

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES QUÍMICOS COM
FIBRAS ÓPTICAS PARA A DETERMINAÇÃO
QUANTITATIVA DE FULIGEM E DE MONÓXIDO DE
CARBONO EMITIDOS POR VEÍCULOS AUTOMOTORES**

TESE DE DOUTORADO

Autor:	Francisco Antonio Alonço Matias
Orientador:	Prof. Dr. Matthieu Tubino
Co-Orientador:	Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira

Agosto de 1999

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	M427d
V. Ex.	
TOMBO BC/	42925
PROC.	16-278/00
C ☐ D ☒	
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/10/00
N.º CPD	

CM-00149574-5

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

M427d

Matias, Francisco Antonio Alonço

Desenvolvimento de sensores químicos com fibras ópticas para a determinação quantitativa de fuligem e de monóxido de carbono emitidos por veículos automotores / Francisco Antonio Alonço Matias. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999

Orientador: Matthieu Tubino

Co-Orientador: Wallace Alves de Oliveira

**Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.**

**1-Fibras ópticas. 2. Poluição atmosférica. 3. Sensores químicos
I. Tubino, Matthieu II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.**

Agradecimentos

A conclusão deste trabalho só foi possível porque eu pude contar com a ajuda de muitas pessoas. Todas elas acreditam em mim, por isto, eu preciso dizer o quão agradecido eu estou.

- **Ao Professor Wallace Alves de Oliveira que me orientou na primeira parte do trabalho. Eu o considero um exemplo de como um homem deve ser.**
- **Ao Professor Matthieu Tubino que me acolheu em seu grupo de pesquisa e muito de bom tem feito por mim.**
- **Aos meus colegas de laboratório pela agradável convivência diária.**
- **Aos funcionários e professores deste Instituto. Foram tantos que me auxiliaram que eu não me atrevo a citar nomes pois, de certo, eu me esqueceria de algum. Mesmo assim, preciso que eles estejam cientes de minha gratidão.**
- **Aos membros da Banca Examinadora que se mostraram dispostos em colaborar com a finalização deste trabalho.**
- **As Instituições de fomento à pesquisa que investiram no projeto: CAPES, FAPESP e CNPq.**
- **À minha adorável família: um motivo permanente de felicidade em minha vida. Se eu não tivesse mais nada, eu já teria este imenso motivo para ser feliz.**

Matias...

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES QUÍMICOS COM FIBRAS ÓPTICAS PARA A DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FULIGEM E DE MONÓXIDO DE CARBONO EMITIDOS POR VEÍCULOS AUTOMOTORES

Autor: Francisco Antonio Alonço Matias
Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino
Co-Orientador: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira

Palavras chave: sensores químicos; poluição atmosférica; emissões automotivas.

No presente trabalho foram desenvolvidos dois sensores para a determinação quantitativa de fuligem emitida por veículos do ciclo diesel e de monóxido de carbono emitido por veículos do ciclo Otto. No caso da fuligem, os gases de exaustão são impelidos em fluxo por ação do próprio escapamento através de um tubo de borracha e conduzidos até uma fita adesiva branca que retém a fuligem. A quantidade de fuligem que fica retida na fita adesiva é proporcional à sua concentração nos gases de exaustão e, portanto, à atenuação da reflectância difusa medida com o sensor. O rolo de fita é puxado por um par de pequenos motores (9 V_{DC}) o que permite monitoramento contínuo. No caso do monóxido de carbono, os gases de exaustão, depois de passarem por um filtro de retenção de material particulado, são coletados por uma bomba de sucção de 330 mL de volume útil e forçados a passar por um disco de papel de filtro embebido em solução do complexo $H_6Si (Mo_2O_7)_6$. O monóxido de carbono produz uma mudança de coloração no disco de filtro, a partir de um amarelo claro (cor do complexo) até um verde escuro (mistura de óxidos de molibdênio). A atenuação da reflectância difusa registrada é proporcional à concentração do monóxido de carbono presente nos gases de exaustão. Os resultados obtidos a partir de sistemas reais tanto para fuligem e quanto para monóxido de carbono apresentam ótima correlação com os medidores "Bosch smokemeter EFAW 65A" ("spot" teste) e "Bosch CO analyser ETT 008.14" (infravermelho), respectivamente.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FIBER OPTIC CHEMICAL SENSOR FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF SMOKE AND CARBON MONOXIDE EMITTED FROM AUTOMOTIVE VEHICLES

Author: Francisco Antonio Alonço Matias
Adviser: Prof. Dr. Matthieu Tubino
Co-Adviser: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira

Key words: chemical sensors; atmospheric pollution; automotive emission.

In this work were developed two portable devices for quantitative determination of automotive pollution by diffuse reflectance. One is for measurements of the smoke emissions from vehicles by diesel cycle and other for measurements of the carbon monoxide emissions from vehicle by Otto cycle. Both are of easy operation and were developed for the measurements of these pollutants directly from the tail-pipe emissions, by partial flux sampling. In the smoke device, the exhaust gases are flowing through the sample tube to the glued face of a white adhesive tape. This tape moves in front a diffuse reflectance cell with two optical fibers by action a little motor powered with a 9 V_{DC} battery. The diffuse reflectance attenuation produced on the tape is proportional to the smoke concentration present in the exhaust gases. The signal is measured in the photodetection system (photodiode, amplification circuit and signal display). In the carbon monoxide sensor, the exhaust gases sampling produce a color change in the solution reagent $\text{H}_8\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ absorbed in a paper filter disc. The color changes from clear yellow to dark green. The diffuse reflectance attenuation produced is proportional to carbon monoxide concentration present in the exhaust gases. The signal is measured by similar way as in the smoke detector above. The smoke and carbon monoxide sensors developed correlated very well with Bosch smokemeter EFAW 68 A (paper filter disc method) and the Bosch CO analyser ETT 00814 (infrared method), respectively.

CURICULUM VITAE

GRADUAÇÃO

Instituição: Universidade Federal de Juiz de Fora
Curso: Química (Licenciatura e Bacharelado)
Período: 1983-1987
Local: Juiz de Fora - MG

PÓS-GRADUAÇÃO

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais
Curso: Mestrado em Química Analítica
Período: 1988-1992
Título: Síntese de Ligantes Orgânicos Heterocíclicos de Nitrogênio e Estudo de seus Complexos de Berílio
Orientador: Profa. Dra. Elizabete Marques
Co-Orientador: Prof. Dr. José Rego de Sousa
Local: Belo Horizonte - MG

PÓS-GRADUAÇÃO

Instituição: Universidade Estadual de Campinas
Curso: Doutorado em Química Analítica
Período: 1993 – 1999
Título: Desenvolvimento de Sensores Químicos com Fibras Ópticas para a Determinação Quantitativa de Fuligem e de Monóxido de Carbono Emitidos por Veículos Automotores
Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino
Co-Orientador: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira
Local: Campinas - SP

ÚLTIMOS TRABALHOS PUBLICADOS

- Título:** *A Comparison of Detectors for Portable Optical Sensors*
- Periódico:** IEEE transactions on Instrumentation and measurement, **45** (1), 326-328, 1996
- Título:** *Fiber Optic Sensor for Diesel Engine Smoke Measurement*
- Periódico:** Sensors and Actuators B – Chemical, **41**, 159-162, 1997
- Título:** *A Portable Fiber Optic Chemical Device for the Quantitative Determination of Carbon Monoxide from Automobile Exhaust Emission*
- Periódico:** Journal of the Air and Waste Management Association (Em vias de publicação)

ATIVIDADE ATUAL

- Posição:** Pesquisador e Pós-doutorando do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas
- Tema:** Desenvolvimento de Sensores Químicos para a Determinação Quantitativa de Várias Espécies Químicas de Interesse Ambiental
- Período:** Setembro de 1999 a Agosto de 2000 (Previsão)

ÍNDICE

Objetivos	I
Lista de Tabelas	II
Lista de Figuras	III
Glossário	VII

1- INTRODUÇÃO	1
1.1 - Emissões de Poluentes Automotivos	4
1.2 - Emissões Automotivas e Padrões de Qualidade do Ar.	7
1.2.1- Padrão Primário de Qualidade do Ar	9
1.2.2- Padrão Secundário de Qualidade do Ar	9
1.2.3- Padrão de Qualidade do Ar Nacional	9
1.3 - Índice de Qualidade do Ar	11
1.4 - Programas de Controle da Poluição Causada por Veículos Automotores	13
1.5 - Efeitos dos Poluentes Atmosféricos sobre a Saúde	18
1.5.1- Monóxido de Carbono	18
1.5.2- Compostos Orgânicos Voláteis	19
1.5.3- Óxidos de Enxofre	20
1.5.4- Óxidos de Nitrogênio	20
1.5.5- Oxidantes Fotoquímicos	21
1.5.6- Material Particulado	22
1.6- Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos Automotores	24
1.7- Medidas nas Ruas e Rodovias	26

2- DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA ÓPTICO DO SENSOR	29
2.1 - Fonte de Luz	30
2.2 - Fibras Ópticas	32
2.3- Sistema de Fotodeteccção	39
2.4- Escolha do Fotodetector	41
2.5- Comparação entre o Sensor e um Reflectómetro	51
 3- ESTUDO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA AMOSTRAGEM DE FULIGEM	 54
3.1- Correlação Simulada entre o Sensor e o Medidor Bosch	54
3.2- Construção do Sistema para Amostragem de Fuligem	58
3.3- Escolha do Tipo de Amostragem	62
3.4- Esquema Final do Protótipo	63
3.5- Escolha da Fita Adesiva	65
3.6 - Determinação da Velocidade de Movimento da Fita Adesiva	67
3.7 - Escolha dos Motores	68
3.8 - Desenvolvimento do Sistema de Amostragem	70
3.9 - Procedimento Adotado para as Medidas de Fuligem	73

4 - REGISTRO DAS MEDIDAS DE FULIGEM	76
4.1 - Correlação Real entre a Reflectância Medida com Sensor e os Números Bosch	84
4.2 - Correlação entre a Reflectância Medida com o Sensor e outros Métodos	88
4.2.1- Correlação com Métodos Gravimétricos	90
4.2.2- Correlação com Métodos de Opacidade	94
4.2.3- Correlação com o Coeficiente de Absorção da Luz (k)	98
4.2.4- Correlação com a Escala Ringelmann	101
4.3 Índice de Fumaça (k)	105
 5-SENSOR PARA MEDIDA DE MONÓXIDO DE CARBONO	 107
5.1- Imobilização do Reagente MoX em Fitas Adesivas	110
5.2- Imobilização do Reagente MoX em Algodão e em Sílica	117
5.3- Imobilização do Reagente MoX em Tiras de Papel de Filtro	117
5.4- Imobilização do Reagente MoX em Discos de Papel de Filtro	119
5.5- Medidas de CO em Campo Diretamente a partir do Escapamento de Veículos Automotores do Ciclo Otto	124

6- CONCLUSÕES	130
6.1- Sistema de Detecção do Sensor	130
6.2- Sistema para Amostragem de Fuligem	131
6.3- Medidas de Fuligem	132
6.4 - Sistema para Amostragem de Monóxido de Carbono	133
6.5- Medidas de Monóxido de Carbono	133
7- PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS	135
8- REFERÊNCIAS	136
9- APÊNDICE	154
Figura 9.1: Instrumento desenvolvido para amostragem e determinação quantitativa de fuligem emitida por veículos automotores do ciclo diesel	154
Figura 9.2: Parte interna do sensor desenvolvido	155
Figura 9.3: Sistema para amostragem dos gases de exaustão emitidos por veículos automotores do ciclo Otto	156
Figura 9.4: Compartimento da bomba de sucção onde ocorre a reação entre o monóxido de carbono e o reagente indicador MoX	157

Objetivos

Este trabalho teve por objetivo o estudo e a construção de um sensor para medidas de reflectância difusa, para ser utilizado na determinação de fuligem e de monóxido de carbono oriundo de veículos automotores. Este sensor deveria possuir as seguintes características:

1. ser portátil;
2. ser de pequeno porte;
3. ser de fácil operação;
4. ter baixo custo;
5. ter alimentação própria (pilhas ou mini-baterias);
6. realizar medidas compatíveis com um reflectômetro comercial.
7. operar em campo;
8. permitir acoplamento em um sistema de amostragem para fuligem e monóxido de carbono;

Também foi objetivo deste trabalho desenvolver um sistema de amostragem para fuligem que permitisse medidas de monitoramento contínuo

Um outro objetivo visou a aplicação de um reagente, diferente do PdCl_2 , para a determinação quantitativa de monóxido de carbono.

