

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL CAMPUS DE POMBAL-PB

LAURA ISABELE DA SILVA ALENCAR

IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DO ARLA-32 NA REDUÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE UM MOTOR A DIESEL

LAURA ISABELE DA SILVA ALENCAR

IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DO ARLA-32 NA REDUÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE UM MOTOR A DIESEL

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª VIRGÍNIA DE FÁTIMA BEZERRA NOGUEIRA.

POMBAL – PB 2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A368i

Alencar, Laura Isabele da Silva.

Importância da utilização do ARLA-32 na redução das emissões atmosféricas de um motor a diesel / Laura Isabele da Silva Alencar. — Pombal, 2017. 64 f.: il. Color.

Monografia (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2017.

"Orientação: Prof^a. Dr^a. Virgínia de Fátima Bezerra Nogueira".

Referências.

1. Poluição. 2. PROCONVE. 3. Uréia. I. Nogueira, Virgínia de Fátima Bezerra. II. Título.

CDU 614.7(043)

LAURA ISABELE DA SILVA ALENCAR

IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DO ARLA-32 NA REDUÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE UM MOTOR A DIESEL

Aprovado em 24 /03 / 2017

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Virgínia de Fátima Bezerra Nogueira
Orientadora - UFCG/Campus de Pombal - PB

Profa. Dra. Jussara Silva Dantas Examinadora Interna – UFCG/Campus de Pombal - PB

Elisângela Maria da Silva - FIP

Pombal - PB

Março 2017



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, maior mestre que alguém pode ter, por prover todas as soluções para todos os desafios que encontrei durante essa caminhada e que permitiu esse acontecimento. A UFCG, direção e administração que oportunizaram a janela por onde hoje vislumbro um horizonte superior. A todos os professores que participaram da minha jornada acadêmica, por me proporcionarem não só o conhecimento racional mas também a manifestação do caráter no processo de formação Profissional, os quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos. A minha professora orientadora Virgínia Nogueira, pela orientação, confiança, empenho e todo aprendizado que me proporcionou através das disciplinas ministradas e durante a realização desse trabalho. Agradeço a minha família (avó e irmã), a minha mãe Gessisleide Granja, heroína que me deu total apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço e que sempre acreditou em mim. Ao meu noivo Rayvglimar, pelo amor, paciência e auxílio na realização deste trabalho. Meus agradecimentos aos amigos e colegas conquistados durante a convivência acadêmica, companheiros que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida. Por fim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1- Evolução das vendas de veículos comerciais no Brasil por tipo | de |
|--|------|
| combustível | .16 |
| Figura 2- Poluentes veiculares | .20 |
| Figura 3- Pirâmide ilustrando a relação entre a frequência de efeitos na saúdo | е е |
| impactos crescentes | .21 |
| Figura 4- Cronograma de implantação do diesel mais limpo no Brasil | .28 |
| Figura 5- Primeiro motor diesel | .29 |
| Figura 6– Motor diesel | .30 |
| Figura 7- Ciclo de operação do motor diesel | .31 |
| Figura 8– Emissões de NOx por categoria de veículos | .33 |
| Figura 9- Redução das emissões ao longo das fases do PROCONVE para veícu | ılos |
| pesados | .38 |
| Figura 10- Esquema do sistema SCR | .42 |
| Figura 11- Sistema SCR e suas principais reações químicas | .43 |
| Figura 12– Atuação do ARLA | .45 |
| Figura 13- Tipos de embalagens para venda de ARLA | .46 |
| Figura 14– Esquema de produção de ARLA | .50 |
| Figura 15- Problemas esperados pelos fabricantes com a implantação | do |
| PROCONVE P-7 e uso de ARLA | .51 |
| Figura 16- Refratômetro digital | .53 |
| | |

LISTA DE QUADROS

| Quadro 1 – Poluentes e respectivos efeitos na saúde | .19 |
|---|-----|
| Quadro 2- Vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados petróleo | |
| Quadro 3– Limites das emissões para veículos pesados a diesel (g/kWh) | |
| Quadro 4– Especificações do ARLA-32 | |
| Quadro 5- Características da ureia | .48 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 – Características dos tipos de diesel comercializados no Brasil | 26 |
|--|----|
| Tabela 2- Estratégia de implantação do PROCONVE para veículos pesados | 36 |

SUMÁRIO

| 1 Introdução | 11 |
|---|----------------|
| 2 Objetivos | 14 |
| 2.1 Objetivo Geral | 14 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 14 |
| 3 Metodologia | 15 |
| 4 Revisão De Literatura | 16 |
| 4.1 A Crescente Frota de Veículos e o Aspecto Ambiental | 16 |
| 4.2 Principais Poluentes Veiculares e Efeitos na Saúde | 18 |
| 4.3 Legislações sobre Poluição Atmosférica Veicular | 22 |
| 4.4 Óleo Diesel | 24 |
| 4.4.1 Diesel e suas Especificações | 24 |
| 4.4.2 Teor de Enxofre do Diesel | 25 |
| 4.4.3 Tipos de Diesel | 26 |
| 4.5 Motor Diesel | 28 |
| 4.6 Principal Poluente Oriundo da Combustão do Diesel: Óxidos de N(NOx) | - |
| 4.7 Produto Proveniente do Aquecimento da Solução de ARLA: Amôr | , |
| 4.8 Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Autor | motores- |
| 4.8.1 Proconve – Veículos Pesados | 37 38 39 |
| 4.10.1 Especificações do Agente Redutor ARLA-32 | 48 49 51 |
| 5.1 Sugestões para Pesquisas Futuras | |
| REFERÊNCIAS | 58 |

Alencar, Laura Isabele da S. Importância da utilização do ARLA-32 na redução das emissões atmosféricas de um motor a diesel. 2016. 64 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) — Universidade Federal de Campina Grande, Pombal-PB. 2017.

RESUMO

Existem muitas substâncias maléficas ao meio ambiente que são emitidas na atmosfera por veículos automotores, principalmente devido ao processo de queima dos combustíveis fósseis. A pesquisa pretende conscientizar sobre a importância da utilização do ARLA-32 na redução de gases poluentes provenientes de motores automotivos à diesel. Os pressupostos teóricos que fundamentaram este estudo foram a consulta em literatura específica sobre o tema: o uso do agente redutor líquido automotivo (ARLA 32) em motores à diesel, bem como as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente e do Instituto Nacional de Metrologia. Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A pesquisa possui caráter fundamentalmente teórico e não pretende esgotar o tema, e sim servir como fonte de consulta para estudos e análises sobre os efeitos nocivos das emissões de gases poluentes de um motor à diesel para o meio ambiente. Na revisão de literatura abordou-se diversos temas, como por exemplo: A Crescente Frota de Veículos e o Aspecto Ambiental, Principais Poluentes Veiculares e Efeitos na Saúde Humana, Legislações sobre Poluição Atmosférica Veicular, Motor Diesel, Óxidos de Nitrogênio + Amônia, PROCONVE, Fase P-7 e Limites de Emissões, Sistema SCR, ARLA-32, Ureia e Água para ARLA-32, Possíveis Problemas na Implantação do PROCONVE P-7. Além do uso do sistema, é necessária a adoção de outras medidas em conjunto com a PROCONVE P-7, como ações restritivas de circulação de caminhões em centros urbanos, incentivo ao uso de locomoção em bicicletas, entre outras. Somente desse modo é possível ter um ambiente com melhor qualidade de vida.

Palavras-chave: Poluição. PROCONVE. Ureia.

Alencar, Laura Isabele da S. Importance of using ARLA-32 to reduce the atmospheric emissions of a diesel engine. 2016. 64 fls. Completion of course work (Graduation in Environmental Engineering) - Federal University of Campina Grande, Pombal-PB. 2017.

ABSTRACT

There are many substances harmful to the environment that are emitted into the atmosphere by automotive vehicles, mainly due to the process of burning fossil fuels. The research intends to raise awareness about the importance of using ARLA-32 in the reduction of gaseous pollutants from automotive diesel engines. The theoretical assumptions underlying this study were the consultation in specific literature on the subject: the use of the automotive liquid reducing agent (ARLA 32) in diesel engines, as well as the norms of the National Council of the Environment and the National Institute of Metrology, Quality and Technology (INMETRO). The research has a theoretical nature and does not intend to exhaust the theme, but rather to serve as a source for research and analysis on the harmful effects of emissions of pollutants from a diesel engine to the environment. In the literature review, several themes were discussed, such as: The Growing Vehicle Fleet and Environmental Aspect, Major Vehicle Pollutants and Human Health Effects, Legislation on Vehicular Air Pollution, Diesel Engine, Nitrogen Oxides + Ammonia, PROCONVE, Phase P-7 and Emission Limits, SCR System, ARLA-32, Urea and Water for ARLA-32, Possible Problems in the Implementation of PROCONVE P-7. In addition to the use of the system, it is necessary to adopt other measures in conjunction with PROCONVE P-7, such as restrictions on the movement of trucks in urban centers, incentives for the use of locomotion on bicycles, among others. Only in this way is it possible to have an environment with a better quality of life.

Keywords: Pollution. PROCONVE. Urea.

1 INTRODUÇÃO

A temática transporte urbano e meio ambiente têm sido largamente debatidos no meio acadêmico, além da problemática a respeito dos seus impactos na vida das pessoas e dos espaços das cidades. Sabe-se que o transporte urbano é uma atividade fundamental nos espaços urbanos mas, na forma como está organizado atualmente, esse serviço tem comprometido a utilização do espaço público das cidades graças ao aumento da frota de veículos (BUBICZ; SELLITTO, 2009).

O aumento da quantidade de transportes em circulação, além de causar congestionamentos constantes, causa consequente degradação ambiental através da poluição do ar e poluição sonora acarretada pelos veículos automotores. Esse crescente número de veículos eleva os custos socioeconômicos e gera sérios danos à saúde humana, devendo assim serem adotadas medidas eficazes de controle da poluição veicular (IBAMA, 2011).

Existem muitas substâncias nocivas ao meio ambiente que são emitidas na atmosfera por veículos automotores, principalmente em função do processo de queima dos combustíveis fósseis. Essa queima não é completa quando acontece em motores de combustão interna, gerando então diversos poluentes, tais como óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos, sendo esses regulamentados pela legislação. Os catalisadores têm como objetivo transformar esses poluentes em dióxido de carbono (CO2), água (H2O) e nitrogênio gasoso (N2), de formar a reduzir consideravelmente as emissões veiculares, com eficiência de conversão acima de 90%. Por outro lado, pesquisas mostram que as complexas reações químicas que acontecem durante sua operação originam compostos não regulamentados, como amônia (NH3), óxido nitroso (N2O) e hidrogênio gasoso (H2) (DAEMME et al, 2012).

Atualmente, os veículos pesados são providos unicamente com motores diesel, devido a sua confiabilidade e baixo consumo de combustível, sendo essas as características mais buscadas pelos consumidores. Todavia, o aumento da frota de veículos e consequentemente da emissão de poluentes obrigou órgãos governamentais regulamentadores do meio ambiente a estabelecerem algumas diretrizes de emissões (MARTINS, 2012).

Jasinski Mendes e Malheiros (2004) afirmam que, até meados de 1980, a poluição atmosférica urbana era atribuída às emissões industriais. Sendo assim, as

ações dos órgãos ambientais visavam somente o controle de emissões dessas fontes. Com o crescimento acelerado da quantidade de veículos no país, observou-se a grande contribuição dessa fonte para a degradação da qualidade do ar, principalmente nas grandes cidades do país. Foi então que em 1986, o Governo Federal instituiu com base no padrão europeu, o PROCONVE (Programa de Controle de Poluição de Ar por Veículos Automotores), que possui várias etapas para que as montadoras lancem no mercado modelos cada vez menos poluidores.

Baseado na experiência internacional para adequação dos índices à realidade brasileira, o programa PROCONVE tem como principal meta a redução progressiva da contaminação atmosférica das fontes móveis, por meio do estabelecimento de limites máximos de emissões, induzindo o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes, cuja comprovação é feita a partir de ensaios padronizados (IBAMA, 2011).

O programa PROCONVE possui distintas classificações para os veículos. Levando em consideração a classificação de veículos pesados com utilização de motores do ciclo diesel, duas principais variáveis são monitoradas, a quantidade de material particulado e o nível de óxidos de nitrogênio sendo que, a cada etapa do programa, esses limites são reduzidos (MARTINS, 2012).

Para atender as exigências do PROCONVE, foram criados sistemas de póstratamento para redução de emissões de NOx, e um deles é a Redução Catalítica Seletiva (Selective Catalytic Reduction – SCR), que é o mais utilizado por sua economia, eficiência e seletividade. Segundo Koebel et al. (2000), a emissão gasosa regulamentada de veículos que utilizam diesel é cerca de 90% composta por óxido nítrico (NO). Apesar disso, a utilização do sistema SCR pode diminuir esse número injetando uma solução aquosa à base de ureia.

No Brasil, o motor que utiliza o sistema SCR emprega uma solução de ureia chamada ARLA 32, que na Europa é nomeada AdBluee e nos Estados Unidos DEF – Diesel Exhaust Fluid. ARLA é o acrônimo usado para Agente Redutor Líquido Automotivo de óxidos de nitrogênio (NOx). O número 32 se refere ao nível de concentração de ureia (32,5%) em água desmineralizada, que atua nos sistemas de exaustão (SANTANA, 2015).

Ao adquirir uma visão inovadora a respeito do controle das emissões de gases poluentes na atmosfera pelas fontes móveis, mais especificamente do ciclo Diesel, percebe-se que essa é uma questão inerente à vida. Segundo a legislação, no artigo

225 da Constituição Federal Brasileira de 1988, é direito de cada pessoa respirar um ar puro e sadio, devendo essa condição ser garantido a todos, como um exercício de cidadania.

