxide emissions from motor vehicles: dynamometer studies and tunnel studies. From the most recent studies of dynamometer tests the following can be cited. Becker et al. (1999) presented an average N₂O emission rate of $12.7 \pm 2.6 \text{ mg.km}^{-1}$ for ten gasoline vehicles, tested with a low sulfur gasoline. The study of Huai et al. (2004) which included the results of Durbin et al. (2003), found an average N₂O emission of 38.9 mg.km^{-1} , ranging from 4.4 to 110.6 mg.km^{-1} , for 36 vehicles tested. Behrentz et al. (2004) found an average N₂O emission of $20 \pm 4 \text{ mg.km}^{-1}$, ranging from 2 to 100 mg.km^{-1} , for 37 vehicles tested. Karlsson (2004) presented tests on five vehicles, with an average N₂O emission of $42.9 \pm 25.5 \text{ mg.km}^{-1}$. Huai et al. (2003) found for ten alternative-fuelled vehicles an average N₂O emission of 13.7 mg.km^{-1} , ranging from 1.2 to 47.8 mg.km^{-1} . Graham et al. (2009) report results for vehicles tested on low sulfur gasoline, incorporating results from previous studies where N₂O was consistently measured using the FTIR method in various different arrangements. The median value was 4.8 mg.km^{-1} . The IPCC (2006) recommend in their guidelines for national greenhouse gas inventories, the use of an N₂O emission factor of 27 to 70 mg.km^{-1} for CNG vehicles, 12 to 47 mg.km^{-1} for ethanol vehicles, and a running (hot) emissions factor of 26 mg.km^{-1} for the USA

gasoline vehicles equipped with early three-way catalysts. Figure 5 shows a summary of this comparison.

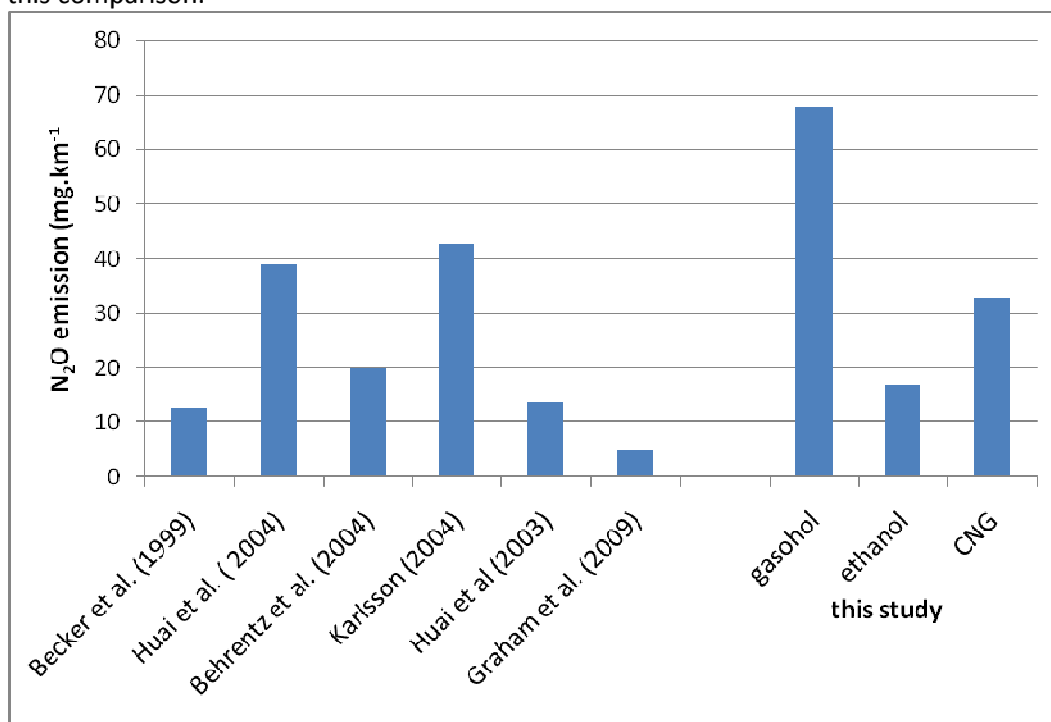


Figure 5 – Comparison of N₂O emissions obtained by various recent dynamometer studies

7- Conclusions

The results show that N₂O emission can be significant and therefore it cannot be neglected in terms of the greenhouse effect.

The largest N₂O emission was observed in gasohol vehicles. It is possible that these emissions can be linked to the high concentration of sulfur in Brazil's gasoline (the gasohol used in the tests contained 372 ppm of sulfur), although its effects is not well established yet (Graham et al, 2009). Results from the FTIR method showed lower N₂O emissions from CNG and ethanol vehicles compared to emissions from gasohol vehicles; on the other hand, the NDIR method showed N₂O emissions from CNG and ethanol vehicles greater than or equal to emissions from gasohol vehicles, possibly because of the presence of water vapor, an interfering compound, in a higher concentration in the exhaust gas of those vehicles. Although FTIR measurements are more reliable than NDIR ones, it is recommended that further research be done.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge all the staff of CETESB, especially the workers of the Vehicle Emission Laboratory, for their efforts in performing the tests and analyses, for providing some of the vehicles for this study and for all the ideas and contributions received.