O objetivo final envolveu a aplicação dos equipamentos desenvolvidos, em sistemas reais, para determinar a concentração de fuligem e de monóxido de carbono emitidos por veículos automotores. Esta determinação deveria obedecer aos seguintes requisitos:

1. ser realizada diretamente a partir dos canos de escapamentos;
2. ser compatível com algum procedimento oficial ou norma legal;
3. ser reprodutiva;
4. envolver um tempo total de operação de poucos minutos e
5. apresentar boa correlação com outros métodos de análise.

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Níveis máximos recomendados pela Organização Mundial da Saúde para alguns poluentes atmosféricos.	08
Tabela 1.2 - Padrão de qualidade do ar no Brasil.	10
Tabela 1.3 - Estrutura do índice de qualidade do ar.	12
Tabela 1.4 - Índices de qualidade do ar e sua classificação.	12
Tabela 1.5 - Limites máximos de emissão para veículos pesados novos .	15
Tabela 1.6 - Limites máximos de emissão para veículos leves novos.	16
Tabela 1.7 - Fatores médios de emissão de poluentes por veículos leves novos.	17
Tabela 2.1: Performance dos 3 tipos de fotodetectores utilizados no estudo comparativo .	48
Tabela 4.1- Valores médios de reflectância referentes aos 13 ciclos do experimento representado pela figura 4.1.	79
Tabela 4.2- Valores médios de reflectância referentes aos 8 ciclos do experimento representado pela figura 4.3.	82
Tabela 4.3- Valores de reflectância do cartão Ringelmann, da escala Pantone de cores e dos impressos a laser em papel sulfite medidos com o sensor.	105
Tabela 5.1- “t de Student” para as medidas de CO por reflectância (sensor) e por infravermelho (Bosch) referentes à emissão de 33 veículos do ciclo Otto (Método da aceleração livre).	128

Lista de figuras

Figura 2.1 - Espectros de emissão de 4 LED típicos que foram testados como fonte de luz do sensor.	31
Figura 2.2 - Esquema utilizado para a obtenção dos espectros dos LED.	31
Figura 2.3 - Esquema apresentando o comportamento de um raio em função de seu ângulo de incidência em relação a 2 meios com índices de refração n_1 e n_2 (sendo $n_1 > n_2$).	34
Figura 2.4 - Esquema geral apresentando o comportamento dos raios incidentes em relação ao núcleo de uma fibra óptica. (Vista da seção longitudinal).	36
Figura 2.5 - Esquemas básicos apresentando o posicionamento das fibras ópticas em medidas de absorção e de reflectância.	38
Figura 2.6 - Esquemas de funcionamento dos amplificadores operacionais utilizados na confecção dos circuitos eletrônicos.	40
Figura 2.7 - Esquema dos circuitos eletrônicos acoplados aos fotoresistores.	43
Figura 2.8 - Esquema do circuito eletrônico acoplado aos fototransistores e fotodiodos.	43
Figura 2.9 - Espectros dos 3 fotodetectores utilizados no estudo comparativo.	45
Figura 2.10- Esquema da instrumentação utilizada para a obtenção dos espectros dos fotodetectores.	46
Figura 2.11- Espectro de atenuação da fibra óptica de plástico utilizada para a comparação dos fotodetectores.	46
Figura 2.12- Espectro de transmissão do monocromador.	47

Figura 2.13-	Curvas de tensão de resposta do circuito divisor de tensão como função da potência óptica incidente sobre o FR.	50
Figura 2.14-	Padrões de reflectância impressos em termos de percentagem de pigmentação preta em relação ao branco do próprio papel.	52
Figura 2.15-	Correlação entre os valores de reflectância medidos com o sensor e com o reflectômetro Lambda-9, referentes os 22 padrões impresos em papel sulfite.	53
Figura 3.1-	Correlação simulada entre a reflectância medida com o sensor e os números Bosch.	57
Figura 3.2-	Correlação simulada entre os valores de atenuação da reflectância medidos com o sensor e os números Bosch através de padrões impressos em papel sulfite.	58
Figura 3.3-	Esquema geral de um sistema para amostragem de fuligem para monitoramento contínuo por reflectância, utilizando uma fita adesiva em movimento e o sensor desenvolvido neste trabalho.	61
Figura 3.4-	Esquema final do conjunto sensor-sistema de amostragem.	64
Figura 3.5-	Espectros de reflectância de 2 fitas adesivas: uma virgem e outra impregnada com fuligem.	66
Figura 3.6-	Esquema de um motor de alta velocidade de rotação acoplado em uma caixa com engrenagens de redução da velocidade de rotação.	69
Figura 4.1-	Registro típico do sinal para medidas de fuligem por reflectância utilizando o sensor.	78
Figura 4.2-	Registro do sinal para medidas de fuligem por reflectância utilizando o sensor. (Emissão irregular no início dos ciclos).	80
Figura 4.3-	Registro do sinal para medidas de fuligem por reflectância utilizando o sensor. (Tendência de emissão decrescente).	83

Figura 4.4-	Correlação experimental entre os números Bosch e a reflectância medida com o sensor.	85
Figura 4.5-	Curvas de correlação entre as medidas de fuligem expressas em números Bosch e na concentração massa por volume dos gases de exaustão.	90
Figura 4.6-	Variação da reflectância medida com o sensor em função da concentração de fuligem.	91
Figura 4.7-	Relação linear entre o Logaritmo natural da reflectância medida com o sensor e a concentração de fuligem.	94
Figura 4.8-	Curvas de correlação entre os números Bosch e os números Hartridge.	95
Figura 4.9-	Curvas de correlação entre a reflectância medida com o sensor e os números Hartridge.	96
Figura 4.10-	Ilustração do cartão Ringelmann utilizado para avaliação de fuligem por comparação visual.	101
Figura 4.11-	Curvas de variação da reflectância medidas com o sensor como função das percentagens do cartão Ringelmann, da escala Pantone e dos padrões impressos a laser em papel sulfite.	104
Figura 5.1-	Variação da reflectância de MoX (retido em fitas adesivas) como função do tempo de exposição ao CO 3,0 % v / v em fluxo de 3,5 mL min ⁻¹ .	113
Figura 5.2-	Variação da reflectância de MoX (retido em fitas adesivas) como função do tempo de exposição ao CO 3,0 % v / v em fluxo de 3,5 mL min ⁻¹ . (Valores médios referentes aos 9 experimentos representados na figura 9.1).	114
Figura 5.3-	Relação linear entre o logaritmo natural de (Rs - 216) e o tempo de exposição de MoX ao CO 3 % v / v em fluxo de 3,5 mL min ⁻¹ .	115

Figura 5.4-	Variação da reflectância como função do tempo de exposição do reagente MoX ao CO nas concentrações 0,20; 1,5; 3,0 e 10,0 % v / v em fluxo de 3,5 mL min ⁻¹ .	116
Figura 5.5-	Curva relacionando o tempo necessário para que a reflectância da fita adesiva contendo MoX atinja o valor de 700 mV como função da concentração de CO em % v / v.	119
Figura 5.6-	Esquema do amostrador para gases de exaustão.	121
Figura 5.7-	Esquema do amostrador para gases de exaustão (Vista do compartimento onde ocorre a reação entre MoX e CO).	122
Figura 5.8-	Variação da reflectância dos discos embebidos em solução de MoX 2,4x10 ⁻² mol L ⁻¹ como função da concentração CO.	123
Figura 5.9-	Curva de correlação entre a reflectância medida com o sensor e a concentração de CO em % v / v medida com o instrumento Bosch por infra-vermelho a partir de determinações em 33 veículos do ciclo Otto.	125
Figura 5.10-	Correlação entre a concentração de CO medida com o sensor por reflectância (RC _{CO} , obtida através da equação 5.9, expressa em % v / v) e com o instrumento Bosch por infravermelho (BC _{CO} , em % v / v).	127
Figura 5.11-	Relação linear entre a atenuação da reflectância medida com o sensor e o logaritmo decimal da concentração de CO medida com o instrumento Bosch por infra-vermelho.	129
Figura 9.1:	Instrumento desenvolvido para amostragem e determinação quantitativa de fuligem emitida por veículos automotores do ciclo diesel	154
Figura 9.2:	Parte interna do sensor desenvolvido	155
Figura 9.3:	Sistema para amostragem dos gases de exaustão emitidos por veículos automotores do ciclo Otto	156
Figura 9.4:	Compartimento da bomba de sucção onde ocorre a reação entre o monóxido de carbono e o reagente indicador MoX.	157

Glossário

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
AN	Abertura Numérica de uma fibra óptica.
BC_{co}	Concentração de monóxido de carbono medida com o analisador Bosch por infravermelho (expressa em % v / v).
Bn	Números Bosch. Varia de 0 a 10 (específica para medidas de fuligem com o instrumento "Bosch EFAW 68A").
CC	Coeficiente de correlação (r^2).
C_{co}	Concentração de monóxido de carbono em soluções preparadas.
CEE	Comunidade Econômica Européia.
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
Cf	Concentração do analito fuligem.
CNQ	Compostos Não Queimados.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CPQ	Compostos Parcialmente Queimados.
Cr	Cartão Ringelmann. Escala utilizada para avaliação da fuligem emitida por veículos automotores do ciclo diesel.
ECE R49	European Comission for Europe. Teste em dinamômetro simulando 13 situações de carga e velocidade.