A busca por meios viáveis e plausíveis para se encontrar soluções que possam minimizar e controlar esse tipo de poluição, que prejudica e ameaça a existência de espécies e a saúde e bem estar dos seres vivos tornou-se um desafio para os pesquisadores da área.

Quanto aos fins, esta pesquisa foi de caráter exploratório, restringindo-se a definir objetivos e buscar mais informações sobre o assunto escolhido. Por não possuir hipóteses a serem testadas, a pesquisa assume um caráter explicativo na medida em que visa esclarecer quais fatores são relevantes para a conscientização sobre a diminuição da poluição atmosférica a partir do uso do agente redutor ARLA-32 (VERGARA, 2004, p. 45).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

 Repensar a respeito da importância da utilização do ARLA-32 na redução de gases poluentes provenientes de motores automotivos a diesel.

2.2 Objetivos Específicos

- Destacar os problemas do meio ambiente e a saúde humana, causados pela emissão de poluentes dos veículos a diesel;
- Analisar os benefícios proporcionados ao Brasil pelo PRONCOVE no que se refere aos mais diversos segmentos;
- Apresentar o sistema SCR como uma alternativa para reduzir as emissões de NOx dos veículos movidos a diesel na atmosfera;
- Apresentar as principais legislações pertinentes a poluição atmosférica veicular.

3 METODOLOGIA

Os pressupostos teóricos que fundamentaram este estudo foram a consulta em literatura específica sobre o tema: o uso do agente redutor líquido automotivo (ARLA 32) em motores à diesel, bem como as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente e do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A pesquisa possui caráter predominantemente teórico e não visa o esgotamento do tema, e sim servir como fonte de consulta para análise e reflexão sobre os malefícios das emissões de gases poluentes de um motor à diesel para o meio ambiente, como também a importância do sistema de pós-tratamento SCR utilizando uma solução aquosa de ureia 32%.

Foram abordadas as Leis nº 8723/1993 que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores, Resolução CONAMA nº 18/1986 que institui o Programa de Controle da Poluição do Ar Por Veículos Automotores – PROCONVE, Resolução CONAMA nº 403/2008 que dispõe sobre a nova fase de exigência do PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7), Portaria INMETRO nº 139/2011 sobre procedimentos para fiscalização de ARLA-32, Resolução CONAMA nº 05/89 e Resolução CONAMA nº 03/1990 sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR (Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar).

Esse trabalho se limitou ao tema de forma genérica, já que não houve sujeitos específicos e nem universos amostrais como objetos de análise, ou seja, não será feita uma investigação aprofundada do tema. A pesquisa é válida para o território brasileiro, de modo que foi realizada a partir de leis, resoluções, dados e aplicações nacionais, restringindo-se a demonstrar a importância da utilização do ARLA-32 na redução das emissões atmosféricas de um motor à diesel.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 A Crescente Frota de Veículos e o Aspecto Ambiental

Assim como em outros países em desenvolvimento, no Brasil a situação no trânsito tende a se agravar. A partir da perspectiva de aumento populacional contínuo, aliado ao crescimento do poder aquisitivo e consequentemente a elevação do consumo per capita, é possível observar o crescimento direto da frota de veículos. Segundo Santos (2012), há alguns anos atrás, o setor produtivo era o principal contribuinte nos impactos ambientais, entretanto, atualmente, cerca de 90% da piora da qualidade do ar se deve a circulação de veículos, sendo o enxofre um dos grandes responsáveis por essa diminuição da qualidade do ar. Para se ter uma ideia, o número de veículos automotores vendidos no país é de, em média, 500 mil veículos novos por ano.

Com o gradativo desenvolvimento da indústria torna-se necessário um aumento da demanda por combustíveis que, quando queimados, originam dispêndios a saúde pública e contribuem significativamente para a deterioração ambiental. Com base neste princípio, é imprescindível estabelecer padrões de controle que tenham por objetivo a redução na poluição do ar, causada, entre outros, pelos óxidos de nitrogênio (NOx), sendo o seu controle vital para o bem estar da população (BRASIL, 2008).

500 Flex Fuel 450 Etanol Hidratado 400 Gasolina C 350 300 250 200 150 100 50 1961 1965 1969 1989 1993 1997 2001 2005 2009 Anos

Figura 1-Evolução das vendas de veículos comerciais no Brasil por tipo de combustível.

Fonte: MMA, 2011.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2011), na Figura 1 pode-se verificar a evolução das vendas de veículos comerciais leves novos no Brasil por tipo de combustível até o ano de 2009 e, a partir de estimativas realizadas, no ano de 2020 deverão ser 1.886.777 novos veículos.

Cabe mencionar que algumas condicionantes são importantes para se explicar os diferentes níveis de poluição veicular como o nível de organização e controle das atividades de transporte público, privado e de cargas bem como a intensidade de utilização do transporte individual pela população (CARVALHO, 2011).

Alguns pesquisadores que analisam as emissões de poluentes atmosféricos que provocam impactos ambientais, afirmam extrema preocupação com o setor de transportes, pois grande parte dos efluentes gasosos gerados nessa atividade são provenientes da queima de combustíveis fósseis. Motores desregulados, combustíveis adulterados e o fraco controle estabelecido pelos órgãos fiscalizadores tornam as cidades grandes estufas de poluentes (SANTOS et al, 2014)

Com a explosão industrial e urbana do século XIX, houve um aumento considerável na poluição atmosférica que teve como consequência a alteração total na relação homem – meio ambiente, culminando com a Revolução Industrial. Com a chegada das décadas de 60 e 70, o problema agravou-se, tanto por sua intensificação como pela crescente extensão geográfica, constituindo um motivo de descontentamento paulatino nas zonas urbanas e industriais da época (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003).

Sendo definida como a presença, em quantidade hábil, de substâncias nocivas (resíduos sólidos, líquidos e gasosos) na atmosfera, capaz de lesar sua composição e equilíbrio e prejudicar a vida na Terra, a poluição do ar acompanha a humanidade há muitos anos. Começando a ser notada com a utilização do carvão mineral como fonte de energia em substituição da lenha e seguindo para o uso do petróleo, onde a situação agravou-se. Aos poucos este assunto vem tomando espaço no dia a dia, devido ao consequente dano na saúde e qualidade de vida da população (SILVA, 2008).

A qualidade do ar pode ser determinada com o conjunto de fontes de poluição: naturais, como queimadas e ventos; estacionarias, que são as indústrias; e móveis, caracterizadas por veículos automotores, que vem acrescendo significativamente as concentrações de poluentes atmosféricos nas principais regiões urbanas durante as

últimas décadas. Há a necessidade de se fazer algumas considerações sobre os tipos de poluentes. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente pela fonte, tais como pontos de eliminação de efluentes líquidos, chaminés industriais, canos de escapamento de automotores, entre outros. Já os poluentes secundários são caracterizados por serem produzidos no meio ambiente a partir de reações químicas, as quais têm como substrato os poluentes primários, a exemplo o ozônio e demais componentes da poluição fotoquímica (SANTOS, 2012).

Ademais, deve-se levar em consideração sua classificação quanto aos níveis de abrangência do poluente. Os poluentes com efeitos locais têm a vida média muito curta afetando apenas o entorno da sua origem. Poluentes com efeitos em microescala possuem vida média de horas ou dias e afetam regiões maiores por serem passíveis de transporte. Poluentes com efeitos em escala regional são aqueles que atingem suas maiores concentrações a muitos quilômetros do ponto de seu lançamento. Poluentes com efeitos em escala global podem ser transportados a longas distâncias na troposfera ou atingir a estratosfera por transporte convectivo vertical como o metano e gás carbônico (CO2) (SALDIVA et al, 2012).

Atualmente, apesar de alguns autores considerarem que mesmo as investigações científicas altamente complexas ainda não são avançadas o suficiente para fornecerem conclusões irrefutáveis acerca de como controlar e retroceder a poluição ambiental, em especial, a poluição atmosférica, pode-se verificar que muitas disposições adotadas em vários países estão sendo capazes de, ao menos, diminuir a taxa de crescimento da concentração dos principais poluentes. Londres e Califórnia são exemplos de localidades sob forte disposição legislativa, que mantém os níveis dos poluentes ambientais controlados. Deve-se salientar que isso se tornou possível, principalmente, devido ao uso e contínuo desenvolvimento dos catalisadores de póscombustão (FLEXA, 2007).

4.2 Principais Poluentes Veiculares e Efeitos na Saúde

O transporte urbano é atualmente movido pela queima de combustíveis fósseis e renováveis em sua grande maioria. A queima desses combustíveis é um dos responsáveis pela emissão de poluentes maléficos à saúde do homem e do ambiente urbano. Dentre esses poluentes destacam-se alguns, normalmente os mais focados

pelas legislações de emissões veiculares, como o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), os materiais particulados (MP), os óxidos de nitrogênio (NOx), e os óxidos de enxofre (SOx) (CARVALHO, 2011). Cada um destes poluentes é emitido em maior ou menor quantidade, dependendo de alguns fatores como o combustível utilizado, o tipo de motor, a regulagem, o estado de manutenção do veículo e o modo de dirigir (LINS; MARCIANO, 2015).

Quadro 6-Poluentes e respectivos efeitos na saúde.

| Poluente | Principais Fontes | Efeitos Gerais sobre a saúde |
|--|---|---|
| Monóxido de Carbono (CO) | Veículos | Liga-se à hemoglobina, substância do sangue que leva o oxigênio às células, diminuindo a oxigenação. Em altas concentrações, em ambiente fechado, pode matar. Efeitos: tonturas, vertigens e alterações do sistema nervoso central. |
| Dióxido de Enxofre (SO ₂) | Indústrias e veículos a diesel | Provoca coriza, catarros e danos irreversíveis aos pulmões. Em alta concentração pode matar. Também afeta plantas e espécies mais sensíveis e contribui para a destruição, por corrosão, do patrimônio histórico. |
| Ozônio (O ₃) | Decorre da ação da luz solar sobre os hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, resultantes do processo de queima de combustíveis, principalmente por veículos. | Causa envelhecimento precoce e diminui a resistência a infecções. Efeitos: irritação nos olhos, nariz e garganta e muito desconforto. |
| Material Particulado (MP) | Veículos movidos a diesel, indústrias, desgaste dos pneus e freios dos veículos em geral e suspensão de poeiras assentadas. | Agrava quadro alérgico de asma e bronquite. As partículas mais grossas ficam retidas no nariz e na garganta, causando irritação e infecções gerais. As partículas mais finas chegam aos pulmões, agravando casos de doenças respiratórias ou cardíacas. Pode causar câncer. |
| Hidrocarbonetos (HC) | Queima incompleta e evaporação dos combustíveis (álcool, gasolina e diesel) e outros produtos voláteis. | São responsáveis pelo aumento da incidência de câncer no pulmão. Efeitos: irritação nos olhos, nariz, pele e aparelho respiratório. Pode provocar desconforto respiratório, diminuição da resistência, infecções e alterações celulares. |
| Dióxido de Nitrogênio (NO ₂) | Processo de combustão em geral e veículos. | Pode provocar desconforto respiratório, diminuição da resistência a infecções e alterações celulares. |

Fonte: GOLDEMBERG; LUCON, 2007.

O Quadro 1, segundo Santos (2012), apresenta os principais efeitos de alguns poluentes sobre a saúde humana.

O Ministério de Ciência e Tecnologia (2006) afirma que as emissões de monóxido de carbono (C) causadas pelos veículos com funcionamento a diesel, no

ano de 1994, foi de 1.276.000 toneladas. Enquanto que as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) foram de 1.640.000 toneladas.

Na Figura 2 abaixo se pode observar a concentração de poluentes emitidos pelos veículos de acordo com Martins (2012):

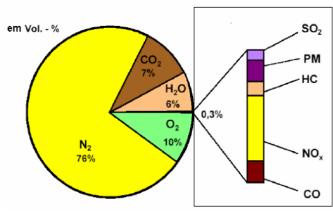


Figura 2-Poluentes veiculares.

Fonte: FLEXA, 2007.

Considerando-se que cerca de $12\ m^3$ (equivalente a $15\ kg$) por dia de ar são inalados pela maioria dos indivíduos, quantidade que pode variar com a idade e nível de atividade de cada pessoa, é de se esperar que a qualidade da respiração afete o funcionamento do metabolismo celular do organismo e, portanto, a saúde do indivíduo. Os poluentes do ar entram no organismo dos seres humanos e de outros seres vivos pelo sistema respiratório, passando dos pulmões para o sistema circulatório, o que pode afetar outras funções fisiológicas (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003).

Segundo Saldiva (2012), a poluição atmosférica local está associada a elevações consideradas de admissões hospitalares e à mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares. Crianças, idosos, indivíduos com doenças respiratórias e cardiovasculares, assim como pessoas com baixa renda, são os alvos escolhidos da ação dos poluentes.

Os efeitos tóxicos agudos dos gases de exaustão automotiva são conhecidos desde o advento das máquinas de combustão. Essas máquinas liberam quantidade suficiente de monóxido de carbono para causar a morte por intoxicação quando em ambientes fechados, como túneis. Por esse motivo, a emissão de CO foi uma das primeiras a ser alvo das regulamentações brasileiras. A Figura 3 apresenta uma

pirâmide demonstrando a frequência de efeitos na saúde da população, associada a impactos crescentes da poluição do ar (SANTOS, 2012):

Aumento da Frequência

Desenvolvimento de problemas a saúde

Hospitalização

Asma e bronquite

Figura 3-Pirâmide ilustrando a relação entre a frequência de efeitos na saúde e impactos crescentes.

Fonte: ARC, 2007.