8- References

ABNT, INMETRO (1997) Guia para expressão da incerteza de medição. Rio de Janeiro. Brazilian edition to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement"(ISO-GUM).

- ABNT (2005) NBR 6601: veículos rodoviários automotores leves - determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro.
- ANFAVEA (2008) Anuário da indústria automobilística brasileira 2008 = Brazilian automotive industry yearbook 2008. São Paulo. Available: <http://www.anfavea.com.br/anuario.html>. Accessed: mar 2009.
- Becker KH et al. (1999) Nitrous oxide emissions from vehicles. *Environ Sci Technol* 33: 4134-4139.
- Becker KH et al. (2000) Contribution of vehicle exhaust to the total global N₂O budget. *Chemosphere: Glob Change Sci* 2:387-395.
- Behrentz E et al. (2004) Measurements of nitrous oxide emissions from light-duty motor vehicles: a pilot study. *Atmos Environ* 38:4291-4303.
- Cant NW et al. (1998) Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust streams over rhodium, platinum and palladium catalysts. *Appl Catal B: Environ* 17: 63-73.
- CARB (2004) Standard operating procedure n. MLD 133: procedure for determination of nitrous oxide in automotive exhaust by fourier transform infrared spectroscopy. California.
- Dasch JM (1992) Nitrous oxide emissions from vehicles. *J Air Waste Manag* 42:63-67.
- Graham L et al. (2009) Nitrous oxide emissions from light duty vehicles. *Atmos Environ* 43(12):2031-2044.
- Hansen J et al. (2007) Climate change and trace gases. *Philos Trans R Soc* 365:1925-1954.
- Huai T et al. (2003) Investigation of Emission rates of ammonia, nitrous oxide and other exhaust compounds from alternative-fuel vehicles using a chassis dynamometer. *Int J Automot Technol* 4(1): 9-19.
- HUAI Tao et al. (2004) Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using different chassis dynamometer test cycles. *Atmos Environ* 38:6621-6629.
- IBP (2007) Instituto Brasileiro do Petróleo. GNV: estatísticas GNV, raio X do setor. Rio de Janeiro, 2007.
- IPCC (2001) Climate Change 2001: Synthesis Report. Working Group I. Technical summary. Geneva.
- IPCC (2006) IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories: mobile combustion - road transportation. Geneva.
- IPCC (2007) Climate change 2007: synthesis report - summary for policymakers. Geneva.
- Karlsson HL (2004) Ammonia, nitrous oxide and hydrogen cyanide emissions from five passenger vehicles. *Sci Total Environ* 334-335:125-132.
- Lipman Timothy E, Delucchi Mark A (2002) Emissions of nitrous oxide and methane from

conventional and alternative fuel motor vehicles. *Clim Change* 53:477-516.

Melo TCC (2003) Adequação da normas de emissões e consumo para veículos leves a gás natural. SAE Tech Pap 2003-01-3662.

Melo TCC (2006) Incerteza de medição em ensaios de emissões veiculares: proposta de metodologia de cálculo. PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro. Presented on the Fórum de Discussão dos Resultados do Ensaio de Proficiência em Emissões Veiculares, Xerém, RJ, 2006. Available: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/TadeuMelo2.pdf>. Accessed: mar 2009.

Odaka M (1998) Reduction techniques of nitrous oxide emissions from automobiles. Report of Traffic safety and Nuisance Researche Institute. Ministry of Transport, Japan, pp 87-96. Available: <http://www.env.go.jp/earth/suishinhi/wise/e/pdf/E99B1620.pdf> . Accessed: may 2009.

PERMA PURE LLC (c2009) PD™ series gas dryer: user manual. Toms River, NJ. Available: <http://www.permapure.com/Products/pd/PD.htm>. Accessed: mar 2009.

Seinfeld John H, Pandis Spyros N (2006) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 2nd ed. Willey Interscience, New Jersey.

THERMO SCIENTIFIC (2009) The use of FT-IR to analyze NO_x gases in automobile exhaust. Application note 50649. Thermo Fisher Scientific. Available at https://www.thermo.com/ethermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_7219.pdf. Accessed: may/2009.

Zhao Z et al. (2000) Gas chromatographic evaluation of effects of rotational speed and mileage on N₂O emission from gasoline engines equipped with three-way catalytic converters. *Microchem J* 65:137-142.

APÉNDICE V

Extrato da primeira página do Curriculum Lattes

Vanderlei Borsari

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

(Texto informado pelo autor)

Última atualização do currículo em 12/05/2009