ECE Urban Cycle	Teste em dinamômetro simulando uma viagem típica pela cidade de Paris.
EPA-US	Environmental Protection Agency of the United States.
FAR	Faixa Dinâmica de Resposta.
FCO	Frações de Compostos Orgânicos.
FD	Fotodiodo.
FEAT	Fuel Efficiency Automobile Test. Instrumento utilizado para determinações de monóxido de carbono por infravermelho, específico para as emissões dos veículos do ciclo Otto.
FO	Fibra Óptica.
FR	Fotoresistor.
FT	Fototransistor.
FTP-75	Federal Test Procedure. Teste em dinamômetro simulando uma viagem de 17,86 km.
Fuligem	Fumaça preta emitida por veículos a diesel. É composta de partículas suspensas nos gases de escapamento que absorvem, refletem e refratam a luz. É importante ressaltar que alguns trabalhos da literatura fazem distinção entre fumaça ("smoke") e fuligem ("soot"). Nestes trabalhos, fumaça significa "todas as partículas suspensas" nos gases de escapamento (medida por opacidade da luz) e fuligem significa "porção não volátil do material particulado" dos gases de exaustão (medido por termogravimetria). Neste trabalho, os dois termos são utilizados indistintamente, uma vez que não foram realizadas medidas por gravimetria.

GMRDC	General Motors Research and Development Center. A sigla também é o nome do instrumento, desenvolvido por esta instituição, que é utilizado para a determinação de monóxido de carbono por infravermelho, específico para emissões dos veículos do ciclo Otto.
Gasool	Combustível composto de 78% de gasolina e 22% de álcool combustível. Usado no Brasil desde 1982.
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.
HC	Hidrocarbonetos.
HCT	Hidrocarboneto Total.
Hn	Números Hartridge. Escala que varia de 0 até 100% e é específica para medidas de fuligem por opacidade através do equipamento "Hartridge BP smokemeter".
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente.
I/M	Programas de Inspeção e Manutenção de veículos automotores.
ISO	International Standardization for Organization.
k	Coeficiente de absorção óptica. k está relacionada com a opacidade através da equação $Op = 100 [1 - \exp (-k L)]$, onde L é o caminho óptico em metros. No presente trabalho é utilizado o termo equivalente K_f , referindo-se ao coeficiente de absorção óptica da fuligem. É importante ressaltar que este símbolo também é utilizado para representar o índice de fumaça, definido pela equação $k = c G^{1/2}$, onde c é a concentração de fuligem em $g\ m^{-3}$ e G é o fluxo nominal dos gases de escape em $L\ s^{-1}$. No Brasil, o limite máximo legal de k é 2,5. Por se tratar de grandezas diferentes, a distinção entre ambas deve ficar clara no contexto.

k_{CO}	Coeficiente de atenuação da luz referente ao produto da reação entre CO e MoX.
k_e	Constante referente à variação da reflectância como função do tempo de reação entre CO e MoX.
K_1	Coeficiente de proporcionalidade entre o coeficiente de absorção óptica k e a concentração C do analito (ou entre K_f e C_f considerando o analito fuligem). $k = k_1 C$ ou $K_f = K_1 C_f$
k_f	Coeficiente de atenuação referente ao analito fuligem.
k'	Coeficiente de atenuação referente à reflectância R de uma superfície que contém um analito. $R = S \exp(-k' m)$, onde S é a reflectância da superfície virgem e m é a massa do analito por unidade de área. Neste trabalho, S corresponde à superfície de uma fita adesiva branca.
k''	Considerando um analito sólido suspenso em uma mistura gasosa (Poeira presente na atmosfera ou fuligem emitida pelo escapamento de um automóvel, por exemplo.) que é filtrado em um disco de papel de filtro, k'' é a constante de proporcionalidade entre a massa deste analito retida no filtro por unidade de área e a sua concentração na mistura, expressa em massa por volume.
LED	Diodo Emissor de Luz.
MoX	$H_8Si(Mo_2O_7)_6$
MP	Material particulado.
NBR	Norma Brasileira Registrada.

Nox	Óxidos de Nitrogênio. Basicamente NO e NO₂.
OMS	Organização Mundial de Saúde.
Op	Opacidade. No caso do opacímetro Hartridge, $Op = Hn$.
Opacidade	Impedimento da passagem de um feixe de luz que atravessa um meio. $Op = 1 - T$, ou em termos de percentagens: $Op = 100 (1 - T)$, onde T é a transmitância.
Opacímetro	Equipamento usado para medir a opacidade de um meio. No caso da fuligem automotiva, são empregados os opacímetros de fluxo total (que medem toda a pluma de fuligem emitida pelo escapamento e de fluxo parcial (que medem apenas uma amostra da fuligem).
PAN	Nitrato de peroxiacetila.
PCPV	Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso. Atualmente, substituído pelo plano PIV.
PER	Potência Equivalente ao Ruído.
PIV	Plano de Inspeção Veicular. Nova sigla do projeto preliminar PCPV.
PMD	Potência Máxima Detectável.
PTS	Partículas Totais em Suspensão. Todos os tipos e tamanhos de partículas que se mantêm suspensas no ar, geralmente, partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 100 μm.
MVAM	Máxima Velocidade Angular do Motor. O método da aceleração livre, utilizado para a determinação de fuligem emitida por veículos a diesel, opera neste regime.

PI	Partículas Inaláveis. Aquelas com diâmetro aerodinâmico menores que 10 μm.
PM₁₀	Partículas com diâmetros inferiores a 10 μm.
PM_{2.5}	Partículas com diâmetros inferiores a 2,5 μm.
PQAR	Padrão de Qualidade do Ar.
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores.
PSI	Pollutant Standards Index. Foi criado pela “Environmental Protection Agency of the United States” em 1977.
RC_{CO}	Concentração de monóxido de carbono medida por reflectância com o sensor (expressa em % v / v).
Reflectância	Se um material qualquer é exposto a uma radiação óptica, uma fração da radiação incidente é refletida, uma fração é absorvida e outra é transmitida. É o fenômeno da reflexão que faz uma porção da radiação incidente retornar. Isto ocorre sem mudança do comprimento de onda. A radiação refletida pode ser especular (ou regular), difusa ou mista. A reflexão difusa é caracterizada por não apresentar, em uma escala macroscópica, nenhum retorno de radiação especular (radiação refletida por um espelho, por exemplo). No presente trabalho, o termo reflectância refere-se sempre à reflexão difusa apresentada por uma superfície.
R_{L9}	Reflectância medida com o reflectômetro Perkim Elmer modelo Lambda 9.
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo.

Rs	Reflectância medida com o sensor (expressa em mV).
Rs_{at}	Atenuação da reflectância medida com o sensor (expressa em mV). $Rs_{at} = 1000 - Rs$.
SDS	Sistema de detecção do sensor desenvolvido neste trabalho. É composto de um fotodiodo, um circuito de pré-amplificação do sinal e um mostrador digital do sinal.
Sensor	Instrumento capaz de monitorar a concentração de uma espécie química em uma amostra (sensor químico) ou a variação de um parâmetro físico (sensor físico). Há outras definições mais abrangentes para este termo, porém, no presente trabalho, esta definição está em conformidade com os protótipos que foram desenvolvidos. Este termo é usado em referência aos dois instrumentos desenvolvidos (para medir fuligem e para medir monóxido de carbono).
SO_x	Óxidos de enxofre. Basicamente SO₂ e SO₃.
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis.
% v / v	Porcentagem volume - volume. Unidade de concentração das soluções e amostras de monóxido de carbono.
WHO	World Health Organization. (Organização Mundial da Saúde)

1- INTRODUÇÃO

Desde sua invenção, há cerca de um século e principalmente nas últimas décadas, os veículos automotores vêm tornando a vida das pessoas bem mais cômoda, principalmente com a construção constante de novas rodovias que encurtam distâncias e interligam os grandes centros urbanos em menor tempo. É indiscutível a contribuição favorável dos automóveis na vida de todos, embora, esteja claro que os automóveis não trouxeram somente benefícios. Dentre os vários problemas existentes na interface homem-automóvel podem ser citados: os acidentes, os congestionamentos nas grandes metrópoles, as poluições sonora e atmosférica.

Sob um amplo aspecto, são de extrema importância para a humanidade, quaisquer esforços ou pesquisas com o objetivo de eliminar ou amenizar estes e outros problemas pertinentes ao transporte rodoviário. No que diz respeito à poluição atmosférica, é necessário a imposição de leis e fiscalizações mais rígidas, a melhoria do transporte coletivo (metrô, ônibus e trem), a realização intensa de pesquisas visando a melhoria dos combustíveis, dos catalisadores e filtros e o desenvolvimento de novos motores movidos com energia alternativa, como exemplo, elétrica e solar. Não há dúvida de que a indústria do petróleo é muitíssimo poderosa no mundo todo e, com certeza, não podemos fazer nenhuma previsão quanto ao fim destes motores de combustão interna à base de derivados de petróleo. Com certeza, a indústria petrolífera tentará adiar ao máximo este final.

De imediato, é impossível imaginar uma redução na taxa de crescimento da frota automobilística da maioria dos países. Desta forma, faz-se necessário a construção constante de novas e melhores estradas e rodovias, bem como um melhor planejamento da malha viária das cidades em franco desenvolvimento, com a finalidade de evitar todos os problemas causados pelos congestionamentos. Estes se encontram ligados diretamente ao problema da poluição ambiental, na medida em que o maior tempo gasto na locomoção dos veículos resulta em maior gasto de combustível e o conseqüente aumento das emissões. Segundo dados recentes levantados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), os congestionamentos podem aumentar a emissão de poluentes de um veículo em até 50%.¹ Além do aumento das poluições atmosférica e sonora, os congestionamentos inibem a produtividade econômica, em função do desperdício de tempo dos cidadãos que precisam se locomover. Devem ser considerados, ainda, os fatores psicológicos impostos à sociedade que convive diariamente com o transporte automotivo urbano.

As emissões de fontes automotivas, juntamente com as emissões de fontes estacionárias, são as principais responsáveis pela presença dos mais variados poluentes na atmosfera. Atualmente, cada uma dessas duas fontes contribui com cerca de 50% das emissões de poluentes atmosféricos.¹

Tão importante quanto a determinação e o controle destes poluentes, quando os mesmos já se encontram disseminados na atmosfera, são a determinação e o controle, realizados diretamente a partir das fontes de emissão.

A forma direta de avaliação do nível de poluição atmosférica pode ser realizada pela quantificação das espécies poluentes presentes no ar. Para tanto, devem ser considerados como poluentes atmosféricos, quaisquer espécies químicas que estejam presentes no ar acima de uma determinada concentração que seja nociva à saúde humana, inconveniente ao bem estar público, prejudicial à fauna, à flora ou aos materiais constituintes dos bens públicos, particulares ou naturais. Esta consideração está em conformidade com a definição apresentada pelas organizações ambientais de todo o mundo.

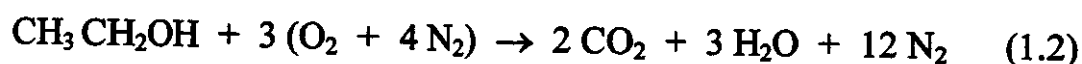
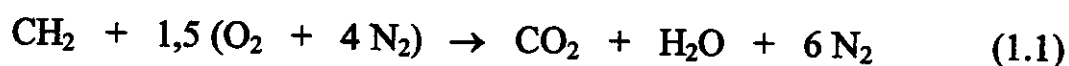
É óbvio que há uma infinidade de espécies químicas que possuem estas características, fato que dificulta uma classificação sistemática das mesmas. De um modo geral, os poluentes atmosféricos podem ser enquadrados em dois grupos: poluentes primários e poluentes secundários. Os primários são aqueles oriundos diretamente das fontes de emissão. Os secundários são aqueles formados através de reações químicas entre os primários ou a partir destes com constituintes naturais da atmosfera.