Além disso, a poluição automotiva pode causar, a longo prazo, doenças respiratórias como o câncer do trato respiratório e a fibrose pulmonar, devido à presença de outros compostos químicos, além do CO, nos gases de emissão. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) originados particularmente do diesel ligam-se ao DNA, formando compostos que estão relacionados a um aumento da incidência de câncer do pulmão. Esses compostos funcionam também como um estrógeno ambiental, provavelmente causando a diminuição da fertilidade em machos de várias espécies de aves e mamíferos (RIBAS et. al, 2016).

Segundo o Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da USP, 2012:

"A poluição do ar é uma grave ameaça à saúde e à qualidade de vida de quem vive nas grandes cidades. Mas os efeitos nocivos da poluição no corpo vão muito além de problemas respiratórios como pneumonia, bronquite e asma. O sistema imunológico enfraquece, o coração fica mais sujeito a doenças, as chances de ter câncer aumentam, a fertilidade pode diminuir e até um feto no útero materno corre o risco de ter a formação prejudicada. Estima-se que a expectativa de vida de cada habitante seja reduzida em 1,5 ano. Das mortes supostamente naturais na cidade, 5% a 10% estão associadas à má qualidade do ar."

O crescimento do número de veículos em circulação somado à deficiência apresentada nos sistemas de transporte coletivo acarreta um tráfego intenso nos grandes centros urbanos. O excesso de veículos causa um aumento na poluição atmosférica em níveis superiores ao que a natureza pode absorver. Esse crescimento afeta diretamente o custo nas áreas de saúde pública e infraestrutura, isto é, resulta na necessidade de implementação de infraestruturas para locomoção (vias urbanas, rodovias, viadutos, etc.) e estruturas ligadas diretamente à saúde da população (hospitais e centros de saúde) (RIBAS et. al, 2016).

Os impactos das ações antrópicas sobre o meio ambiente assumem grande importância atualmente, face à globalidade dos efeitos da poluição atmosférica na saúde e na vida do planeta como um todo, que colocam em risco sua sustentabilidade. Frente a essa realidade, o homem precisa repensar seu conceito de crescimento econômico e sua postura em relação à natureza (SANTOS, 2012).

Algumas políticas públicas nacionais foram elaboradas com o intuito de atenuar o impacto oriundo da poluição na saúde pública, como por exemplo, introdução de novos combustíveis (etanol, gás natural e biodiesel), veículos "flex", inspeção veicular, incentivo ao transporte não motorizado (ciclovias) ou o rodízio de automóveis (SANTOS, 2014).

4.3 Legislações sobre Poluição Atmosférica Veicular

Com o passar do tempo, o homem vem se tornando mais consciente dos riscos que representam uma atmosfera poluída, tanto aquela de origem natural, através de erupções vulcânicas ou pelo efeito de pólen, como a antrópica. Há registros de que essa preocupação motivou várias disposições legislativas na antiguidade, como na França em 1382, onde Carlos VI proibiu a emissão de gases fétidos, ou ainda na Inglaterra durante o século XVII, onde existia uma disposição que proibia acender fogo

durante as sessões do parlamento de Westminster (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003).

Voltando aos tempos mais atuais, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 03/90, complementada pela Resolução CONAMA nº 05/89, define os padrões de qualidade do ar baseados em pesquisas científicas na área, fixando limites máximos de concentração para poluentes específicos, visando assim a proteção ao meio ambiente e à saúde. Essa determinação da qualidade do ar segue dois tipos de padrões: primários e secundários. O padrão primário é o nível máximo tolerável de concentração de um poluente na atmosfera e geralmente constitui-se em metas de curto e médio prazo. O padrão secundário é entendido como o nível máximo de concentração de um poluente, com mínimos danos à flora, à fauna, aos materiais e ao meio ambiente, sendo considerada uma meta de longo prazo (SANTANA, 2015).

De acordo com a Lei nº 8723/93, como parte integrante da Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA), os fabricantes de motores, combustíveis e veículos tornamse obrigados a reduzir os níveis de emissão dos principais poluentes veiculares, com o objetivo de se enquadrarem aos limites fixados nesta lei e respeitar os prazos nela fixados.

Os órgãos responsáveis pela fiscalização, bem como todas as medidas complementares relativas ao controle de poluentes por veículos automotores no Brasil, são o CONAMA e o IBAMA, agindo sempre em sintonia com o Programa Nacional de Controle de Poluição por Veículos Automotores (PROCONVE) e respeitado o sistema metrológico em vigor no país (BRASIL, 1993).

Visando a adequação tecnológica de motores e veículos automotores novos às exigências de controle da poluição, instituiu-se através da Resolução CONAMA nº 18/86 o PROCONVE, que possui, dentre outros objetivos, a redução dos níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos padrões de qualidade do ar, promover o desenvolvimento tecnológico nacional e promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar (BRASIL, 1986).

Para desempenhar tal função, o PROCONVE deve contar com a participação de órgãos do governo, a exemplo o Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Conselho Nacional do Petróleo, Ministério dos Transportes, Órgãos Estaduais e Municipais de Controle da Poluição Ambiental (BRASIL, 1986).

Especificamente para veículos com funcionamento a diesel, foco do presente trabalho, cabe mencionar a Resolução CONAMA nº 403/08. Essa normativa dispõe sobre a nova fase de exigência do PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7), pressupondo a utilização de tecnologias automotivas adequadas e comprovadas, associadas a especificações de combustíveis que permitem atender as necessidades de controle da poluição, economia de combustível e competitividade de mercado (BRASIL, 2008).

A partir da criação do PROCONVE, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia instituiu a partir da Portaria nº 139/11 os procedimentos para fiscalização de Agente Redutor Líquido de NOx Automotivo – ARLA 32, que seria usado posteriormente com a chegada da fase P-7 do programa citado. Esse regulamento especifica condições, conceitos e metodologias de controle de produção do agente líquido utilizado no país (INMETRO, 2012).

4.4 Óleo Diesel

4.4.1 Diesel e suas Especificações

O diesel é um óleo derivado do petróleo, constituído essencialmente por átomos de carbono, hidrogênio e em pequenas quantidades por enxofre, nitrogênio e oxigênio. É caracterizado como inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte. O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel), empregado em automóveis, furgões, ônibus, caminhões, entre outros (PETROBRÁS, 2013).

A densidade do diesel é de aproximadamente 0,832 kg/L, que é 12% mais elevado que a gasolina. No decorrer do processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160°C a 410°C. Cada litro, quando queimado, possui um valor energético de 35,86 MJ, sendo superior a gasolina (32,18 MJ) e libera 26.5 g/km de CO2 (SANTANA, 2012).

Para verificar a qualidade do diesel como combustível é utilizado como parâmetro o número de cetona, que é equivalente ao número de octana para a gasolina. A composição do óleo diesel varia muito no mercado devido as origens do

petróleo utilizado como matéria-prima e aos diferentes processos de refino. Além disso, a qualidade do diesel tem mudado constantemente desde sua introdução no mercado como combustível (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996).

4.4.2 Teor de Enxofre do Diesel

Equivalendo a quase 50% de todo o combustível derivado de petróleo vendido no país anualmente, o diesel é o mais consumido nacionalmente dentre os combustíveis derivados de petróleo, como mostra-se no Quadro 2 (SILVA, 2014).

Quadro 7-Vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados do petróleo.

| Derivados de petróleo | MOORS | Vendas nacionais pelas distribuidoras (mil m³) | | | | | | | W0-0-639 W | |
|-----------------------|--------|--|--------|--------|--------|--------|--------|---------|------------|---------|
| | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 |
| Total | 81.309 | 83.907 | 84,140 | 84.486 | 88.419 | 92.682 | 92.332 | 102,878 | 111.335 | 119.838 |
| Gasolina C | 22.610 | 23.174 | 23.553 | 24.008 | 24.325 | 25.175 | 25.409 | 29.844 | 35.491 | 39.698 |
| Gasolina de aviação | 59 | 61 | 55 | 52 | 55 | 61 | 62 | 70 | 70 | 76 |
| GLP | 11.436 | 11.708 | 11.639 | 11.783 | 12.034 | 12,259 | 12.113 | 12.558 | 12.868 | 12.926 |
| Óleo combustivel | 6.200 | 5.413 | 5.237 | 5.127 | 5.525 | 5.172 | 5.004 | 4.901 | 3.672 | 3.934 |
| Óleo diesel | 36.853 | 39.226 | 39.167 | 39.008 | 41.558 | 44.764 | 44,298 | 49.239 | 52.264 | 55.900 |
| QAV | 3.972 | 4.209 | 4.429 | 4.466 | 4.891 | 5.227 | 5.428 | 6.250 | 6.955 | 7.292 |
| Querosene Iluminante | 177 | 116 | 59 | 42 | 31 | 24 | 16 | 15 | 14 | 12 |

Fonte: ANP/SAB, 2012.

Apesar de apresentarem uma maior economia em relação a veículos movidos à gasolina e possuírem baixo custo do combustível, resultando na sua grande popularidade, os veículos a diesel são importantes fontes de óxidos de nitrogênio (NOx) e Material Particulado (MP) (ZERVAS et al., 2006).

Um dos principais problemas de se utilizar o óleo diesel como combustível é o teor de enxofre (S) nele contido. O enxofre é um elemento químico indesejável para o meio ambiente pois, se a concentração desse elemento for elevada, as emissões de material particulado também serão elevadas, assim como as emissões de poluentes primários como o dióxido de enxofre (SO2) e o trióxido de enxofre (SO3), acarretando prejuízos à saúde humana. Além disso, o enxofre torna-se nefasto também para os motores diesel, de forma que durante a combustão o trióxido de enxofre (SO3), ao se juntar com a água, forma ácido sulfúrico, que corrói as partes metálicas do motor. A única vantagem existente na presença do enxofre no diesel é a lubricidade do

combustível, característica importante para auxiliar na diminuição do atrito entre as partes móveis do motor (SEST/SENAT, 2012).

Uma diminuição do teor de enxofre no diesel permitirá aos veículos comerciais a utilização de equipamentos para pós-tratamento dos gases, que consequentemente reduzirão ainda mais as emissões dos poluentes. O enxofre é responsável pela formação das chuvas ácidas que poluem rios, lagos, florestas e plantações, além de degradar os imóveis urbanos (CARVALHO, 2011).

O processo de remoção de enxofre do óleo diesel é conhecido como dessulfurização e tem custo elevado, principalmente quando esse diesel é extraído do petróleo das bacias brasileiras, que é tido como de baixa qualidade por possuir muito enxofre (SEST/SENAT, 2012).

4.4.3 Tipos de Diesel

Como mencionado anteriormente, o processo de dessulfurização no refino do petróleo demanda custo elevado e tecnologia própria. Desse modo, por questões de ordens técnicas e financeiras, o Brasil comercializa três diferentes tipos de diesel, os quais são separados pelo teor de enxofre presente no combustível, são eles o diesel metropolitano, o diesel rodoviário e o diesel marítimo. A Portaria nº 32/1997 do Departamento Nacional de Combustíveis – DNC apresenta a classificação do Diesel brasileiro (Tabela 1) (SOUZA, 2011):

Tabela 1-Características dos tipos de diesel comercializados no Brasil.

| Características | Tipos | Caracteristicas | Tipos | | |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|--|--|
| Identificação | B "rodoviário" | D "metropolitano" | Maritimo | | |
| Local de Aplicação | Pequenas cidades e estradas | Grandes centros urbanos | Em embarcações | | |
| PPM de Enxofre | Até 1.800 | Até 500 | Até 5.000 | | |
| % de Enxofre (em massa) | 0,18 | 0,05 | 0,5 | | |

Fonte: DNC, 1997.

No Brasil há predominação do transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de carga. Por esse motivo, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais

consumido no país. Em 2009, o diesel vendido representou um valor de 41% do volume total de derivados, de modo que o crescimento econômico nos últimos anos tem elevado substancialmente as vendas (SANTANA, 2012).

Em países desenvolvidos, os teores de enxofre encontrados no diesel possuem níveis bem menores, como no Japão onde o teor máximo é de 10 ppm (partes por milhão) de enxofre (S). Em países europeus, desde a metade da década de 90 já havia diesel comercializado com aproximadamente 50 ppm de enxofre. Já em 2005, todo o diesel comercializado na União Europeia passou a ter concentração máxima de enxofre de 50ppm. Esse valor de concentração já havia sido atingido em 1993 nos EUA e nos dias atuais os padrões americanos são de 15 ppm de enxofre (SEST/SENAT, 2012).

Aqui no Brasil a situação é outra. Até meados de 1994, o diesel possuía 13.000 ppm de S. A partir de 1994, passaram a existir no país duas modalidades distintas de óleo diesel previstas em lei: o diesel interior (ou rodoviário) e o diesel metropolitano (SEST/SENAT, 2012).

O óleo diesel deve atender à especificação da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que utiliza ensaios baseados nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A normativa em vigor para o óleo diesel produzido a partir do refino do petróleo e utilizado no transporte rodoviário foi estabelecida pela Resolução ANP n° 15, de 17 de julho de 2006 (SANTIAGO e ROCHA, 2007).

De acordo com SEST/SENAT (2012), o diesel comercializado no interior possui 1.800 ppm de S (S-1800) e o diesel metropolitano possui no máximo 500 ppm de S (S-500). Desde 2009, em algumas cidades e/ou regiões metropolitanas, existe a oferta do diesel mais limpo, com 50ppm de S (S-50) disponível à população ou, em alguns casos, apenas às frotas cativas de ônibus urbanos. Em janeiro de 2012, em virtude da nova fase do PROCONVE, a comercialização do diesel S-50 foi ampliada em território nacional. A partir de 2013, o diesel S-50 foi substituído pelo S-10 e, em 2014, o S-500 substituiu o S-1800. Dessa forma, a partir de 2014 o Brasil só utilizará, para uso rodoviário, o S-10 e S-500 (Figura 4).

Figura 4-Cronograma de implantação do diesel mais limpo no Brasil.



Fonte: SEST/SENAT, 2012.