Uma classificação prática dos poluentes atmosféricos pode ser exposta da seguinte forma:

1. compostos de nitrogênio (NO , NO_2 , NH_3 e HNO_3);
2. compostos de enxofre (SO_2 , SO_3 , H_2S e sulfatos);
3. compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, etc.);
4. compostos halogenados (basicamente cloretos e fluoretos);
5. material particulado (mistura de sólidos e líquidos);
6. CO e CO_2 ;

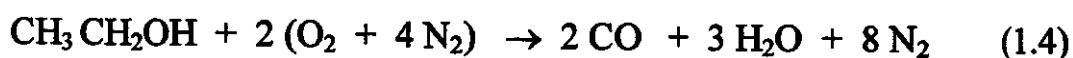
1.1- Emissões de Poluentes Automotivos

Os poluentes atmosféricos emitidos por veículos com motores de combustão interna têm como principais causas a má qualidade do combustível e sua queima irregular no motor. Os principais combustíveis automotivos derivados do petróleo são o diesel e a gasolina. Estes combustíveis são formados por uma grande variedade de hidrocarbonetos, normalmente de cadeia linear. No caso da gasolina, a maior parte contém entre 6 e 12 carbonos e no caso do diesel, a partir de 18 carbonos. Por uma questão de simplicidade, os combustíveis automotivos derivados do petróleo podem ser considerados como contendo 2 hidrogênios para cada carbono. Assim, deixando à parte toda a fascinante química dos combustíveis reais, a fórmula “CH₂” pode ser usada para representar estes combustíveis automotivos. Considerando uma queima completa e o ar como contendo 20 % de O₂ e 80 % de N₂, as reações de combustão destes combustíveis e do etanol podem ser representadas pelas equações:



Entretanto, em função desta queima não ser completa, dos combustíveis não serem totalmente puros e de outras limitações de ordem prática, alguns subprodutos são sempre formados. Na maioria, são substâncias consideradas como poluentes, sendo emitidas para a atmosfera através dos escapamentos dos veículos automotores.

A produção e emissão de CO ocorre quando há déficit de O₂ na mistura ar-combustível. Para o caso de um veículo com déficit de 33%, a proporção de 1,5 de (O₂ + 4N₂), necessária para a queima estequiométrica, baixa para apenas 1 (O₂ + 4N₂). No caso do etanol, a redução é de 3 para 2. As reações de combustão podem ser representadas pelas equações:



Estas reações consideram uma situação extrema e ilustram a formação do poluente CO com base na proporção ar-combustível. O déficit de oxigênio na mistura pode causar, além da emissão de CO, a emissão de compostos não queimados (CNQ) ou parcialmente queimados (CPQ). No caso das emissões de veículos a diesel, estes compostos ficam adsorvidos na fuligem, além de se dispersarem na atmosfera. As centenas de compostos presentes nestas emissões estão distribuídas em várias classes, dentre elas: hidrocarbonetos alifáticos; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e seus derivados contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio; aldeídos; cetonas; fenóis.²

De uma forma mais ampla, a quantidade e características dos diversos poluentes emitidos são função de uma combinação de inúmeras variáveis, além da queima do combustível. Dentre estas, são determinantes:

1. o ciclo de operação do motor (Otto ou Diesel);
2. o tipo, a qualidade e as especificações do combustível;
3. as características dos sistemas de alimentação (injetor ou carburador);

4. as características operacionais do motor (taxa de compressão, formato do pistão e da câmara de combustão, tipo de refrigeração e lubrificação, etc);
5. a presença ou não de sistemas de controle das emissões, tais como os catalisadores e filtros;
6. as variáveis ambientais (altitude, temperatura, vento, umidade, etc.).

A consideração destes fatores conduz a uma situação real, onde a reação de combustão envolvida no processo forma vários subprodutos, dentre os quais, muitos são poluentes. Os principais são:

- a) monóxido de carbono, que tem a sua formação regulada principalmente pela proporção oxigênio-combustível presente na câmara de combustão e pela eficiência da queima da mistura ar-combustível;
- b) hidrocarbonetos (combustível não queimado);
- c) óxidos de nitrogênio, que tem a sua formação regulada principalmente pela temperatura no interior da câmara de combustão;
- d) óxidos de enxofre, que resultam da oxidação do enxofre presente nos combustíveis fósseis.
- e) materiais particulados ou partículas em suspensão resultantes da queima das frações mais complexas de hidrocarbonetos devido à insuficiência de oxigênio e de tempo para uma queima adequada, bem como de condensação de aerossóis e vapores, além de partículas provenientes do desgaste de materiais (pneus, lonas e pastilhas de freio, etc.);
- f) aldeídos, resultantes da oxidação parcial do combustível. Em termos de quantidade, os principais são o formaldeído e o acetaldeído.

1.2 Emissões Automotivas e Padrões de Qualidade do Ar

Depois de formados, o destino natural dos poluentes provenientes das emissões automotivas é a atmosfera, caso não exista no veículo algum sistema de retenção ou modificação dos mesmos (catalisadores ou filtros). Uma vez na atmosfera, os teores de um dado poluente estão intimamente relacionados com o grau de exposição dos receptores (homem, animais, vegetais e materiais). É importante frisar, portanto, que a qualidade do ar pode mudar em função das condições meteorológicas, mesmo se forem mantidas constantes as fontes de emissão. Um exemplo clássico é a má dispersão dos poluentes no inverno, fato que piora a qualidade do ar.

Um padrão de qualidade do ar (PQAR), em termos legais, está relacionado com a concentração limite máxima de uma espécie que garanta a proteção da saúde e do bem estar da população. O limite para cada poluente é, portanto, atribuído com base em estudos científicos dos efeitos produzidos no homem e são fixados em níveis que garantam uma boa margem de segurança.

Os índices e padrões de qualidade do ar adotados no Brasil foram concebidos com base no "Pollutant Standards Index",^{3,4} criado pela "Environmental Protection Agency of the United States" (EPA-US) em 1977. Estes índices foram estabelecidos pela Portaria Normativa Nº 348 de 14/03/1990. Os padrões a que se refere esta portaria foram submetidos ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, Resolução Nº 03 de 28/06/1990).^{5B}

Para a determinação sistemática da qualidade do ar e sua padronização, por questões de ordem prática, são considerados apenas um número restrito de poluentes, adotados mundialmente. São eles:

1. dióxido de enxofre
2. monóxido de carbono
3. ozônio
4. hidrocarboneto total
5. óxidos de nitrogênio (NO e NO₂)
6. material particulado em suspensão (fuligen, poeira, partículas provenientes do desgaste dos pneus e dos freios dos automóveis, etc.).

Os padrões de qualidade do ar válidos nos Estados Unidos são aqueles níveis adotados pela EPA que, juntamente com os níveis recomendados pela "World Health Organization" (Organização mundial da Saúde - OMS) servem de referência internacional. A tabela 1.1 apresenta os níveis máximos recomendados pela OMS para alguns poluentes atmosféricos.

Tabela 1.1 - Níveis Máximos Recomendados pela Organização Mundial da Saúde para alguns Poluentes Atmosféricos.

Poluentes	Níveis máximos	Tempo de exposição
Monóxido de carbono (mg m ⁻³)	100	15 min
	60	30 min
	30	1 h
	10	8 h
Dióxido de nitrogênio (µg m ⁻³)	200	1 h
	120	8 h
	40-50	1 ano
Dióxido de enxofre (µg m ⁻³)	500	10 min
	125	24 h
	150	1 ano
Ozônio (µg m ⁻³)	120	8 h

1.2.1- Padrão Primário de Qualidade do Ar

Um padrão primário de qualidade do ar para um dado poluente atmosférico é a concentração deste poluente que, se for ultrapassada, poderá afetar a saúde da população. Pode ser entendido como "limite máximo tolerável" de concentração do poluente atmosférico em questão. Este padrão está relacionado com metas de curto e médio prazo.^{5B}

1.2.2- Padrão Secundário de Qualidade do Ar

Um padrão secundário de qualidade do ar é a concentração de um dado poluente atmosférico, abaixo da qual, é previsto um mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como um mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Pode ser entendido como "limite desejável" de concentração de poluentes. Estes padrões estão relacionados com metas de longo prazo.^{5B}

1.2.3- Padrão de Qualidade do Ar Nacional

Os objetivos da adoção destes padrões e do monitoramento da qualidade do ar são:

1. criar uma base para a prevenção da degradação da qualidade do ar.
2. fornecer dados para ativar ações de emergência em caso de risco para a saúde e o bem estar da população.
3. acompanhar as tendências e mudanças da qualidade do ar como função da emissão de poluentes atmosféricos.

Os parâmetros nacionais referentes aos padrões de qualidade do ar estão apresentados na tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Padrão de Qualidade do Ar no Brasil.^(a)

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO $\mu\text{g m}^{-3}$	PADRÃO SECUNDÁRIO $\mu\text{g m}^{-3}$	MÉTODO DE MEDIÇÃO
Partículas totais em suspensão	24 horas (b) MGA	240 80	150 60	Gravimetria
Dióxido de enxofre	24 horas (b) MAA	365 80	100 40	Pararosanilina
Monóxido de carbono	1 hora (b,c) 8 horas (b,c)	40.000 10.000	40.000 10.000	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 hora (a)	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas (b) MAA	150 60	100 40	Reflectância
Partículas inaláveis	24 horas (b) MAA	150 50	150 50	Gravimetria
Dióxido de nitrogênio	1 hora MAA	320 100	190 100	Quimiluminescência

(a) Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/1990.⁵⁸

(b) Não deve ser ultrapassado mais de uma vez por ano.

(c) 1 g m^{-3} de CO = 867 ppm de CO (25 °C e 101,3 kPa)

MGA = Média geométrica anual.

MAA = Média aritmética anual.

1.3- Índice de Qualidade do Ar

Os índices de qualidade do ar foram concebidos com a finalidade de padronizar a divulgação da qualidade do ar para os meios de comunicação e população em geral. No Brasil, conforme Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/1990^{5B} e de forma similar àquela adotada pela EPA-US, este índice engloba os seguintes poluentes: dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

Cada índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os índices de qualidade do ar (tabela 1.3). Destas funções, que relacionam as concentrações dos poluentes com os índices, resultam números adimensionais relacionados com a qualidade do ar.

Para cada concentração de um dado poluente é calculado um índice. Para efeito de divulgação é utilizado o índice mais elevado. Portanto, a qualidade do ar de uma estação ou ponto de referência é determinada pelo pior caso registrado. Depois de calculado o valor do índice, o ar recebe uma qualificação, conforme apresentado na tabela 1.4, que também apresenta os critérios para episódios agudos de poluição do ar. ^{5B}

Tabela 1.3 - Estrutura do Índice de Qualidade do Ar. ^(a)

ÍNDICE	NÍVEL	SO ₂ (c,d)	PTS (c,d)	PI (c,d)	FUMAÇA (c,d)	O ₃ (c,e)	NO ₂ (c,e)	CO (f,g)
50	50% PQAR	80 (a)	80 (a)	50 (a)	60 (a)	80	100 (a)	4,5
100	PQAR	365	240	150	150	160	320	9
200	ATENÇÃO	800	375	250	250	200	1130	15
300	ALERTA	1600	625	420	420	800	2260	30
400	EMERGÊNCIA	2100	875	500	500	1000	3000	40
500	CRÍTICO	2620	1000	600	600	1200	3750	50

(a) Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/1990.⁵⁸

(b) PQAR anual

(c) Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$

(d) Média de 24 horas

(e) Média de 1 hora

(f) Concentração em ppm

(g) Média de 8 horas

Tabela 1.4- Índices de Qualidade do Ar e sua Classificação. ^(a)

ÍNDICE	QUALIDADE DO AR	CRITÉRIOS PARA EPISÓDIOS AGUDOS
0 - 50	BOA	—
51 - 100	REGULAR	—
101 - 199	INADEQUADA	—
200 - 299	MÁ	ATENÇÃO
300 - 399	PÉSSIMA	ALERTA
> 400	CRÍTICA	EMERGÊNCIA

(a) Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/1990.⁵⁸

1.4- Programas de Controle da Poluição Causada por Veículos Automotores

Em todo o mundo foram criadas organizações com a finalidade de preservação e fiscalização do meio ambiente de uma forma geral. No Brasil, a organização responsável é o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Em termos específicos de poluição causada por veículos automotores (emissão de poluentes químicos através do escapamento e poluição sonora), no Brasil, foi criado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) de acordo com a Resolução CONAMA Nº 18 de 06/05/1986.^{5A} Este programa foi estruturado com base na experiência internacional dos países desenvolvidos que já haviam adotado programas de controle de emissões automotivas.

O PROCONVE estabelece uma série de regulamentações e um cronograma de exigências. De acordo com estas metas, a partir de 1997, os veículos utilizados no Brasil deveriam estar dentro dos mesmos padrões de emissão de poluentes que os veículos similares dos Estados Unidos e da Europa. Para a emissão de fuligem, por exemplo, o limite máximo admissível passou a ser $k = 2,5$ a partir de 01/01/1997. O valor de k (equação 1.5) deve ser calculado de acordo com a Norma NBR-05478⁶ a partir de medidas cujo procedimento está descrito na Norma NBR7026.⁷ Em 1986, antes da implantação do PROCONVE, k atingia o valor 6,0 para os piores motores.⁸

$$k = C (V n / t)^{1/2} = C G^{1/2} \quad (1.5)$$

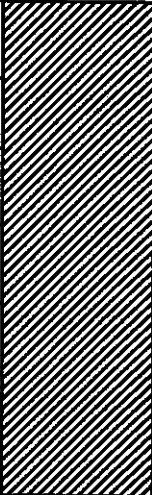
onde C é a concentração de fuligem em g m^{-3} , V é volume do motor em litros, n é a velocidade angular do motor em rpm, $t = 120$ (motores de 4 tempos) ou $t = 60$ (motores de 2 tempos) e G é o fluxo dos gases exaustão (deve estar entre 42 e 200 L s^{-1})

No caso do poluente monóxido de carbono, o limite de emissão máximo (veículos do ciclo Otto em regime de marcha lenta) passou a ser de 0,5% v/v a partir de 01/01/1997. Este limite é cerca de dez vezes menor que a emissão de um veículo típico representativo da frota da região metropolitana de São Paulo (RMSP) no ano de 1988 (4,9%).⁹

Além destas exigências específicas, o PROCONVE é o responsável pela certificação de protótipos, linhas de produção, autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, implantação de programas de inspeção e manutenção, recolhimento e reparo dos veículos com motores irregulares além de proibir a comercialização dos veículos não homologados segundo seus critérios.

A CETESB é o órgão técnico conveniado ao IBAMA, responsável por implantar e operacionalizar o PROCONVE a nível nacional. Assim, todos os modelos de veículos nacionais e importados novos são submetidos anualmente, em caráter obrigatório, à homologação quanto à emissão de poluentes. Estes veículos são submetidos a ensaios de laboratório, onde as emissões reais são quantificadas e comparadas com os limites máximos legais em vigor, conforme apresentado nas tabelas 1.5 e 1.6. Os procedimentos adotados para as determinações estão descritos nas Normas MB-03295¹⁰ e MB-01528.¹¹

Tabela 1.5 - Limites Máximos de Emissão para Veículos Pesados Novos.^(a)

DATA DE VIGÊNCIA	APLICAÇÃO	LIMITES DE EMISSÃO				
		k (b)	g kW ⁻¹ h ⁻¹			
		FULIGEM	CO	HC	NOx	MP
01/10/87	Ônibus urbanos a diesel	2,5	-	-	-	-
01/01/89	Todos os veículos a diesel		-	-	-	-
01/01/94	Todos os veículos importados		4,9	1,2	9,0	0,7 e 0,4 (c)
01/03/94	80% dos ônibus urbanos nacionais		11,2	2,4	14,4	—
	20% dos ônibus urbanos e 80% dos demais veículos a diesel nacionais					
01/01/96	20% dos veículos nacionais		4,9	1,2	9,0	0,7 e 0,4 (c)
	80% dos veículos nacionais					
01/01/98	20% dos ônibus urbanos nacionais		4,0	1,1	7,0	0,15
	80% dos ônibus urbanos nacionais					
	Todos os veículos importados					
01/01/2000	80% dos veículos nacionais		4,9	1,2	9,0	0,7 e 0,4 (c)
	20% dos veículos nacionais					
01/01/2002	Todos os veículos		4,0	1,1	7,0	0,15

(a) Calculado de acordo com a Norma MB-03295.¹⁰

(b) Calculado de acordo com a equação 1.5. Apenas para veículos do ciclo diesel.

(c) 0,7 g kW⁻¹ h⁻¹ para motores com potência até 85 kW e 0,4 g kW⁻¹ h⁻¹ para motores de potência superior a 85 kW. Aplicável apenas em veículos do ciclo diesel.

Tabela 1.6 - Limites Máximos de Emissão para Veículos Leves Novos.^(a)

ANO	CO	HC	NOx	CHO (b)	MP (c)
89 - 91	24	2,1	2,0	—	—
92 - 93	12	1,2	1,4	0,15	—
mar/94	12	1,2	1,4	0,15	0,05
jan/97	2,0	0,3	0,6	0,03	0,05

(a) Calculado em g km^{-1} de acordo com a Norma MB-01528.¹¹

(b) Aldeídos totais. Apenas para veículos do ciclo Otto.

(c) Apenas para veículos movidos a óleo diesel.

CO = monóxido de carbono, HC = hidrocarbonetos, NOx = óxidos de nitrogênio, CHO = Aldeídos totais, MP = material particulado.

Segundo dados da CETESB, todos os fabricantes nacionais de veículos estão cumprindo satisfatoriamente as exigências legais. Os veículos novos nacionais fabricados em 1997 atingiram uma redução média de emissão de poluentes da ordem de 90%, considerando os veículos novos fabricados em 1985, antes da implantação do PROCONVE.¹

A tabela 1.7 permite uma comparação mais detalhada dos resultados obtidos nos diversos estágios de desenvolvimento tecnológico exigidos pelo PROCONVE em relação aos veículos fabricados até 1985, que representam a situação onde não havia controle de emissão. Nestes resultados, o termo "Gasool" caracteriza a gasolina com 22% de álcool combustível (adequado para os veículos fabricados a partir de 1982).

Tabela 1.7 -Fatores Médios de Emissão de Poluentes por Veículos Leves Novos Expressos em g km⁻¹.¹

ANO	COMBUSTÍVEL	CO	HC	NOx	CHO	E.E.C. (a)
PRÉ - 80	Gasolina	54	4,7	1,2	0,050	—
80 - 83	Gasool	33	3,0	1,4	0,050	—
	Álcool	18,0	1,6	1,0	0,160	—
84 - 85	Gasool	28	2,4	1,6	0,050	23,0
	Álcool	16,9	1,6	1,2	0,180	10,0
86 - 87	Gasool	22	2,0	1,9	0,040	23,0
	Álcool	16,0	1,6	1,8	0,110	10,0
88	Gasool	18,5	1,7	1,8	0,040	23,0
	Álcool	13,3	1,7	1,4	0,110	10,0
89	Gasool	15,2	1,6	1,6	0,040	23,0
	Álcool	12,	1,6	1,1	0,110	10,0
90	Gasool	13,3	1,4	1,4	0,040	2,7
	Álcool	10,8	1,3	1,2	0,110	1,8
91	Gasool	11,5	1,3	1,3	0,040	2,7
	Álcool	8,4	1,1	1,0	0,110	1,8
92	Gasool	6,2	0,6	0,6	0,013	2,0
	Álcool	3,6	0,6	0,5	0,035	0,9
93	Gasool	6,3	0,6	0,8	0,022	1,7
	Álcool	4,2	0,7	0,6	0,040	1,1
94	Gasool	6,0	0,6	0,7	0,036	1,6
	Álcool	4,6	0,7	0,7	0,042	0,9
95	Gasool	4,7	0,6	0,6	0,025	1,6
	Álcool	4,6	0,7	0,7	0,042	0,9
96	Gasool	3,8	0,4	0,5	0,019	1,2
	Álcool	3,9	0,6	0,7	0,040	0,8

(a) – Emissão Evaporativa de Combustível em gramas por teste realizado.

CO = monóxido de carbono, HC = hidrocarbonetos, NOx = óxidos de nitrogênio, CHO = Aldeídos totais, MP = material particulado. Gasool = 78 % de gasolina e 22 % de álcool combustível.

1.5- Efeitos dos Poluentes Atmosféricos sobre a Saúde

Conforme já definido anteriormente (página 03), um poluente atmosférico é qualquer substância presente no ar que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Os principais poluentes atmosféricos provenientes de emissões de veículos automotores e seus efeitos na saúde são descritos a seguir.