4.5 Motor Diesel

Rudolf Christian Karl Diesel (1853-1913), foi o engenheiro alemão inventor do motor diesel. Ele foi motivado a partir da conferência sobre termodinâmica na *Polytehnikum* de Munique em 1878, quando o professor Linde, explicou sobre o funcionamento das máquinas a vapor que convertiam apenas de 6 a 10% do poder calorífico do combustível em trabalho (KNOTHE et al., 2007).

Com base nisso, Rudolf Diesel voltou suas atenções a desenvolver uma máquina mais eficiente, que mais tarde viria a ser conhecida como "motor diesel", com eficiência em torno de 26%. A primeira patente de um motor de ignição por compressão surgiu em 1892 e previa até mesmo a queima de carvão pulverizado, porém o título de primeiro motor construído com êxito surgiu em 1895 com Rudolf (Figura 5) (Morrison, 1923).

Figura 5-Primeiro motor diesel.

Fonte: INOVABRASIL, 2011.

Após ser testado com óleo de amendoim, o motor foi finalizado e só se tornou popular a partir da utilização do que era, naquela época, o resíduo do refino de petróleo bruto para obtenção da gasolina. Após alguns anos, um tipo de óleo foi criado pela empresa de petróleo após a morte de Rudolf Diesel para servir como combustível. Esse óleo foi denominado óleo diesel por ser utilizado no motor de Rudolf e passou a ser muito usado por ter um preço mais acessível que os outros combustíveis. Uma das frações foi utilizada como combustível no motor diesel, daí a origem do nome óleo diesel (MA e HANNA, 1999).

Por conseguinte, um dos princípios básicos que levou Diesel à sua invenção foi esquecido, ou seja, um motor que funcionasse com óleo vegetal e que pudesse melhorar de forma significativa o desenvolvimento da agricultura de diferentes países. A grande quantidade de petróleo aliada aos baixos custos dos seus derivados fez, cada vez mais, com que os óleos vegetais caíssem no esquecimento naquela época (LINS; MARCIANO, 2015).

Os motores diesel (Figura 6) são máquinas básicas que produzem energia para veículos utilizados principalmente em atividades que demandem elevada potência, o que inclui ônibus, grandes caminhões, tratores e máquinas para mineração e dragagem. Atualmente, as máquinas diesel também vêm ganhando espaço crescente no mercado mundial de veículos de carga leve, cujos motores fornecem baixa potência. Na Europa, por exemplo, 100% dos veículos de carga pesada e cerca de 60% dos de carga leve são movidos à diesel, incluindo os utilitários, e ainda 20% dos carros para transporte de passageiros (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003).

Figura 6-Motor diesel.



Fonte: LUZ; MATOS, 2013.

O motor diesel é um motor de combustão interna, isto é, que consome a energia calorífica de um combustível para realizar trabalho, com ignição por compressão, podendo estes serem de quatro tempos ou dois tempos. A classificação é feita de acordo com as fases que ocorrem no motor durante seu ciclo de funcionamento, cada uma dessas fases é identificada como tempo e durante um ciclo do motor ocorrem quatro tempos diferentes: admissão, compressão, combustão e exaustão. O motor diesel ou de ignição por compressão funciona segundo o seguinte ciclo de operação:

- 1. Admissão: durante o qual ar puro (sem combustível) é admitido para dentro do cilindro, com a válvula de aspiração aberta.
- 2. Compressão: durante o qual o ar é comprimido, elevando a temperatura acima do ponto de ignição do combustível, com as duas válvulas fechadas.
- 3. Combustão: ocorre a injeção do combustível em um regime que possibilita a combustão sob pressão constante, onde é expandido até Ponto Morto Inferior (PMI), com as duas válvulas fechadas.
- 4. Escape: durante o qual o êmbolo expulsa de dentro dos cilindros os gases resultantes da queima, estando aberta a válvula de descarga. A Figura 7 ilustra as etapas acima descritas (MWM, 2013).

Diante da sua simplicidade e vasta aplicação, o motor de pistões movidos à reação óleo-oxigênio foi rapidamente usado nos lugares mais remotos do planeta, revolucionando o mundo industrial e substituindo os dispendiosos sistemas mecânicos a vapor, que até então movimentavam as locomotivas e o transporte marítimo, por unidades geradoras diesel-elétrica (SANTOS, 2012).

Figura 7-Ciclo de operação do motor diesel.



Fonte: MWM, 2013.

Essa popularidade dos motores à diesel deve-se, principalmente, à eficiência do diesel como combustível em relação à gasolina, o que chega a conferir uma economia relativa de 25 a 45%. Outrossim, o preço do diesel é muito inferior ao de outros combustíveis, o que explica a grande utilização do mesmo em caminhões e ônibus em muitas áreas urbanas (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003).

Os motores diesel apresentam ainda uma incrível durabilidade e, para veículos de carga pesada, o tempo de vida é superior a um milhão de quilômetros, ou seja, cerca de dez vezes mais que a durabilidade apresentada por um motor à gasolina. Assim, as vantagens oferecidas por esse tipo de máquina, tais como durabilidade, segurança e eficiência, justificam sua utilização em vários tipos de automóveis, apesar dos problemas relacionados com os níveis de poluentes sob regulamentação contidos em suas emissões (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996).

Com relação aos processos que levam à emissão de gases no motor a diesel, a combustão, quando completa, significa que a quantidade de ar admitido no sistema forneceu oxigênio suficiente para a total queima do combustível, tendo como produto da reação dióxido de carbono (CO2), água (H2O) e nitrogênio (N2), conforme a Equação (1) abaixo (SANTANA, 2015):

$$C_n H_n + O_2 + N_2 \to CO_2 + H_2O + N_2$$
 (1)

$$C_n H_m + O_2 + N_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 + CO + C_n H_m + NO_x + C$$
 (2)

A exaustão de gases de motores de combustão interna contém várias substâncias poluentes, como: óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) oriundos da queima incompleta influenciados pela própria eficiência da combustão ou

da origem/qualidade do combustível utilizado, conforme descrito na Equação (2) (SANTANA, 2015).

4.6 Principal Poluente Oriundo da Combustão do Diesel: Óxidos de Nitrogênio (NOx)

O termo NOx é usado para reportar-se a todos os sete composto de nitrogênio conhecidos naturalmente, embora apenas dois sejam considerados importantes no que diz respeito à poluição atmosférica, são eles o monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO2). O NO é uma substância incolor, inodora e insípida que, em dias de radiação intensa, é oxidado, transformando-se em NO2 (BAUKAL, 2001).

Os óxidos de nitrogênio são formados, principalmente nas câmaras de combustão de motores de veículos onde, além do combustível, há nitrogênio e oxigênio em alta temperatura, comumente em motores diesel, que combinado, formam óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO2) e outros óxidos de nitrogênio (NOx). Cabe mencionar o óxido nitroso (N2O), é um gás incolor de efeito anestésico, considerado o mais abundante dos compostos atmosféricos e, apesar de não ter importância enquanto poluente troposférico, é o maior componente do efeito estufa na estratosfera (DUCHIADE, 1992; HEISON & KABEL, 1999).

Por serem compostos extremamente reativos, o NO ao reagir com o oxigênio (O2), ozônio (O3) e hidrocarbonetos (HC) se oxida em dióxido de nitrogênio (NO2). Todavia, se houver presença de luz, o NO2 reage com hidrocarbonetos e oxigênio formando ozônio (O3). Logo, o NO2 é um dos principais produtores do ozônio na troposfera, fração da atmosfera em contato com a crosta terrestre (MARTINS, 2012).

O dióxido de nitrogênio (NO2) é altamente tóxico, de cor marrom-avermelhada, com cheiro e gosto desagradáveis e é muito irritante aos olhos e as mucosas nasais, pode provocar enfisema pulmonar, além de se transformar em substâncias cancerígenas no pulmão. O mesmo pode reagir com a água presente no ar e formar um dos principais componentes da chuva ácida: o ácido nítrico (HNO3). Nas reações atmosféricas secundárias, o NO2 associado a hidrocarbonetos é também responsável pelo surgimento do *smog* fotoquímico (FLEXA, 2007).

Esses óxidos ainda podem causar a acidificação do solo e da água, que provocam uma redução no número e diversidade de peixes em lagos e na degradação

de florestas e solos. O excesso de nitrogênio provoca a eutrofização, principalmente em áreas costeiras. A chuva ácida provoca danos aos ecossistemas, desfolhamento das árvores, corrosão de monumentos e edifícios históricos, uma vez que atacam diversos materiais como aço, tintas e outros, além de reduzir os rendimentos agrícolas (PNUMA, 2002).

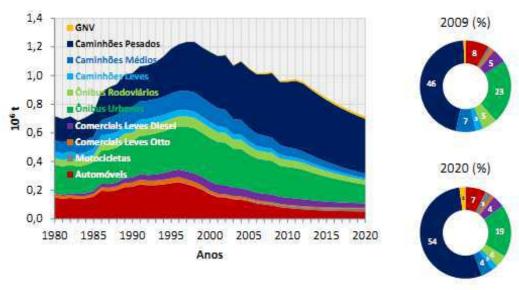


Figura 8-Emissões de NOx por categoria de veículos.

Fonte: MMA, 2011.

O foco da atenção é desviado para a frota de veículos movidos a diesel a partir da observação dos resultados mostrados através de estimativas de emissão de NOx, por categoria de veículos e por tipo de combustível. Na Figura 8 pôde-se observar que houve um crescimento considerável das emissões de NOx entre os anos de 1985 e 1998, atingindo um pico em torno de 1,2 milhões de toneladas ao final dos anos 90, ocasionado, principalmente, pela elevação da frota de veículos do ciclo Diesel anteriores à entrada do PROCONVE. A partir da década de 2000, constata-se uma importante diminuição na curva de emissões, tendência que deverá ser mantida até 2020. Vale salientar a grande importância dos caminhões pesados que responderam por 49% das emissões em 2009, devendo chegar a 54% em 2020, uma vez inalterada a recente preponderância dos caminhões pesados nas vendas de caminhões novos (MMA, 2011).

4.7 Produto Proveniente do Aquecimento da Solução de ARLA: Amônia (NH3)

A amônia (NH3) é um dos compostos mais produzidos no mundo, servindo de matéria-prima para vários produtos como desinfetantes, tintas, plásticos, explosivos, produtos farmacêuticos, entre outros. Entretanto, mais de 80% da amônia produzida é destinada à fabricação de fertilizantes para o uso na produção de alimentos que, consequentemente, continua a aumentar dado o crescimento populacional global (CARVALHO, 2016).

É considerada o terceiro gás nitrogenado, em concentração, mais abundante na atmosfera e suas principais fontes de emissão são a agricultura e fontes naturais, se caracterizando ainda como um dos principais contribuintes para os processos de acidificação e eutrofização em lagos (DAEMME et al, 2012).

Até a década de 20, os veículos não eram tidos como uma importante fonte de emissão de amônia. Entretanto, conforme Sutton et al. (1999), o transporte automotivo é a principal fonte de emissão de amônia não-agrícola. Sua emissão está relacionada à frota de veículos, já que um aumento da sua emissão ocorreu devido à introdução de veículos equipados com conversores catalíticos (SANTANA, 2015).

Por ser um poluente tóxico, a amônia pode causar impactos diretos à saúde pública. A possibilidade de reagir com o ácido sulfúrico ou nítrico é uma das maiores preocupações da emissão desse gás proveniente de fontes móveis, pois este processo contribui com a formação de material particulado secundário na forma de nitrato de amônia (NH4NO3) ou sulfato de amônio ((NH4)2SO4) (ZERVAS et al., 2006).

Por serem partículas menores que 2,5 µm, as mesmas não são retidas através de mecanismos naturais do corpo, chegando até os pulmões e assim provocando danos à saúde do homem. Por outro lado, a amônia pode agir como composto capaz de tamponar, em determinada extensão, a acidez provocada por gases e partículas da atmosfera, em reações com ácidos atmosféricos oriundos da oxidação do dióxido de enxofre (SO2) e óxidos de nitrogênio (NOX). Desta forma, o aumento da amônia gasosa na atmosfera pode, por um lado, atenuar a acidez atmosférica e, por outro, favorecer o aumento na concentração de partículas inaláveis e assim agravar o risco a saúde humana (DAEMME et al, 2012).

4.8 Programa de Controle da Poluição do Ar Por Veículos Automotores – PROCONVE

A Resolução CONAMA nº 18/1986 estabelece, por meio de resoluções, diretrizes, prazos e padrões legais, os níveis de emissão admissíveis para as variadas categorias de veículos automotores, importados ou nacionais. O programa tem como objetivo reduzir os poluentes atmosféricos originados de veículos automotores tomando como base a experiência nacional e adequando os índices à realidade brasileira (BRASIL, 1986).

Coordenado pelo IBAMA, o PROCONVE trouxe uma enorme contribuição para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo PRONAR. Em 28 de outubro de 1993 a Lei Federal nº 8.723 endossou a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, colaborando para induzir o aprimoramento e desenvolvimento tecnológico dos fabricantes de combustíveis, motores e autopeças (SILVA, 2014).

O programa foi baseado nas experiências internacionais, tendo como norte principal a norma EURO, utilizada na Europa. A sua principal meta é a redução da contaminação do ar proveniente das fontes moveis, onde se fixou limites máximos de emissões de poluentes para promover reduções significativas (IBAMA, 2004).

A certificação de protótipos veiculares é o principal pilar do PROCONVE, o que exige das montadoras conceitos de projetos que assegurem um baixo potencial poluidor aos veículos novos, além de uma taxa de deterioração das emissões ao longo de sua vida útil o mais baixa possível (SILVA, 2014).