1.5.1- Monóxido de Carbono

É encontrado em maiores concentrações nas grandes cidades como resultado do grande consumo de combustíveis, tanto pela indústria como pelos veículos. No entanto, são os veículos os maiores causadores deste tipo de poluição pois, além de emitirem mais do que as indústrias, eles lançam este gás nas camadas mais próximas do solo, ou seja, na altura do sistema respiratório. Por isso, a poluição causada por monóxido de carbono é encontrada sempre em altos níveis nas áreas de intensa circulação de veículos dos grandes centros urbanos, principalmente em cruzamentos e áreas de congestionamentos.^{12,13} É um dos mais perigosos tóxicos respiratórios para o homem e animais. Este gás não tem odor, não tem cor e não causa irritação na pele e nem nos olhos, ou seja, ele não é percebido pelos nossos sentidos, o que o torna ainda mais perigoso.^{14,15}

A hemoglobina do sangue apresenta uma afinidade química pelo CO cerca de 220 vezes maior quando comparado com a afinidade pelo O₂.¹⁴⁻¹⁷ O CO tende a ocupar irreversivelmente, sob condições normais, o sítio destinado ao transporte de O₂ e, dependendo de sua concentração, pode causar a morte por asfixia em poucos segundos. A presença permanente de CO no ar, mesmo em baixas concentrações, pode causar afecções de caráter crônico, principalmente em portadores de anemia e deficiências respiratórias ou circulatórias. Os efeitos são percebidos nos sistemas nervoso central, cardiovascular e pulmonar. No caso de gestantes, a exposição constante ao CO pode prejudicar a formação dos fetos como função do déficit de oxigênio, o que provoca elevação da Carboxihemoglobina no sangue fetal. Os efeitos mais comuns são: neo-natal com baixo peso e desenvolvimento pós-natal retardado.^{18,19}

1.5.2- Compostos Orgânicos Voláteis

Estes compostos são gases e vapores pertencentes à grande família dos hidrocarbonetos. Eles possuem odor característico, são irritantes dos olhos, nariz, pele e trato respiratório superior, sendo muitos deles mutagênicos e carcinogênicos.²⁰

Estes compostos são eliminados juntamente com os gases de exaustão de veículos automotores, na forma gasosa ou adsorvidos no material particulado, como resultantes de uma queima incompleta do combustível no interior do motor. Outra fonte destes poluentes ocorre como função da evaporação de combustíveis.²¹

1.5.3- Óxidos de Enxofre

A inalação do dióxido de enxofre (SO₂), mesmo em concentrações muito baixas, provoca espasmos passageiros dos músculos lisos dos bronquíolos pulmonares. Em concentrações progressivamente maiores, causa o aumento da secreção da mucosa nas vias respiratórias superiores, inflamações graves da mucosa e redução do movimento ciliar no trato respiratório, responsável pela remoção do muco e de partículas estranhas, além de aumentar a incidência de rinite, faringite e bronquite.²²

O SO₂ pode transformar-se em trióxido de enxofre (SO₃) e, com a umidade atmosférica, transforma-se em ácido sulfúrico, sendo assim um dos precursores da chuva ácida,²³ conforme as reações que podem ser representadas pelas seguintes equações:



1.5.4- Óxidos de Nitrogênio

Não está ainda perfeitamente demonstrado que o monóxido de nitrogênio (NO) constitua um perigo para a saúde humana nas concentrações em que o mesmo se encontra no ar das grandes. Entretanto, em dias de intensa radiação, o NO é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂),^{24, 25} conforme a seguinte reação representada pela seguinte equação:



O NO₂ é um gás incolor de odor característico. Além de ser irritante dos olhos, nariz e mucosas, este gás provoca doenças respiratórias tais como efisema nos pulmões, bronquite e traqueíte, principalmente em crianças.^{26,27} Uma vez nos pulmões, o NO₂ é transformado em nitrosaminas, algumas das quais são potencialmente carcinogênicas.²⁸

O NO₂ presente na atmosfera, assim como o SO₂, é um precursor da chuva ácida,²³ formando o ácido nítrico de acordo com a reação representada pela equação :



1.5.5- Oxidantes Fotoquímicos

Os oxidantes fotoquímicos não são emitidos por qualquer fonte. Eles compõem a chamada “névoa fotoquímica” que causam na atmosfera uma diminuição da visibilidade. Estes compostos são formados quando poluentes primários presentes na atmosfera (NO_x e VOC) reagem sob a ação da luz do sol. Estas reações produzem vários compostos químicos tóxicos que compõem a classe dos poluentes secundários.²⁹⁻³¹ O mais nocivo deles é o ozônio (O₃), no entanto, há uma preocupação constante com vários outros, como por exemplo o nitrato de peroxiacetila (PAN).^{29, 30}

O ozônio é formado naturalmente nas camadas superiores da atmosfera, onde exerce a importante função de absorver radiação ultravioleta do sol oferecendo, por isto, proteção à superfície do nosso planeta. Nas camadas inferiores da atmosfera o ozônio e outros oxidantes fotoquímicos são

formados a partir de reação entre os hidrocarbonetos e os óxidos de nitrogênio, principalmente em dias quentes com forte luz solar.^{30, 31} A medida da concentração de ozônio, nestas camadas inferiores, é utilizada como indicadora da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera.

O ozônio exerce ação nociva sobre os vegetais, animais, materiais e sobre o homem, mesmo em concentrações relativamente baixas, por isto, é cada vez mais crescente o número de trabalhos científicos a respeito deste gás, principalmente nos grandes centros urbanos.^{29, 31-34}

Os oxidantes fotoquímicos reduzem a capacidade dos pulmões e agravam as doenças respiratórias, aumentando a incidência de tosse, asma, irritações no trato respiratório superior e nos olhos. Os efeitos de maior dano ao homem estão mais relacionados com uma exposição cumulativa do que com exposição a picos diários. Em função disto, é crescente o número de trabalhos que visam monitorar a concentração destes compostos, principalmente de ozônio.³⁵⁻³⁸

1.5.6- Material Particulado

A denominação geral de material particulado (MP) abrange uma grande classe de poluentes constituída de poeiras, fumaças e todo os tipos de materiais sólidos e líquidos que, devido ao pequeno tamanho, mantêm-se suspensos na atmosfera. Pertencem a esta classe de poluentes desde as incômodas fuligens emitidas pelos veículos automotores (principalmente do ciclo diesel)³⁹ até as densas fuligens expelidas pelas chaminés industriais.⁴⁰

A poeira das ruas e rodovias, os resíduos das pastilhas de freio e dos pneus dos automóveis são outros exemplos de material particulado.

A legislação brasileira considerava até 1990, apenas as “Partículas Totais em Suspensão” (PTS),⁴¹ ou seja, todos os tipos e tamanhos de material particulado que se mantêm suspensos no ar, geralmente, partículas com diâmetro aerodinâmico menores que 50 μm . Apesar da importância das medidas e controle das PTS, várias pesquisas mostram que aquelas partículas mais finas, em geral com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm (**PM₁₀**) e 2,5 μm (**PM_{2.5}**), são as que penetram mais profundamente no aparelho respiratório e que apresentam efetivamente maiores riscos à saúde do homem.⁴²⁻⁴⁵

As partículas que possuem diâmetros inferiores a 10 μm , principalmente aquelas emitidas pelos veículos automotores, não são retidas pelas defesas do organismo, tais como: pêlos do nariz e mucosas. Elas causam irritação nos olhos e, quando respiradas, provocam doenças respiratórias em geral, pois, atingem as partes mais profundas dos pulmões, transportando para o interior do sistema respiratório substâncias tóxicas e carcinogênicas⁴⁶. Elas causam ainda danos à superfície das construções e à vegetação, além de serem também responsáveis pela redução da visibilidade, o que é um perigo constante nas estradas e rodovias, principalmente à noite. Considerando estes problemas, a partir de 1990, a legislação brasileira passou a regulamentar também as “Partículas Inaláveis” (PI) que são aquelas com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 μm .⁴⁷ Esta mudança segue uma decisão da EPA-US de 1987 que substituiu o PQAR referente às PTS pelo padrão referente às PM₁₀.⁴

1.6 - Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos Automotores.

Atualmente e já há alguns anos, todos os veículos (leves e pesados) produzidos na maioria dos países devem estar em conformidade com a legislação no que diz respeito à emissão de poluentes e demais especificações técnicas.

As indústrias automobilísticas de todo o mundo possuem laboratórios específicos de modo que seus veículos, assim que saem da linha de montagem, já se encontram em conformidade com a legislação de emissão de poluentes. Evidentemente, à medida em que estes veículos novos se incorporam à frota circulante e com o passar do tempo, os fabricantes não têm mais controle sobre os mesmos. Assim, cabe à livre iniciativa dos proprietários destes veículos providenciar uma manutenção periódica dos mesmos, a exemplo do que ocorre na Suécia.⁴⁸ Diante da impossibilidade de contar com esta iniciativa na maioria dos países, seja por questões econômicas, por falta de hábito, de consciência ou de esclarecimento, cabe mais uma vez aos órgãos responsáveis uma intensa fiscalização destes veículos.

No que diz respeito à emissão de poluentes, em todo o mundo é cada vez mais crescente a adoção de programas de inspeção e manutenção (IM), geralmente anual, com a finalidade de um controle também sobre a frota circulante. Estes programas, normalmente, adotam testes em ciclo dinamômetro com condições pré-definidas que os veículos devem seguir.

O teste I/M 240 recomendado pela EPA-US, conta com enorme prestígio na atualidade. Este teste prevê uma simulação de uma viagem típica do veículo envolvendo períodos com aceleração, com desaceleração, com velocidade constante e com aplicação de carga. Esta simulação é realizada em um ciclo dinamômetro e tem a duração de 240 segundos.^{49,50} Atualmente, este teste conta com grande aceitação por ser bem mais rápido que o “Federal Test Procedure” (FTP-75), que dura cerca de 40 minutos.⁵¹

Na Europa são adotados testes similares, realizados também em ciclo dinamômetro. Dentre eles se destacam o ECE Urban Cycle (Simulação em dinamômetro de uma viagem típica na cidade de Paris)⁵² e o ECE R-49 (Simulação em dinamômetro com 13 condições de carga e velocidade).⁵³

Além destes testes, há também vários testes de caráter internacional estabelecidos pela “International Standardization for Organization” (ISO). Os vários testes ISO-8178 tratam de métodos e procedimentos adotados para medidas de material particulado, fuligem e gases de emissão automotiva em geral, além de estabelecer testes específicos para os combustíveis automotivos.⁵⁴

No Brasil, um programa de I/M está previsto segundo a Resolução CONAMA Nº 18 de 13/12/1995.⁵⁵ Este programa, conforme prevê a própria Resolução, deveria ser implantado após a elaboração de um Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso (PCPV) cuja versão preliminar ficou pronta em 1997. Atualmente, este plano está intitulado Programa de Inspeção Veicular (PIV) e encontra-se paralisado por questões de ordem política.¹

1.7- Medidas nas Ruas e Rodovias

Como já mencionado, quaisquer esforços destinados à redução dos poluentes atmosféricos é de grande relevância, principalmente para os habitantes das grandes cidades. Neste aspecto, destacam-se todos os processos relacionados com a determinação e a fiscalização destes poluentes, a implantação de meios de transporte alternativos e as pesquisas que visam a melhoria dos combustíveis e dos motores.

A literatura apresenta alguns trabalhos que comparam dados de poluição atmosférica obtidos em áreas onde os programas de inspeção e manutenção haviam sido implantados com dados provenientes de áreas onde tais programas ainda não haviam sido adotados. O trabalho de Zhang e colaboradores mostrou não haver diferença significativa para emissão do poluente HC. Em relação ao poluente CO, tais pesquisadores constataram uma diferença de apenas 13 % a mais em áreas que não adotam estes programas.⁵⁵ Posteriormente, esta mesma equipe confirmou estes resultados após analisarem dados obtidos em outras regiões dos Estados Unidos.⁵⁶ Com base em estudos e conclusões desta natureza, muitos estados dos Estados Unidos não aderiram ou abandonaram a implementação destes programas de inspeção e manutenção.

Deixando à parte os problemas que envolvem a implantação e a eficácia destes programas, uma alternativa que pode se apresentar mais eficiente se apóia em uma fiscalização constante mais rígida, com aplicação de advertências e multas e encaminhamento dos veículos com altos índices de

1.7- Medidas nas Ruas e Rodovias

Como já mencionado, quaisquer esforços destinados à redução dos poluentes atmosféricos é de grande relevância, principalmente para os habitantes das grandes cidades. Neste aspecto, destacam-se todos os processos relacionados com a determinação e a fiscalização destes poluentes, a implantação de meios de transporte alternativos e as pesquisas que visam a melhoria dos combustíveis e dos motores.

A literatura apresenta alguns trabalhos que comparam dados de poluição atmosférica obtidos em áreas onde os programas de inspeção e manutenção haviam sido implantados com dados provenientes de áreas onde tais programas ainda não haviam sido adotados. O trabalho de Zhang e colaboradores mostrou não haver diferença significativa para emissão do poluente HC. Em relação ao poluente CO, tais pesquisadores constataram uma diferença de apenas 13 % a mais em áreas que não adotam estes programas.⁵⁵ Posteriormente, esta mesma equipe confirmou estes resultados após analisarem dados obtidos em outras regiões dos Estados Unidos.⁵⁶ Com base em estudos e conclusões desta natureza, muitos estados dos Estados Unidos não aderiram ou abandonaram a implementação destes programas de inspeção e manutenção.

Deixando à parte os problemas que envolvem a implantação e a eficácia destes programas, uma alternativa que pode se apresentar mais eficiente se apóia em uma fiscalização constante mais rígida, com aplicação de advertências e multas e encaminhamento dos veículos com altos índices de

emissão para algum órgão credenciado capaz de sanar o problema. Um programa desta natureza deve contar com um sistema capaz de realizar medidas de forma rápida e eficiente em ruas e rodovias, sem causar maiores transtornos aos motoristas cujos veículos estejam em conformidade com os limites legais de emissão. Considerando o caso de uma fiscalização desta natureza, procedimentos complexos envolvendo dinamômetros se tornam inconvenientes e desnecessários. Neste caso, medidas precisas, como aquelas obtidas em laboratórios apropriados devem ser substituídas por medidas mais rápidas, contudo, sem perderem sua confiabilidade.

Uma solução razoável pode ter como base o trabalho pioneiro da equipe de Stedman e Bishop da Universidade de Denver nos Estados Unidos^{57,58} que desenvolveu o equipamento denominado "Fuel Eficiente Automobile Test" (FEAT). Este trabalho ainda está em fase de pesquisa, sendo que um dos problemas enfrentados pela equipe é o baixo coeficiente de correlação ($CC = 0,54$) entre os resultados obtidos com dois FEAT idênticos.⁵⁹ A concentração de CO nos gases de emissão é medida com o veículo em movimento, quando o mesmo passa entre uma fonte de infravermelho e um detector, ambos posicionados estrategicamente às margens da estrada, um de cada lado.

Um trabalho semelhante a este da Universidade de Denver compara os resultados do FEAT com os resultados obtidos com um sensor remoto semelhante desenvolvido pela "General Motors Research and Development Center" (GMRDC). Neste trabalho, o FEAT é posicionado a 30 metros do sensor da GMRDC e o coeficiente de correlação entre ambos é também muito baixo

(CC = 0,34 ou 0,77, considerando apenas uma ou quatro leituras para cada veículo, respectivamente).⁶⁰

No caso do poluente fuligem, nenhum trabalho recente envolvendo um sistema tão dinâmico, quanto este da Universidade de Denver, foi encontrado na literatura. Alguns trabalhos da década de 1960 e início da década de 1970 envolviam uma proposta de análise sensorial (visual e olfativa), realizada com o veículo (ciclo diesel) em movimento, como forma de agilizar a avaliação do teor de fuligem.^{61,62} Esta proposta não encontrou muitos seguidores nem obteve mérito nos anos seguintes, ficando apenas como um alerta para a necessidade do controle de emissão de poluentes.

No Brasil, ainda hoje é utilizado um método visual para a avaliação de fuligem: a escala Ringelmann reduzida.⁶³ O método consiste em comparar visualmente a “tonalidade” da fumaça emitida por veículos a diesel com os 5 “tons” de cinza (20, 40, 60, 80 e 100% de opacidade) impressos em um cartão de papel (cartão Ringelmann). Este método, assim como os outros citados serão discutidos em maiores detalhes nos capítulos seguintes.

As medidas dos poluentes CO, HC e NO, emitidos por veículos automotores que são realizadas nas ruas e rodovias, se encontram ainda em fase de pesquisa. Em relação ao poluente fuligem, a literatura apresenta poucos trabalhos envolvendo medidas nas ruas e rodovias.⁶⁴ Desta forma, o estudo e o desenvolvimento dos 2 sensores apresentados no presente trabalho vêm somar informações e propor alternativas para todos que pesquisam novas alternativas para medidas dos vários poluentes automotivos, principalmente CO e fuligem.

2- DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA ÓPTICO DO SENSOR

Os dois protótipos desenvolvidos no presente trabalho, um para a determinação de fuligem e outro para monóxido de carbono, têm em comum o mesmo sistema de detecção (diodo emissor de luz, fibras ópticas e sistema de fotodetecção, composto por fotodetector, circuito eletrônico e “display” do sinal). A diferença básica está na forma de amostragem e de detecção.

- A fuligem é coletada sobre uma fita adesiva branca a partir de um tubo de borracha introduzido no cano de escapamento dos veículos.
- Os gases de emissão contendo o monóxido de carbono são coletados em uma bomba de amostragem com volume útil de 330 mL.
- A fuligem é detectada diretamente, após ficar retida na fita adesiva, como função do enegrecimento produzido.
- No caso do monóxido de carbono, durante a sucção, uma coloração é produzida a partir de sua reação com o reagente $\text{H}_8\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ que fica imobilizado em discos de papel de filtro colocados na entrada da bomba de amostragem.

Vários estudos e experimentos foram realizados na primeira parte do trabalho de modo a permitir uma escolha dos componentes mais adequados à construção do sistema óptico do sensor. Estes estudos e experimentos incluíram, de uma maneira geral, a fonte de luz, as fibras ópticas e o sistema de fotodetecção.⁶⁵ Os principais resultados estão descritos nas seções seguintes.

2.1- Fonte de Luz

Os primeiros testes, com vistas à escolha da fonte de luz, foram realizados com várias pequenas lâmpadas com filamentos de tungstênio (alimentadas com pilhas de 1,5 V) as quais eram acopladas com filtros coloridos de comprimentos de ondas específicos. Três fatores contribuíram para a substituição deste modelo de fonte de luz por outro contendo um LED:

1. considerável variação da potência luminosa como função do calor dissipado pelo filamento de tungstênio,
2. alto consumo de energia (em relação aos LED), fazendo com que as pilhas ou mini-baterias se esgotassem rapidamente e
3. as propriedades favoráveis dos LED para uso em fontes portáteis, tais como estabilidade da potência radiante, menor consumo de energia, emissão em estreita faixa espectral, reduzido tamanho e baixo preço.

A figura 2.1 mostra o espectro de emissão de quatro dentre os vários LED testados. Para a obtenção destes espectros, a luz emitida por cada um dos LED deve passar pelo monocromador e sua potência radiante (nW) de saída deve ser medida por um fotômetro calibrado (Anritsu ML910A, acoplado à cabeça de leitura óptica MA9802A) como função do comprimento de onda (λ), conforme ilustrado na figura 2.2.

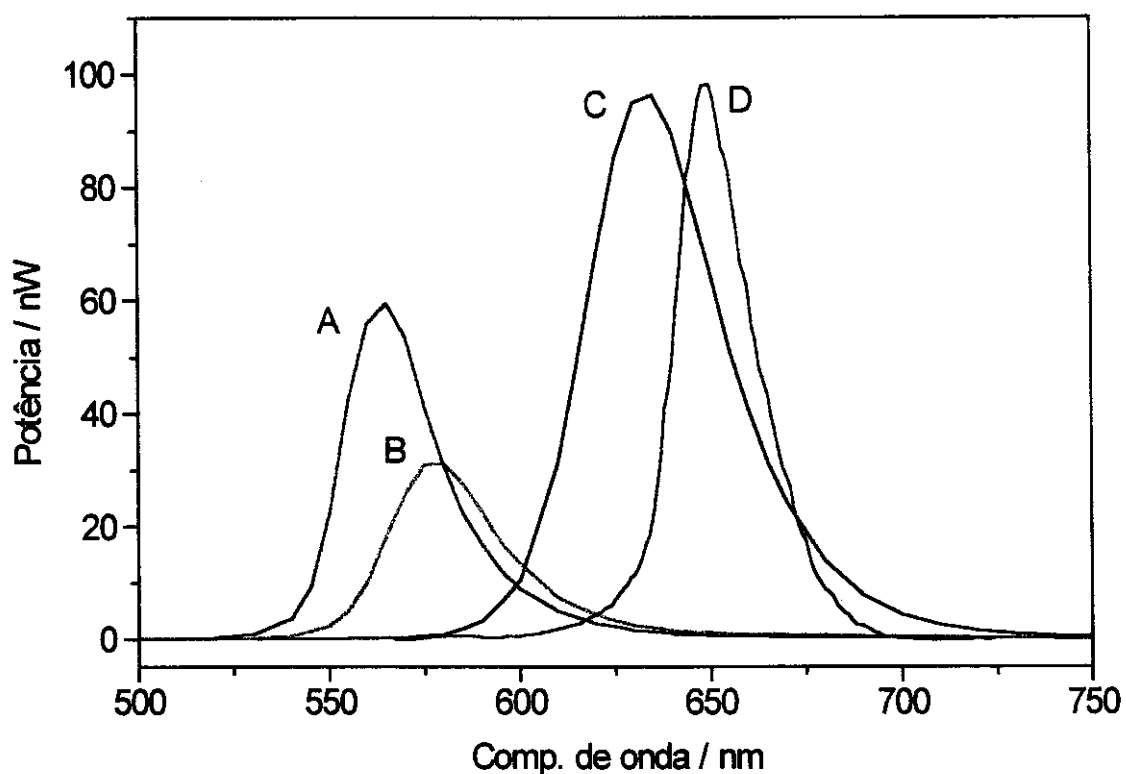


Figura 2.1: Espectros de emissão de 4 LED típicos que foram testados como fonte de luz do sensor: (A) verde-TLMP7513, (B) amarelo-TLMP7413, (C) vermelho-TLMP7313 e (D) vermelho-HLMP4101.

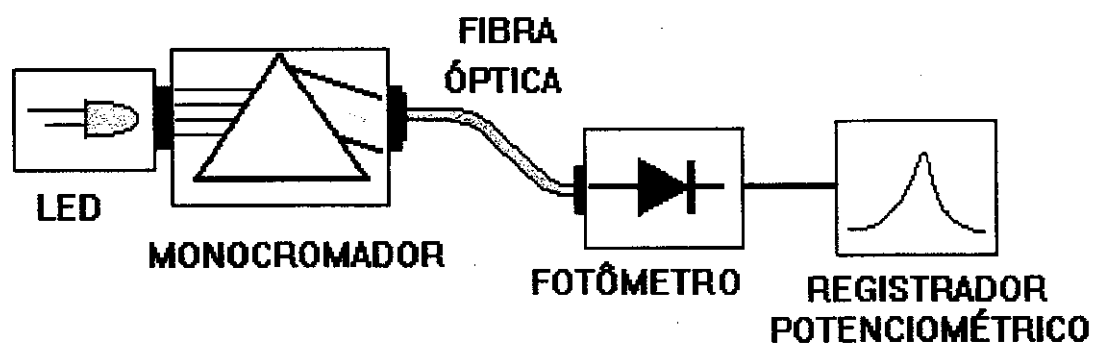


Figura 2.2: Esquema utilizado para a obtenção dos espectros dos LED.