Visando uma completa diferenciação na essência da concepção entre motores de ciclos Otto e Diesel, o PROCONVE traz de forma separada os veículos leves e pesados, no tocante aos limites de emissão. Para os veículos leves, as fases são representadas como "L" e, para os pesados, são representadas como "P" (Manual PROCONVE/PROMOT, 2011).

Não obstante, a aplicação destes sistemas só é possível com uma drástica redução dos níveis de enxofre no óleo diesel, impedindo assim os efeitos indesejados ou até mesmo danos irreversíveis nos sistemas de pós-tratamento dos gases de escape. Assim, em regra, se não forem empregados combustíveis com baixo teor de enxofre iguais ou menores que 50 ppm de enxofre, neste caso, os sistemas de pós-

tratamento podem deteriorar-se permanentemente (Manual PROCONVE PROMOT, 2011)

4.8.1 PROCONVE - Veículos Pesados

Ainda segundo o PROCONVE e de acordo com a Resolução nº 15, de 13 de dezembro de 1995, existem duas categorias básicas de veículos automotores: veículos leves, com peso bruto total igual ou inferior a 3856 kg; e veículos pesados destinados ao transporte de carga ou passageiros com massa total máxima maior que 3856 kg (BRASIL, 1995).

A partir dessa classificação foram estabelecidas as datas de implementação de cada fase para os motores diesel destinados a veículos pesados, fabricados e comercializados no Brasil, ficando as montadoras obrigadas a adequarem suas tecnologias para o atendimento desse prazo (MARTINS, 2012).

Tabela 2-Estratégia de implantação do PROCONVE para veículos pesados.

| Fase | Implantação | Característica / Inovação |
|---------|---------------------|---|
| P1 e P2 | 1990-1993 | Já em 1990 estavam sendo produzidos motores com níveis de emissão menores que aqueles que seriam requeridos em 1993 (ano em que teve Início o controle de emissão para veículos deste tipo com a introdução das fases P1 e P2). Nesse período, os limites para emissão gasosa – fase P1 – e material particulado (MP) – fase P2 – não foram exigidos legalmente |
| P3 | 1994-1997 | O desenvolvimento de novos modelos de motores visaram a redução do consumo de combustível, aumento da potência e redução das emissões de NO _x por meio da adoção de intercooler e motores turbo. Nesta fase se deu uma redução drástica das emissões de CO (43%) e HC (50%) |
| P4 | 1998-2002 | Reduziu ainda mais os limites criados pela fase P3 |
| P5 | 2003-2008 | Teve como objetivo a redução de emissões de MP, NO _x e HC |
| P6 | 2009-2011 | Em janeiro de 2009 deveria ter se dado o início à fase P6, conforme Resolução CONA- MA nº 315 de 2002, e cujo objetivo principal, assim como na fase P5, era a redução de emissões de MP, NO _x e HC |
| P7 | A partir de 2012 | Resolução CONAMA nº 403 de 2008 introduz uma fase que demanda sistemas de controle de emissão pós-combustão (catalisadores de redução de NO, e/ou filtros de MP) |

Fonte: MMA, 2011.

A partir de primeiro de março de 1994, no mínimo 80% dos motores produzidos pelas montadoras deveriam atender os limites da fase P-2, sendo que os remanescentes deveriam continuar atendendo os limites da fase P-1. A partir de primeiro de Janeiro de 1996, 80% dos motores produzidos deveriam atender os limites

estabelecidos pela fase P-3, os restantes deveriam se manter dentro dos limites da fase P-2. Em primeiro de Janeiro de 2000, no mínimo 80% dos motores produzidos a partir desta data deveriam atender os limites da fase P-4, os remanescentes deveriam estar dentro dos limites da fase P-3, em 2002 100% dos motores já deveriam atender os limites da fase P-4. A partir de primeiro de janeiro 2006, no mínimo 80% dos motores produzidos deveriam atender os limites da fase P-5, e os remanescentes deveriam atender os limites da fase P-6. Em primeiro de Janeiro de 2012 todos os motores diesel fabricados deveriam atender os limites da fase P-6. Em primeiro de Janeiro de 2012 todos os motores diesel produzidos deveriam atender os limites da fase P-7, como observamos na Tabela 2 (FLEXA, 2007).

4.8.2 Limites De Emissões Por Fases Do PROCONVE

Quadro 8-Limites das emissões para veículos pesados a diesel (g/kWh).

| PROCONVE | со | нс | Nox | MP | Vigência | NORMA (CONAMA) | Teor de enxofre |
|---------------|--------|-------|--------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| Fase I (P1) | 14,00* | 3,50* | 18,00* | 120 | 1989 a 1993 | Res. 18/86 | 12 |
| Fase II (P2) | 11,20 | 2,45 | 14,40 | 0,60 | 1994 a 1995 | Res. 08/93 | 3.000 a 10.000 ppm |
| Fase III (P3) | 4,90 | 1,23 | 9,00 | 0,40 ou 0,701 | 1996 a 1999 | Res. 08/93 | 3.000 a 10.000 ppm |
| Fase IV (P4) | 4,00 | 1,10 | 7,00 | 0,15 | 2000 a 2005 | Res. 08/93 | 3.000 a 10.000 ppm |
| Fase V (P5) | 2,10 | 0,66 | 5,00 | 0,10 ou 0,13 ² | 2006 a 2008 | Res. 315/02 | 500 a 2.000 ppm |
| Fase VI (P6) | 1,50 | 0,46 | 3,50 | 0,02 | 2009 a 2012 ³ | Res. 315/02 | 50 ppm |
| Fase VII (P7) | 1,50 | 0,46 | 2,00 | 0,02 | a partir de 2012 | Res. 403/08 | 50 ppm |

Notas:

Fonte: LAREIRA, 2010.

Monóxido de Carbono (CO), Hidrocarbonetos (HC), Óxidos de Nitrogênio (NOx) e Material Particulado (MP) são os principais poluentes que devem ser controlados. Observam-se reduções significativas nos limites de emissão da fase P7 comparadas

^{*} não foram exigidos legalmente;

^{1 0,70} para motores até 85 kW e 0,40 para motores com mais de 85kW;

² motores com cilindrada unitária inferior a 0,75dm³ e rotação à potência nominal superior a 3000 RPM;

³ não entrou em vigor na data prevista.

a fase P5 para veículos novos, uma redução de 60% nos limites de emissão dos óxidos de nitrogênio (NOx) e 80% de material particulados (MP), como mostra-se no Quadro 3 que contém limites para atendimento em cada fase (MARTINS, 2012).

A Figura 9 a seguir permite analisar a evolução dos limites de emissão ao longo das fases do PROCONVE para veículos pesado. É possível perceber reduções significativas nos limites de emissão tolerados para veículos novos, principalmente se for comparada com a nova fase P-7 (LINS; MARCIANO, 2015).

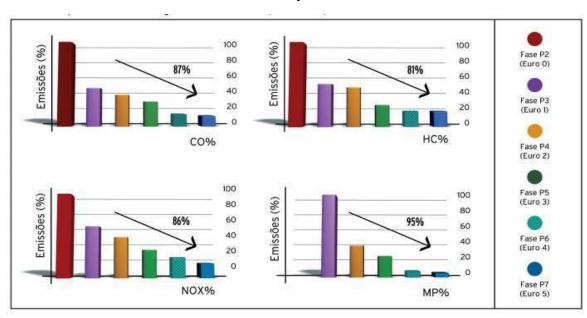


Figura 9-Redução das emissões ao longo das fases do PROCONVE para veículos pesados.

Fonte: SEST/SENAT, 2012.

4.8.3 PROCONVE - Fases "P"

Para alcançar os limites constituídos pelas sucessivas fases, a indústria automobilística investiu em novas tecnologias de redução das emissões de poluentes nos veículos, introduzindo no mercado novas tecnologias como por exemplo os catalisadores, responsáveis por parte do pós-tratamento dos gases e os sistemas de injeção eletrônica, que melhoram o processo de queima do combustível, reduzindo as emissões (LINS; MARCIANO, 2015).

Segundo JUNIOR (2008), nas fases P-3 e P-4 foram inseridas as bombas injetoras de alta pressão, os motores turbo e intercooler. Na fase P-5, houve a introdução do módulo eletrônico e injeção eletrônica de altíssima pressão e, na fase

P-6, houve a inserção do sistema de escapamento com SCR e injeção de ureia. Na fase P-7 foi adicionado o módulo eletrônico OBD (*On Board Diagnose*).

Apesar de o marco normativo ser estabelecido na resolução CONAMA nº 315/2002, a fase P-6 não foi implantada na data prevista. O motivo foi o atraso na especificação do diesel a ser comercializado no interior e nas regiões metropolitanas e, consequentemente, a inviabilização da produção de combustíveis e de inovações tecnológicas de motores (BRASIL, 2002).

Uma vez consolidado o impasse, o CONAMA aprovou uma nova fase (P-7) para veículos pesados, por meio da Resolução nº 403 em novembro de 2008, com limites ainda mais rígidos de emissão, e que entrou em vigor em 1º de janeiro de 2012. Essa fase resulta na disponibilização ao mercado de um óleo diesel com teor aproximado de 10 ppm de enxofre (BRASIL, 2008).

A diminuição da concentração de enxofre presente no combustível constituía condição *sine qua non (indispensável)* para o atendimento dos limites estabelecidos na fase P-6, uma vez que a formação de compostos de enxofre na combustão contribui para o denominado "envenenamento" do catalisador, o que impede o bom funcionamento do mesmo na redução das emissões de NOx e HC (MARTINS; PIERRE, 2013).

Seguindo cronograma em vigor, as indústrias automobilísticas e de combustíveis tiveram até 2016 para se adaptarem às novas normas técnicas, disponibilizando no mercado brasileiro diesel e motores nos padrões que já são adotados na Europa (MARTINS; PIERRE, 2013).

4.8.4 PROCONVE P-7 ou Euro V

Como a maioria das montadoras de veículos comerciais nacionais é de origem europeia, o padrão adotado em solo nacional foi importado e adaptado para o país. Desse modo, a fase P-7 no Brasil corresponde a Euro V da política de emissão de gases do país modelo (TAVARES, 2012).

Na etapa EURO V o foco se manteve na diminuição de NOx, permanecendo os limites emissões de materiais particulados. Isso fez com que as montadoras dos veículos adotassem sistemas mistos ou mais sofisticados para chegar aos níveis de emissões desejados (MARTINS, 2012).

Essa nova etapa trouxe uma característica surpreendente ao exigir que o próprio sistema fosse capaz de diminuir a potência do motor, caso o mesmo não atingisse os limites estipulados de emissões. Assim sendo, uma nova técnica foi incluída, o OBD (diagnóstico de bordo), que monitora e registra permanentemente mais de 200 possibilidades de falhas, especialmente as do sistema de pós-tratamento do gás de escapamento. O OBD atua quando algo está errado e alerta o motorista por meio de luzes indicadoras no painel (ANFAVEA, 2012).

Todavia, a aplicação do sistema de pós-tratamento e OBD só é possível com uma drástica redução dos níveis de enxofre no óleo diesel, para impedir efeitos indesejados ou até mesmo danos irreversíveis nos sistemas. Assim, em regra, se não forem empregados combustíveis com teor de enxofre iguais ou menores que 50 ppm, os sistemas de pós-tratamento podem deteriorar-se permanentemente (LUZ; MATOS, 2013).

Foi pensando nisso que o CONAMA elaborou, em 11 de novembro de 2008, a resolução nº 403, para garantir o funcionamento do sistema e exigir a utilização de um combustível mais limpo, visando uma redução da emissão de poluentes veiculares. A partir de 2012, os veículos P7 foram abastecidos com o diesel S50, de 50 ppm de enxofre, sendo que, a partir de 2013 o S50 será substituído pelo S10, bem como exige a normativa (Manual PROCONVE PROMOT, 2011).

Na nova fase P-7, foi determinada também a utilização da solução aquosa contendo 32,5% do agente redutor líquido automotivo - ARLA 32, além do emprego do sistema catalisador. Trata-se de composto não tóxico, não explosivo, que pode ser transportado sem problemas e que, principalmente, não é nocivo ao meio ambiente (DIN 70070, 2005).

4.9 Sistema SCR

O PROCONVE P-7 exigiu novas tecnologias para veículos pesados e, por esse motivo, foram criados 2 tipos de sistema para atender as exigências da norma da fase atual do programa. Uma tecnologia é a recirculação do gás de escapamento, chamada de EGR (Exhaust Gas Recirculation- Recirculação de gases de escape), onde o gás de escape retorna à admissão, reduzindo a temperatura da combustão e eliminando óxido de nitrogênio (NOx). Adicionalmente a esse processo, é necessário um sistema

de turbo-alimentação mais complexo e filtro de partículas no sistema de escape para tornar esse sistema adequado. Outra tecnologia é a redução catalítica seletiva, SCR (Selective Catalityc Reduction- Redução Catalítica Seletiva), que consiste basicamente na pulverização de um reagente líquido no gás de escapamento, ocorrendo uma reação química no catalisador que praticamente neutraliza os resíduos de NOx. Quanto ao material particulado (MP), esse poluente é reduzido no próprio motor, durante a combustão com tecnologias empregadas no próprio sistema de injeção eletrônica (LUZ; MATOS, 2013).

A tecnologia SCR foi adaptada da legislação europeia, que implantou esse sistema quando lançou a Fase EURO 5 do programa veicular de redução de poluentes europeu, em 2008. Essa tecnologia atualmente abrange a grande maioria dos veículos pesados comercializados no Brasil após 2012, e é também conhecida como sistema de pós-tratamento de NOx, pois visa fazer a redução do poluente no catalisador, após a saída da câmara de combustão (PAULA; DEMARCHI, 2013).

Memoravelmente, o processo de SCR foi desenvolvido pela *Engelhard Corporation*, nos Estados Unidos, e patenteado em 1957. A primeira aplicação prática ocorreu no Japão na década de 70. Desde então o SCR tem sido empregado principalmente em motores diesel marítimos e em motores estacionários (usina termoelétricas e geradores) na Europa e nos Estados Unidos (SANTANA, 2015).

Os sistemas de pós-tratamento de gases, que é o caso do SCR, são geralmente utilizados depois de se esgotarem todos os recursos para o controle de poluentes tóxicos através do aperfeiçoamento do próprio motor de combustão. O objetivo da adoção dessa medida é atender às exigências dos limites de emissões de gases tóxicos que, cada vez mais restritivos, tornam indispensável o aprimoramento dos sistemas de controle e do processo de combustão, estabelecendo desse modo um dispositivo externo ao motor usando um catalisador (MARTINS, 2012).

O sistema de Redução Catalítica Seletiva (Selective Catalytic Reduction – SCR), é o mais empregado atualmente devido a sua eficiência, seletividade e economia. Segundo Koebel et al. (2000), 90% da emissão gasosa regulamentada de veículos movidos a diesel é composta por NO. Entretanto, a utilização do SCR pode reduzir este valor, por consistir em injeção de uma solução aquosa à base de ureia (ARLA-32) (SANTANA, 2015).

Os principais componentes do sistema SCR são:

- Módulo fornecedor de ARLA-32: é responsável por enviar o ARLA-32 do tanque à unidade dosadora.
- Unidade dosadora / injetor de ARLA-32: adiciona ARLA-32 no tubo de decomposição.
- Módulo de controle de dosagem: controla eletronicamente todos os componentes do sistema.
- Sensores de temperatura e de NOx: monitoram a temperatura e as emissões de NOx, possibilitam uma lógica para a dosagem e lâmpadas de aviso no painel.
- Tubo de decomposição: decompõe o ARLA-32 em amônia, maximizando a mistura com os gases de escape.
- Processador de gases de escape: realiza a conversão de NOx no catalisador durante a emissão de gases e reduz ruídos do processo. A Figura 10 esquematiza o processo (LUZ; MATOS, 2013).

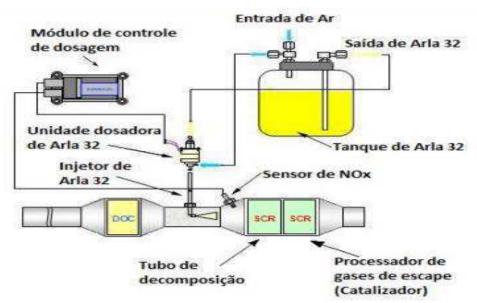


Figura 10-Esquema do sistema SCR.

Fonte: LUZ; MATOS, 2013 (Adaptado de Servotech.com).

O sistema SCR é ativado somente quando ocorre a injeção da solução de ureia no sistema de exaustão do veículo. O ARLA é adicionado no sistema onde, devido à elevada temperatura dos gases de escape, a água contida na solução é evaporada, resultando na ureia como produto final, segundo a reação abaixo (SANTANA, 2015):

$$NH_2-CO-NH_{2(aquoso)} \rightarrow NH_2-CO-NH_{2(s\'olido)}+xH_2O_{(g\'as)}$$

A partir disso, a ureia se decompõe e forma amônia (NH3) e ácido isocianídrico (HCNO) estável (SANTANA, 2015):

$$NH_2 - CO - NH_{2(s\'olido)} \rightarrow NH_{3(g\'as)} + H_2O_{(g\'as)}$$

De acordo com Manavella (2012), esta decomposição pode ocorrer através de dois processos: Quando o vapor de água é o agente para a decomposição, o processo se dá por hidrólise; ou quando o agente para a decomposição é a elevada temperatura dos gases, o processo é por termólise.

A posteriori, o ácido isocianídrico é oxidado pela água originada do processo de combustão, formando amônia (NH3) e gás carbônico (CO2) (SANTANA, 2015):

$$HCNO_{(g\acute{a}s)} + H_2O_{(g\acute{a}s)} \rightarrow NH_{3(g\acute{a}s)} + CO_{2(g\acute{a}s)}$$

Com temperaturas variando entre 200 e 450°C dentro do SCR, a amônia (NH3) reage com os óxidos de nitrogênio (NOx), liberando nitrogênio (N2) e água (H2O), conforme as reações descritas abaixo por Manavella (2012). A mesma acontece devido aos óxidos de nitrogênio da exaustão de um motor diesel serem compostos basicamente por óxido nitroso (NO).

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$
 (Reação SCR padrão)
$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

A Figura 11 apresenta uma configuração típica de sistema SCR e as reações essenciais que ocorrem nesse tipo de pós-tratamento:

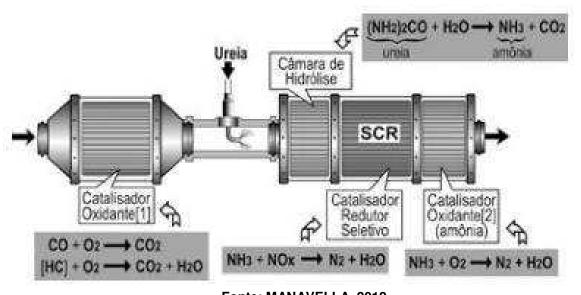


Figura 11-Sistema SCR e suas principais reações químicas.

Fonte: MANAVELLA, 2012.

As principais desvantagens do emprego do SCR são a necessidade de um tanque extra para o agente redutor e a baixa atividade na remoção de NOx a baixa temperaturas (< 300°C), pois a liberação de amônia necessita de calor. A alta seletividade e efetividade na remoção de NOx a altas temperaturas (> 300°C) acaba sendo uma vantagem do sistema (FLEXA, 2007).

Com o intuído de reduzir o consumo, a combustão dentro da câmara é otimizada ao máximo atingindo temperaturas bastante altas e queimando a maior parte dos compostos de carbono, o que acaba minimizando a emissão de material particulado. Porém, a grande disponibilidade de oxigênio aliado à altas temperaturas promove a formação de óxidos de nitrogênio (NOx), que ultrapassam o limite de emissão legislada (MELO et al, 2015).

Para resolver esse impasse é utilizado o catalisador SCR, que consiste na injeção controlada de uma solução de ureia e água desmineralizada que, em contato com a alta temperatura dos gases de escape, neutraliza o NOx (MELO et al, 2015).

4.10 Agente Redutor Líquido Automotivo (ARLA-32)

ARLA-32 é conhecido na Europa como *AdBlue* e DEF nos Estados Unidos. Essa solução tem sido usada para o controle da emissão de óxidos de nitrogênio (NOx) oriundas dos gases de escapamento dos veículos e motores diesel equipados com os sistemas de Redução Catalítica Seletiva (AEA, 2012).

O ARLA consiste basicamente em um reagente liquido a base de ureia, injetado no escapamento por um sistema de dosagem de veículos pesados que utilizam a tecnologia SCR, sendo uma solução contendo 32,5% de ureia de alta pureza e 67,5% de água desmineralizada (LINS; MARCIANO, 2015).

Por ser uma solução transparente de ureia em água desmineralizada, o agente redutor não é tóxico e possui manuseio seguro. Ele não é explosivo, inflamável ou danoso ao meio ambiente, classificando-se como produto de categoria de risco mínimo no transporte de fluídos. O número 32 refere-se ao nível de concentração da solução de ureia (32,5%) em água desmineralizada (AEA, 2012).

Nos veículos produzidos para atender a legislação PROCONVE P-7 existe um tanque especifico para o ARLA-32, no cofre do motor ou em suporte externo fixado ao chassi, desse modo o produto não entra em contato direto com o combustível. Logo

após a combustão, através do gerenciamento eletrônico do motor, a solução de ureia é pulverizada junto aos gases de escape e se combina quimicamente com o NOx para formar os não tóxicos nitrogênio (N2) e água (H2O). As reações químicas que ocorrem são mostradas na Figura 12 (CNT, 2012).

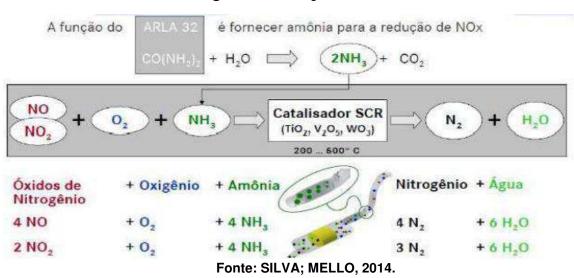


Figura 12-Atuação do ARLA.

O consumo estimado de ARLA é de aproximadamente 5% de diesel, ou seja, serão utilizados aproximadamente 5 litros de ARLA 32 para 100 litros de diesel. Cabe mencionar que o produto não é um aditivo do óleo diesel e não deve ser misturado de maneira alguma com o combustível, pois essa prática ocasionaria aumento das emissões e danos irreparáveis no sistema SCR.

O IBAMA, através da Instrução Normativa nº 23 de 11 de julho de 2009, introduziu o ARLA no mercado brasileiro. Essa normativa especifica suas características físico-químicas, define suas propriedades e os limites máximos das substâncias encontradas nessa solução (PAULA; DEMARCHI, 2013).

Como mostra-se na Figura 13, o ARLA-32 é vendido em várias quantidades no mercado. Em galões de 10 e 20 litros, tambores de 200 litros, IBC's de 1000 litros com sistema de abastecimento ou granel incluindo instalações para armazenamento e abastecimento (SILVA; MELLO, 2014).

Figura 13-Tipos de embalagens para venda de ARLA.



O ARLA 32 é disponibilizado aos usuários através das concessionárias dos fabricantes de veículos, dos postos de combustíveis e também pelos fabricantes do produto. O consumidor deve estar atento a conformidade do produto com a norma NBR/ISO 22.241, que especifica os requisitos de qualidade para o ARLA. Também deve verificar a sua certificação pelo INMETRO, conforme a Portaria nº 139 de 21 de março de 2011, e se o mesmo possui o respectivo selo na embalagem, garantindo sua especificação e qualidade (LUZ; MATOS, 2013).

4.10.1 Especificações do Agente Redutor ARLA-32

Apesar de ser um dos principais componentes do sistema SCR, para ser utilizado o agente redutor deve atender às especificações da IN nº 23/2009 do IBAMA. No Quadro 4 são apresentadas as caracterizações do produto (IBAMA, 2009):

Quadro 9-Especificações do ARLA-32.

| ESPECIFICAÇÕES | VALORES | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Ureia | 31,8 a 33,2 % por peso | | | | |
| Alcalinidade como NH3 | Máximo 0,2 % por peso | | | | |
| Biureto | Máximo 0,3 % por peso | | | | |
| Insolúveis | Máximo 20 mg/kg | | | | |
| Aldeído | Máximo 5 mg/kg | | | | |
| Fosfato (PO4-3) | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Alumínio | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Cálcio | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Ferro | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Cobre | Máximo 0,2 mg/kg | | | | |
| Zinco | Máximo 0,2 mg/kg | | | | |
| Cromo | Máximo 0,2 mg/kg | | | | |
| Níquel | Máximo 0,2 mg/kg | | | | |
| Magnésio | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Sódio | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Potássio | Máximo 0,5 mg/kg | | | | |
| Densidade a 20°C | 1087.0 a 1093.0 kg/m ³ | | | | |
| Índice de refração a 20°C | 1,3814 a 1,3843 | | | | |

Fonte: IBAMA, 2009.

Estas especificações, quando respeitadas, garantem os resultados da redução catalítica do NOx nas emissões, também contribuindo para a preservação do meio ambiente e do equipamento. O uso de uma solução fora padrão legal faz com que a conversão de óxidos de nitrogênio (NOx) seja ineficiente, fazendo com que o veículo ultrapasse os limites de emissões definido pelo PROCONVE, além de danificar seriamente o sistema SCR, em virtude da deposição de minerais e outros contaminantes no catalizador. Esse componente danificado compromete inclusive a redução de outros poluentes controlados pela legislação, visto que se torna inapropriado para o uso (PAULA; DEMARCHI, 2013).

O motor só funcionará adequadamente com o produto fabricado de acordo com as especificações técnicas e, dependendo da categoria do veículo, poderá perder de 25% a 40% do seu torque (ANFAVEA, 2012).

Quando mantido em temperaturas médias de até 30°C, o ARLA-32 apresenta um prazo de validade de um ano e, se mantido em temperatura que variam de 30 a 35°C, seu prazo de validade cai para 6 meses. É importante lembrar que a exposição à luz solar deve ser evitada (PAULA; DEMARCHI, 2013).

4.10.2 Ureia para ARLA

Foi Friedrich Wohler, em 1828, que sintetizou artificialmente a partir do aquecimento de cianato de amônio (NH4CNO). Mas, somente no ano de 1933 a Du Pont iniciou o processo de produção da ureia, na cidade de Belle, Virginia Ocidental e foi a única empresa americana a produzir ureia em escala comercial até 1950 (MIGUEL, 2009).

Atualmente, a produção de ureia é um processo de suma importância para o setor industrial e para o setor agrícola, sendo utilizada como fonte de nitrogênio para as culturas. É produzida em diversos países e possui uma produção mundial em torno de 80 milhões de toneladas por ano (SANT'ANA, 2011).

A ureia a ser empregue no processo de produção de ARLA-32 é tida como tecnicamente pura, podendo ser produzida industrialmente obedecendo a Instrução Normativa nº 23/2009 do IBAMA. Estes padrões foram estabelecidos para evitar a utilização de ureia com grau agropecuário e até mesmo ureia com grau técnico, pois estas contêm contaminantes que ultrapassam os limites de certas impurezas que são indesejadas para na fabricação do agente redutor (SEBASTIÃO, 2015).

A carbamida, mais comumente chamada de ureia, é composta por CO(NH2)2, que consiste em um sólido cristalino, incolor e orgânico que quando aquecido se transforma em amônia. A Tabela 6 mostra as características da ureia para produção de ARLA-32 de acordo com a norma do IBAMA já mencionada (LINS; MARCIANO, 2015):

Quadro 10-Características da ureia.

| ESPECIFICAÇÕES | VALORES | | |
|---------------------------------|---|--|--|
| Fórmula Molecular (ureia) | (NH2)2CO ou CH4N2O | | |
| Solubilidade em água | Ilimitada | | |
| Aspecto | Transparente e incolor | | |
| Cheiro | Sem cheiro ou com um leve cheiro a amoníaco | | |
| Ponto de cristalização | − 11,5 °C aprox. | | |
| Viscosidade (a 25°C): | 1,4 mPas aprox. | | |
| Condutividade térmica (a 25°C): | 0,570 W/m K aprox. | | |
| Calor específico (a 25°C): | 3,40 kJ/kg K aprox. | | |
| Tensão superficial | mín. 65 mN/m | | |

Fonte: IBAMA, 2009.

A diluição do ARLA é indicada pela baixa concentração de ureia, assim como se o seu valor estiver acima do especificado são indícios de evaporação da água por baixa utilização do reagente, sendo casos passíveis de autuação por desconformidade do produto ou do veículo (AEA, 2012).

4.10.3 Água para ARLA

A água desmineralizada possui vasta aplicação como em indústrias farmacêuticas, alimentícias, em unidades de geração de vapor em caldeiras de alta pressão, no processo de produção de ARLA, dentre outras. Para atender a esses mercados é necessário um grande volume de água desmineralizada (CUNHA, 2006).

A água que será usada na dissolução da ureia para produção de ARLA não deve ser uma água bruta, como especifica a Portaria do INMETRO nº 447, de 22 de novembro de 2010, devendo atender os requisitos da NBR ISO22241-1, na qual rege que o grau de pureza da água utilizada para tal processo deve ser o grau de pureza 3. Para obtenção desse grau de pureza utilizam-se os métodos de destilação simples, deionização, filtragem ou osmose reversa (ABNT, 2011).

4.10.4 Produção de ARLA

De forma simplificada, o processo de produção de ARLA é realizado nas seguintes etapas:

- 1 A água bruta do tanque de armazenamento é encaminhada para tratamento através do processo de osmose reversa, ou pode ser comprada;
- 2 Após o processo de osmose reversa a água é encaminhada para um tanque depósito de água desmineralizada;
- 3 São encaminhadas as matérias-primas para o misturador;
- 4 Ao termino do processo de mistura o produto é encaminhado para os tanques depósito de produto acabado;
- 5 O produto é envasado e encaminhado para expedição como mostra a Figura 14 (SILVA; MELLO, 2014).

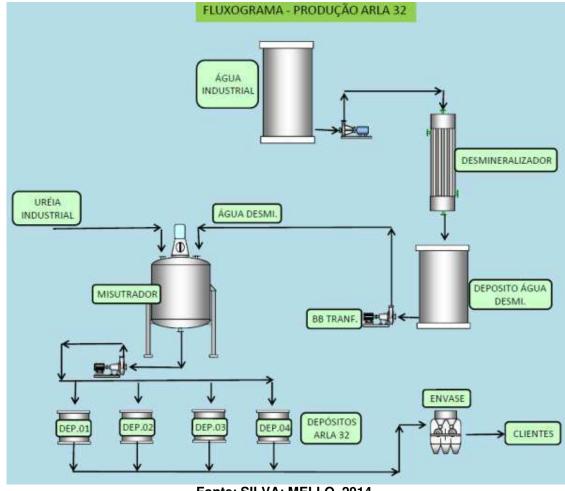


Figura 14-Esquema de produção de ARLA.

Fonte: SILVA; MELLO, 2014.

Cabe mencionar que a temperatura de produção e armazenamento precisa estar no máximo em 30ºC para garantir uma validade de 1 ano do produto final (ABNT, 2011).

O uso de ureia fertilizante e pecuária no preparo do ARLA 32 não é recomendado, pois nestes produtos é encontrado formaldeído em concentração elevada e biureto em teores superiores a 1%, o que inviabiliza seu uso na formulação do ARLA 32 e vai de encontro a legislação. O uso da ureia industrial, embora seja isenta de formaldeído, também não é recomendado para o preparo do ARLA 32 por seu alto valor de biureto (MELO et al, 2015).

O biureto é considerado um contaminante do processo de produção de ureia, sendo um fator limitante para a produção do ARLA 32, produto no qual o teor máximo aceito é de 0,3%. Ele é gerado principalmente nas etapas de processo em que o teor de amônia livre é baixo e a temperatura encontra-se elevada, por exemplo, na seção de concentração e na de acabamento, sendo formado pela reação de duas moléculas de ureia com a perda de uma molécula de amônia (MELO et al, 2015).

4.11 Problemas na Implantação da PROCONVE P-7

Segundo diretor da ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores) Alan Kardec, poucos donos de postos de combustível no país manifestaram interesse em revender o diesel S50, no ano antecedente a fase P-7 (SANT'ANNA, 2012).

A Petrobrás afirma que os novos caminhões da fase P-7 são cerca de 10 a 20% mais caros que os produzidos anteriormente, sendo maior o aumento no preço de veículos mais leves. Os novos motores são mais econômicos em aproximadamente 5 a 8%, e os intervalos de manutenção serão maiores, porém o valor do diesel aumentou, elevando assim o custo do frete (SANT'ANNA, 2012).

A Figura 15 a seguir apresenta a preocupação dos fabricantes com os problemas relacionados ao aumento na manutenção e no estoque de componentes (23%), diferenças no consumo dos combustíveis e perda no rendimento dos motores foram problemas citados por 15% e 14% das empresas, respectivamente, no início de 2012. Observou-se também que a maior descrença está relacionada ao surgimento de defeitos inesperados nos motores, que foi mencionada por 25% das empresas (BRIDI; COSTA; WANDER, 2012).

Diferença no consumo dos combustíveis

15%

Rendimento dos motores
14%

Defeitos inesperados
25%

Maior manutenção
23%

Maior estoque
23%

Figura 15-Problemas esperados pelos fabricantes com a implantação do PROCONVE P-7 e uso de ARLA.

Fonte: BRIDI; COSTA; WANDER, 2012.

Percebe-se portanto que, no primeiro ano de implantação da nova fase, ainda faltavam informações que pudessem esclarecer sobre a implantação da P-7. É de se esperar que haja desconfiança quanto à disponibilidade do combustível e da infraestrutura necessária, visto que a grande maioria das empresas não obteve informações a partir do governo (BRIDI; COSTA; WANDER, 2012).

A inquietude com relação ao ARLA-32 foi o risco de contaminação no transporte, pois o mesmo deve ser transportado somente por tanques de aço inoxidável ou recipientes de plástico de boa qualidade. Cabe lembrar que o sistema de tratamento de gases de escapamento, incluindo o agente líquido redutor automotivo, é considerado equipamento obrigatório (SANT'ANNA, 2012).

Com relação a utilização de ARLA 32 em desconformidade com as legislações, o Código de Trânsito Brasileiro (CTB) considera infração grave e autua o motorista com 5 pontos na carteira de habilitação, conforme previsto no artigo 230, inciso IX do CTB. Vale salientar que a utilização de ARLA em condições ilegais ou a utilização de dispositivos proibidos, como chips, aumenta a emissão de poluentes e causa danos ao veículo (SILVA; MELLO, 2014).

Se essas irregularidades forem constatadas, o responsável é autuado e o veículo pode ser apreendido com base no Decreto Federal nº 6.514/2008, artigos 68 e 71. A multa para cada um dos artigos atinge R\$ 10.000,00 (dez mil reais) por veículo e sua liberação, em caso de apreensão, é condicionada à correção da irregularidade (AEA, 2012).

O refratômetro digital é usado para medir a concentração de ureia do ARLA 32 e consiste em um equipamento confiável e sem partes móveis. Para verificações fáceis e precisas, basta colocar algumas gotas de ARLA 32 no prisma, iniciar a medição e a concentração de ureia será exibida em poucos segundos no display do equipamento. Para a comercialização, o valor deve estar entre 31,8 e 33,2% mas, para fiscalização no veículo, admite-se uma tolerância adicional prevendo eventuais variações no próprio veículo, podendo variar de 30 a 35% (Figura 16) (AEA, 2012).

Além da diluição, existe também a utilização de ureia agrícola ou industrial e água não desmineralizada como a proveniente de torneira que, com base na legislação, é caracterizada adulteração do sistema. Para avaliar se existe este tipo de adulteração, é utilizado reagente denominado Negro de Eriocromo T que é capaz de

identificar presença de minerais não permitidos não especificados na norma (SILVA; MELLO, 2014).

Figura 16-Refratômetro digital.



Fonte: AEA, 2012.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante o que foi apresentado no presente trabalho é notório que o setor de transportes vem experimentando novos rumos, entretanto, os problemas decorrentes da expansão da frota e das emissões atmosféricas tem demandado a contínua melhoria da qualidade dos combustíveis e das tecnologias empregadas nos veículos, sobretudo nas grandes cidades, visando a saúde do meio ambiente, bem como da população.

É oportuno esclarecer que, a poluição atmosférica está associada aos aumentos significativos de admissões hospitalares e à mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares. Grupo de riscos como crianças, idosos e indivíduos com doenças respiratórias e cardiovasculares, bem como integrantes dos segmentos menos favorecidos do ponto de vista socioeconômico, são os mais afetados pela poluição do ar que, ao longo dos anos, levam à redução da expectativa de vida. Ou seja, a consequência imediata da exposição da população à poluição do ar é a deterioração da saúde pública, que é observada nos centros urbanos.

Nesse sentido, a preocupação com o enriquecimento da legislação ambiental tornou-se uma obrigação em diversos setores do país. Com isso, os envolvidos com a indústria automobilística receberam a missão de adequar as emissões dos gases do sistema de exaustão dos veículos à legislação ambiental. Houve então a necessidade da criação de novos dispositivos.

Cabe mencionar que os níveis de emissões veiculares no país são administrados pelo PROCONVE que, há cerca de três décadas, tem trazido melhorias ambientais. Os resultados alcançados pelo PROCONVE mostram que a estratégia para sua implantação foi acertada, e seu êxito se deve a adoção de fases cada vez mais restritivas credenciando-o como um dos programas mais bem sucedidos em termos de políticas para a esfera ambiental.

O PROCONVE trouxe grandes benefícios para o ar das cidades maiores, detentoras de grandes frotas de ônibus e caminhões. Esse programa proporcionou ao país um avanço significativo no que diz respeito aos padrões tecnológicos nacionais, com inversões de milhões de dólares em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, produção industrial de máquinas e equipamentos relativos ao controle de emissões atmosféricas de veículos automotivos, treinamento e capacitação de funcionários de instituições nos

diversos níveis (federal, estadual e municipal), inclusive empresas privadas (produtoras e montadoras), funcionários de instituições certificadoras, entre outras.

Além disso, o programa contribui efetivamente para a redução de internações hospitalares por doenças cardiorrespiratórias, devido à contaminação do ar, bem como reduz a incidência de óbitos causados pela poluição do ar, notadamente nas cidades.

Apesar dos benefícios, com a chegada da nova fase P-7 do PROCONVE, houve um aumento no custo dos veículos da ordem de 15 a 20% pela incorporação das novas tecnologias e os custos de manutenção desses novos motores também ficaram relativamente mais caros. Em relação aos custos dos combustíveis mais limpos, adequados à nova fase, o aumento foi na ordem de 20% em média. Acrescentam-se ainda os custos do ARLA-32, com agravante de que a precificação é dada pelos fabricantes, sem qualquer interferência do poder público.

Em conjunto com o PROCONVE P-7, se faz necessário a adoção de outras medidas, como a ações restritivas de circulação de caminhões em centros urbanos, incentivo ao uso de locomoção em bicicletas, com acessibilidade em todos os meios de transportes. Somente dessa forma pode-se ter um ambiente com melhor qualidade de vida.

Outro aspecto relevante é o uso do sistema SCR como uma alternativa para reduzir as emissões de NOx na atmosfera dos veículos movidos a diesel. Em função disso, percebe-se neste estudo que as atuais exigências quase beiram a anulação dos poluentes de modo que para cumprir com estes limites, tecnologias diferentes envolvendo abordagens diferentes, têm sido empregadas.

Em suma, esse sistema de pós-tratamento de gases, chamado de SCR, apresenta grande vantagem em termos de redução dos teores de óxidos de nitrogênio emitidos ao empregar ureia numa concentração de 32,5% como agente redutor.

Vale lembrar que a implementação do ARLA-32 no Brasil é imprescindível e deve ser fortemente incentivada devido ao grande potencial de contribuição na redução de emissão de poluentes, bem como a melhoria na qualidade do ar e na saúde. Entretanto, a sua produção no Brasil precisa ser assegurada, e é também essencial que seja criado um mecanismo de incentivo para a utilização do ARLA-32.

A esse propósito, o envolvimento do poder público e das empresas já viabilizou a operação desta tecnologia tão promissora ambientalmente. Agora, cabe as

autoridades a criação de políticas públicas que incentivem esta tecnologia em larga escala e que considerem o meio ambiente e a saúde pública como prioridade no desenvolvimento de um país socialmente justo, ambientalmente sustentável e economicamente viável.

Ressalta-se também a necessidade da utilização da solução de ureia na concentração correta como reagente redutor dos óxidos de nitrogênio, sob pena do não atendimento dos limites estabelecidos para emissões, provocando a despotencialização do motor assim como as sanções e penalidades cabíveis determinadas na legislação vigente.

5.1 Sugestões para Pesquisas Futuras

A partir do tema analisado, percebe-se que o rigor da legislação tem trazido benefícios para a população, diminuindo as emissões causadas pelos veículos. A adaptação às regulamentações impostas pela legislação faz com que sejam desenvolvidas novas formas de melhorar o desempenho energético dos meios de transporte, otimizando também a utilização dos recursos retirados do meio ambiente.

Ao mesmo tempo em que se cumpre a legislação, programas de alerta das condições comprometedoras à saúde das pessoas devem ser implementados nos grandes centros urbanos. Os programas de educação e conscientização ambiental da população são fundamentais para as questões ambientais, em particular para que a utilização dos combustíveis fósseis seja cada vez mais racional.

O planejamento do serviço de transporte é responsabilidade do poder público. Esse planejamento deve levar em consideração tanto fatores ambientais e sociais como alternativas sustentavelmente adequadas, visto que a poluição ambiental gerada pelas emissões dos veículos é uma ameaça à saúde da população.

Considerando a evidente complexidade das inter-relações entre meio ambiente e população e conforme o conteúdo explicitado neste trabalho, é possível criar inúmeras possibilidades de pesquisas visando a continuidade do PROCONVE, sendo apresentadas algumas ideias a seguir:

 A possibilidade de analisar a consolidação desta inovação incremental, ao comparar o cenário de ruptura em 2012 contemplando os fatores positivos e negativos gerados da economia e organização da indústria, versus o amadurecimento e vantagens proporcionadas por este produto.

• Euro VI;

Limites de emissões;

Comportamento da Europa com o Euro VI.

• Implementação do P-8 no Brasil;

Data de implementação e limites de emissões;

Reação do Brasil com a nova norma;

Tecnologias escolhidas por montadoras.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **BIODIESEL – INTRODUÇÃO**. 2012. Disponível em: http://www.anp.gov.br/. Acesso em: 18 jan. 2017.

ANFAVEA. Diesel e emissões: a nova legislação 2012. São Paulo, 2012.

ARBEX, M. A.; SANTOS, U. P.; MARTINS, L. C.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F.; A poluição do ar e o sistema respiratório. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. v. 38, n. 5, p. 643-655. 2012.

Associação Brasileira de Engenharia Automotiva - AEA. Cartilha de conscientização pública do uso do ARLA 32. São Paulo, 2012.

BAUKAL, Charles E. **The John Zink Combustion Handbook**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2001.

BRASIL. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. ISO 22241-1.

Motores diesel — Agente redutor líquido de NOx automotivo — ARLA 32 Parte
1: Requisitos de qualidade. ABNT, 2011.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília: Senado, 1988.

BRASIL. Instrução Normativa IBAMA nº 23 de 11 de Julho de 2009. Dispõe sobre a especificação do Agente Redutor Líquido de NOx Automotivo para aplicação nos veículos com motorização ciclo Diesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 jul. 2009.

BRASIL. Lei nº 8723 de 28 de outubro de 1993. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 29 out. 1993.

BRASIL. Ministério de Ciências e Tecnologia. **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília, 2006.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 15, de 13 de dezembro de 1995. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez. 1995.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 18 de 6 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE. **Diário Oficial da União**, Brasília, 17 jun. 1986.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 315 de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre a nova etapa do Programa de Controle de Emissões veiculares – PROCONVE. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 nov. 2002.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 403 de 11 de novembro de 2008. Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos

Automotores-PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 12 nov. 2008.

BRASÍLIA. Ministério do Meio Ambiente - MMA. 1º Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários. Brasília, 2011.

BRAUN, Silvana; APPEL, Lucia G.; SCHMAL, Martin. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel: A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Revista Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 3, 11 p, novembro de 2003.

BRIDI, Cassiano D.; COSTA, Carlos A.; WANDER, Paulo R. Análise das expectativas sobre a implantação da euro V no setor de transporte de passageiros. **Revista dos Transportes Públicos – ANTP**, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, ano 24, 1º quadrimestre 2012.

BUBICZ, Marta Elisa; SELLITTO, Miguel Afonso. **Qualidade em serviço de transporte de passageiros: um estudo de caso no sistema urbano de Porto Alegre**. Produção On-Line, v.9, n.4, p.1676-1901, 2009.

CARVALHO, C. R. Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros. Brasília, 2011. 17 p.

CARVALHO, Mariana. **Análise de desempenho de um reator de síntese de amônia**. 2016. 99 p. Dissertação - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

CNT – Confederação Nacional do Transporte. **A fase P7 do Proconve e o impacto no setor de transporte**. 2. ed. Brasília, 2012. 20p.

CNT: Sest/Senat. A fase P7 do Proconve e o impacto no setor de transporte. 2 ed. 24 p. Brasília, 2012.

CUNHA, O. A. Alves da. **Resinas de Troca lônica**. IBP-Tratamento D'água para fins industriais-Resinas de Troca lônica. São Paulo, SP, 2006.

DAEMME, Luis Carlos. et al. **Redução da emissão de amônia em motociclos com uso de um catalisador SCR**. 2012. 14 p. Dissertação, mestrado - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

Departamento Nacional de Combustíveis. **Portaria nº 32 de 4 de agosto de 1997**. Autoriza a comercialização dos Óleos Diesel Comercial Automotivo tipos "A", "B", "C", "D" e do Óleo Diesel Marítimo, conforme Tabelas I, II, III, Regulamento Técnico DNC nº 02/97 e Tabelas de Especificação. 7 p, 1997.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 70070: Diesel engines - NOx-Reduction agent AUS 32 – Quality requirements and test methods**. Alemanha, 2005.

DUCHIADE, Milena P. **Poluição do ar e doenças respiratórias: uma revisão.** Cad. Saúde Pública. v.8, n.3, Rio de Janeiro, 1992.

FLEXA, Arsenio. Et al. **SCR – Selective Catalytic Reduction – Para atender legislações IV E V: linhas aquecidas para dosagem de ureia**. São Paulo, maio 2007.

GOLDEMBERG, José; LUCON, Oswaldo. **Energia e meio ambiente no Brasil.** *Estud. av.* [online]. 2007, vol.21, n.59, pp.7-20. ISSN 0103-4014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/S0103-40142007000100003. Acesso em: 10 jan. 2017.

HEINSON, Robert Jennings; KABEL, Robert Lynn. **Sources and control of air pollution**. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

INOVABRASIL. **Primeiro motor diesel**, 2011. Disponível em: http://inovabrasil.blogspot.com/2010/02/motor-diesel-fo-patenteado-em-1893.html.. Acesso em: 14 jan. 2017.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores — Proconve/Promot/Ibama**, 3 ed. — Brasília: Ibama/Diqua, 2011. 584 p. (Coleção Meio Ambiente. Série Diretrizes — Gestão Ambiental, n.º 3).

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVAVEIS. Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores PROCONVE/PROMOT. Ed. 2. V. 1 e 2 Brasília, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVAVEIS. **Manual PROCONVE PROMOT**. 3ª Ed, 2011.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Portaria nº 139/2011. Dispõe sobre procedimento para fiscalização de agente redutor líquido de NOx automotivo – ARLA 32**. 5 p. 2012.

JASINSKI, V. P.; MENDES, M. A.; MALHEIROS, A. L. **A qualidade do ar na região central de Curitiba**. Disponível em: http://www.fae.edu/>. Acesso em: 15 jan. 2017.

JUNIOR, Henry Joseph. **PROCONVE: as fases passadas e futuras**. Seminário sobre Emissões de Veículos Diesel. ANFAVEA, São Paulo, 2008. KNOTHE, Gerhard, et. al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 340 p. 2007.

KOEBEL, M.; ELSENER, M.; KLEEMANN, M. **Urea-SCR: a promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines**. Catalysis Today, 59, 335–345, 2000.

LAREIRA, Vinicius. A Fase P-7 do PROCONVE e os seus impactos no setor de transporte. Rio de Janeiro, 2010.

LINS, Luana A. Q.; MARCIANO, Michelle R. Ciclo diesel – e suas tecnologias agregadas para redução de poluentes e economia no consumo de combustível. 2015. 59 p. Monografia – FATEC Santo André, São Paulo, 2015.

LUZ, Heverton A. S da; MATOS, Matias de. **Sistema de redução catalítica de NOx com injeção de ureia**. 2013. 50 p. Monografia - Curso de Tecnologia em Eletrônica Automotiva, FATEC Santo André, São Paulo, 2013.

MA, Fangrui; HANNA, Milford A. **Biodiesel production: a review. Bioresource Technology**, Barking, v. 70, p. 1-15, 1999.

MANAVELLA, H. Conceito e funcionamento do Catalisador Redutor Seletivo – SCR para veículos a diesel. Disponível em:

http://www.oficinabrasil.com.br/index.php/reportagens-tecnicas/1987. Acesso em: 11 jan. 2017.

MARTINS, Rafael; PIERRE, Fernanda C. Avaliação da implantação da euro v em uma empresa encarroçadora de ônibus. **Revista Tekhne e Logos**, Botucatu, São Paulo, v.4, n.1, 2013.

MARTINS, Vinicius Campos. **Sistema de tratamento de gases para diminuição das emissões de poluentes em motores diesel**. 2012. 50 p. Monografia – Curso de Engenharia Elétrica, Universidade São Francisco, Itatiba, 2012.

MELO, Tadeu C. C. de. et al. Efeito da qualidade da solução de ARLA 32 na eficiência do SCR, nas emissões de NOx e no sistema de injeção de ARLA. XXIII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. V.2, n.1, 19 p, 2015.

MIGUEL, T. Ávila de. Avaliação dos Efeitos de Fertilização Nitrogenada (ureia e ureia com NBPT) e do fungicida Maxim XL na produção defumonisinas por Fusarium verticillioides. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Londrina, 2009. Disponível em: https://revista.uniplac.net/ojs/index.php/tc_si/article/view/1773. Acesso em: 20 jan. 2017.

Ministério do Meio Ambiente; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Geo Brasil 2002: perspectivas do meio ambiente no Brasil**. 475 p. Brasília, 2002.

MORRISON, L.H. Diesel Engines. Ed 1, New York, USA: McGraw-Hill, 1923.

MWM INTERNATIONAL. Manual de treinamento motor Diesel. 2013.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Fuel Process. Technol. 1996. PAULA, Wilton F. de; DEMARCHI, Paulo H. Utilização do reagente negro de Eriocromo T nas fiscalizações de emissões atmosféricas veiculares. Polícia Rodoviária Federal, 2013.

Petrobrás. **Óleo Diesel**. 2013. Disponível em: <www.br.com.br>. Acesso em: 15 de janeiro de 2017.

RIBAS, W. F. et al. Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NOx. **Revista Eng Sanit Ambient**, Paraná, v.21, n.3, 9 p, setembro 2016.

SANT'ANA, C. R. Filho. **Síntese de Ureia Enriquecida com o Isótopo C e/ou 15C**. 154 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciências. Centrode Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2011.

SANT'ANNA, Anselmo L. **Proconve P7: teremos resultados positivos ao meio ambiente?** 11 p. VII-Simpósio Internacional de Ciências Integradas da UNAERP - Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, 2012.

SANTANA, Idelfonso. Emissão de gases poluentes por descarga de veículos do ciclo diesel provocadores de deterioramento do meio ambiente: busca de soluções para amenizar ou controlar o problema. 2012. 76 p. Monografia – FEAMIG, Belo Horizonte, 2012.

SANTANA, Simone Simões de Mello. **Emissões gasosas de combustão diesel e de biodiesel utilizando motor euro v e sistema de pós-tratamento SCR em dinamômetro de bancada**. 2015. 112 p. Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

SANTIAGO, F. A. D. e ROCHA, M. I. **H-Bio e Novas Tecnologias de Refino, Petróleo Brasileiro S.A**. Junho, 2007.

SANTOS, ISABEL C. dos. et al. **Inovação incremental: agente redutor líquido de NOx automotivo (ARLA-32)**. São Caetano do Sul, São Paulo, 2014. 14 p.

SANTOS, Sandra Maria Apolinário. Perspectivas para a contribuição do uso do etanol no transporte público urbano, visando à redução da poluição atmosférica - estudo de caso: Projeto BEST. 2012. 226 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SEBASTIÃO, Breno S. **Melhoria na produção de água desmineralizada no processo de produção de ARLA 32**. 2015. 61 p. Monografia - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2015.

SILVA, Ederwanda Barbosa Lage. **Estudo sobre a qualidade do ar no cidade de Juiz de Fora: Contribuição dos veículos automotores**. 2008, 58f. Projeto de TCC - Curso de especialização em Análise Ambiental, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2008.

SILVA, Jose Flavio. **Combustão diesel automotivo e suas alternativas**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005, 32f. www.ftpftp.fem.unicamp.brpublM338Diesel.pdf>, acesso em: 15 jan. 2017.

SILVA, Ramon L. S. e; MELLO, Raquel S. G. de. **Reaproveitamento de água para um sistema de resfriamento de ambiente em uma fábrica de ARLA-32**. Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2014. 46 p.

SILVA, Thiago de O. B. Inventário da emissão do material particulado proveniente de diesel e biodiesel brasileiro: estudo em um banco de provas de motores. 2014. 88 p. Dissertação — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SOUZA, Luciano S. A. Avaliação experimental do desempenho de motores do ciclo diesel utilizando misturas biodiesel/diesel marítimo. 2011. 146 p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador, 2011.

TAVARES, Leandro. Saiba como lidar com os caminhões equipados com motores Euro 5. Disponível em:

http://www.brasilcaminhoneiro.com.br/V4/tendencias/saiba-como-lidar-com-os-caminhoes-equipados-com-motores-euro-5. Acesso em: 16 jan. 2017.

VERGARA, Sylvia Constant. **Projetos e relatórios de pesquisa em administração**. 5. ed. São Paulo: Editora atlas. 2004.

ZERVAS, E.; POULOPOULOS, S.; PHILIPPOPOULOS, C. **CO2** emissions change from the introduction of diesel passenger cars: case of Greece. Energy, 31, 2579–2589, 2006.