Com base nos experimentos realizados, o LED escolhido para ser utilizado como fonte de luz foi o HLMP-4101 da Hewlett Packard. Este LED foi ligado em série com dois resistores, um fixo de 400 ohm e um variável multivolta de 50 K Ω e, como fonte de alimentação, foi utilizada uma mini bateria de 9 V. Além deste LED apresentar um pico de emissão (650 nm) que coincide com a faixa de maior sensibilidade do fotodetector utilizado no equipamento final (fotodiodo da Hewlett Packard modelo HP-2-4203), ele possui elevada potência radiante (1000 mcd) em relação aos outros testados.

Em função da alta potência radiante do LED HLMP-4101, foi aplicada sobre o mesmo uma menor corrente (comparada com aquela aplicada sobre os demais) de modo que sua intensidade de emissão pudesse ser acomodada convenientemente na mesma escala que foi utilizada para os outros três, conforme apresentado na figura 2.1.

2.2- Fibras Ópticas

Uma fibra óptica (FO) é um cabo cilíndrico constituído de uma parte interna, denominada núcleo (índice de refração n_1), que é recoberta por uma casca (índice de refração n_2). Algumas fibras possuem ainda uma capa, cuja função é oferecer resistência mecânica à fibra óptica propriamente dita. A função de uma fibra óptica é conduzir raios luminosos ao longo do núcleo pelo fenômeno da reflexão interna total. A propagação destes raios só ocorre se $n_1 > n_2$.

As trajetórias que os raios luminosos podem percorrer dentro de uma fibra óptica são denominadas “modos de propagação” e dependem do comprimento de onda da luz a ser transmitida, do diâmetro do núcleo e da abertura numérica da fibra óptica.

Haverá propagação de radiação por uma FO como função de duas premissas básicas:

1. os raios da fonte emissora devem formar com o eixo longitudinal da fibra um ângulo inferior ao ângulo máximo de aceitação da fibra (θ).
2. deve ocorrer reflexão total desses raios dentro do núcleo da FO ($n_1 > n_2$).

O fenômeno de propagação da radiação através de uma FO está relacionado com a lei de Snell, conforme discutido por Janata.⁶⁶ Considerando o contacto entre dois meios com índices de refração n_1 e n_2 , esta lei prevê uma razão constante entre o seno do ângulo α formado pelo raio incidente que se encontra no meio n_1 e o seno do ângulo β formado por este raio após passar para o meio n_2 . Estes ângulos são tomados em relação à normal aos dois meios. Considerando a figura 3, ao passar de n_1 para n_2 , o raio em questão se afasta da normal, ou seja, sofre refração (figura 2.3A). À medida em que o ângulo de incidência α aumenta, o ângulo de refração β se aproxima de 90° . O ângulo α que produz um ângulo β de 90° é denominado ângulo crítico α_c (figura 2.3B).

Todos os raios incidentes com ângulos α maiores que α_c não sofrerão refração, e sim, serão refletidos de volta para o meio n_1 (figura 2.3C). O ângulo α_c pode ser deduzido a partir da Lei de Snell e é calculado através da equação:

$$\alpha_c = \arcseno (n_2 / n_1) \quad (2.1)$$

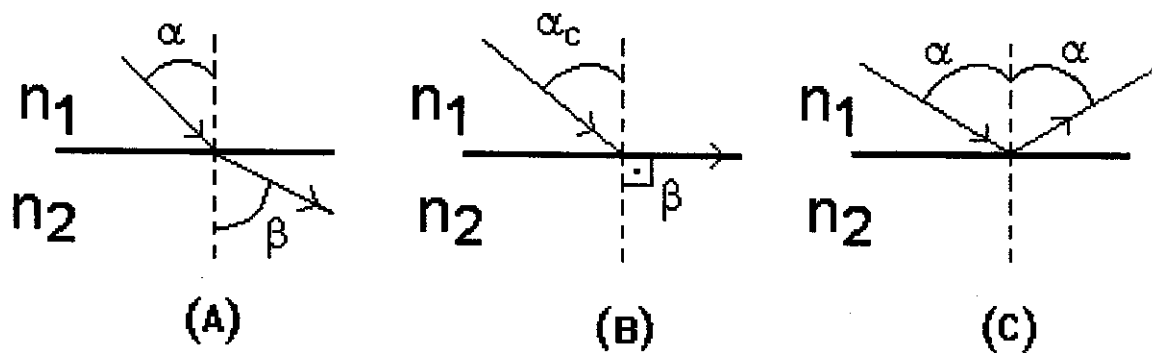


Figura 2.3: Esquema apresentando o comportamento de um raio em função de seu ângulo de incidência em relação a 2 meios com índices de refração n_1 e n_2 , sendo $n_1 > n_2$. (A) Raio refratado ($\beta > \alpha$). (B) Raio refratado ($\beta = 90^\circ$ e $\alpha_c =$ ângulo crítico). (C) Reflexão total do raio ($\alpha > \alpha_c$).

Considerando uma fibra óptica, onde o núcleo (n_1) está recoberto completamente pela casca (n_2), os raios sofrerão sucessivas reflexões entre os 2 meios, dando origem ao fenômeno da propagação através do núcleo.

Outra característica importante de uma FO é a sua abertura numérica, AN. A AN refere-se ao ângulo máximo θ que um raio pode formar com o eixo longitudinal do núcleo da FO de modo que o mesmo possa se propagar por reflexão total. Considerando o ar ($n_0 = 1$) como o meio de referência, AN pode ser calculada segundo a equação:

$$AN = \text{seno}(\theta) = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

O cone formado pela revolução do raio incidente de ângulo θ é denominado cone de aceitação. Os raios incidentes que possuírem ângulos (em relação ao eixo longitudinal) menores que o ângulo θ , conseguirão entrar e se propagarão pelo núcleo (figura 2.4A). Os raios incidentes com ângulos maiores que θ , ou irão penetrar no núcleo e se perder na casca por refração (figura 2.4B) ou serão refletidos (figura 2.4C).

As FO, atualmente muito utilizadas nas telecomunicações e nas transmissões de dados, alcançaram uma posição de destaque dentro da Química como parte de equipamentos sensores. As FO são excelentes guias de luz e possuem características favoráveis à construção de sensores, tais como:

1. boa flexibilidade;
2. baixo peso (a sílica é 4 vezes menos densa que o cobre.);
3. imunidade elétrica e eletromagnética;

4. podem ser usadas tanto em medidas baseadas na absorção^{67,68} ou na reflectância^{69,70} da luz;
5. baixa atenuação do sinal transportado, mesmo a grandes distâncias (algumas FO apresentam uma atenuação inferior a $0,2 \text{ dB km}^{-1}$).

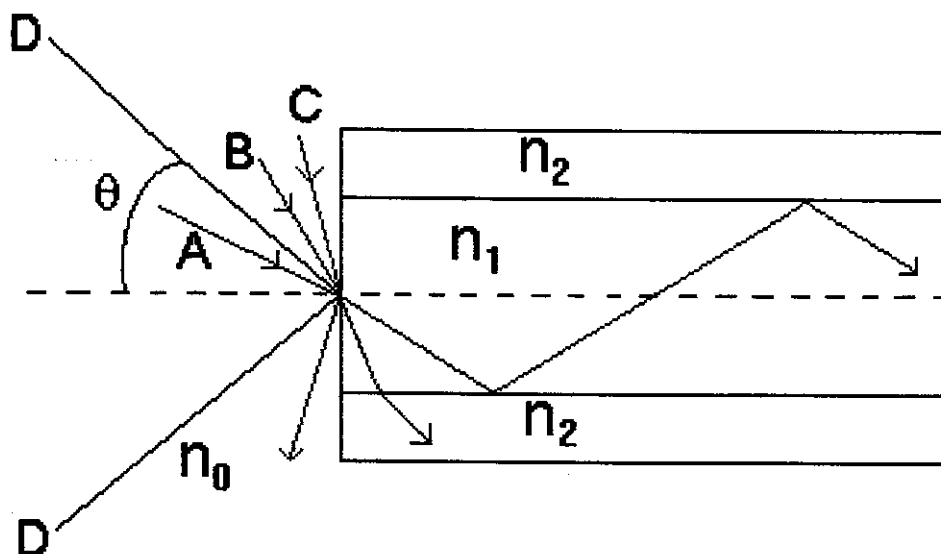


Figura 2.4: Esquema geral apresentando o comportamento dos raios incidentes em relação ao núcleo de uma fibra óptica (Vista da seção longitudinal). A- raio se propagando pelo núcleo, B- raio passando por refração, C- raio passando por reflexão, D- representação no plano do cone de aceitação. θ - ângulo de aceitação. n_0 , n_1 e n_2 são os índices de refração do ar, do núcleo e da casca, respectivamente.

Estas características fazem com que as FO sejam utilizadas de forma cada vez mais crescente na confecção de sensores, seja por questões de praticidade de condução de radiação nas regiões do ultravioleta⁶⁸, visível⁶⁸ e infravermelho⁷⁰ ou pela possibilidade de medidas remotas.^{67,70-72}

Há algumas desvantagens e inconveniências quando as FO são empregadas na confecção de sensores ópticos que merecem ser citadas, tais como:

1. interferência da luz ambiente;
2. acessórios comerciais do sistema óptico ainda não são otimizados para equipamentos sensores e
3. perdas do sinal transportado caso haja necessidade de conexões.

Os sensores onde as fibras ópticas funcionam apenas como guia de luz são denominados sensores extrínsecos, como é o caso do presente trabalho. Os sensores onde as fibras ópticas são os próprios sensores em si são denominados sensores intrínsecos. Uma discussão mais detalhada sobre sensores de fibras ópticas pode ser encontrada na literatura especializada que apresenta excelentes artigos.⁷³⁻⁷⁶

Em medidas baseadas na absorção da luz, o arranjo das FO envolve o esquema ilustrado na figura 2.5A, onde as extremidades das fibras devem estar alinhadas no mesmo plano. A variação do sinal neste tipo de arranjo é proporcional ao poder de absorção apresentado pelo analito. Segundo a lei de Lambert-Beer, esta absorção depende da concentração e da absortividade do analito, bem como do caminho óptico percorrido pela luz durante sua interação com o analito. Além destes três parâmetros, a atenuação do sinal, depende da distância entre as duas FO, do diâmetro do núcleo e da abertura numérica (AN)⁷⁷, que devem ser mantidos constantes durante a realização das medidas.

Em medidas baseadas na reflectância da luz, o arranjo das FO envolve um esquema com um posicionamento diferente, conforme apresentado na figura 2.5B. Neste caso, a variação do sinal depende do poder de atenuação da reflectância apresentado pelo analito. Os outros parâmetros que influenciam no sinal devem ser mantidos constantes durante a realização das medidas. São eles: o ângulo formado entre o par de FO, a AN e a distância entre o par de FO e o anteparo contendo o analito.

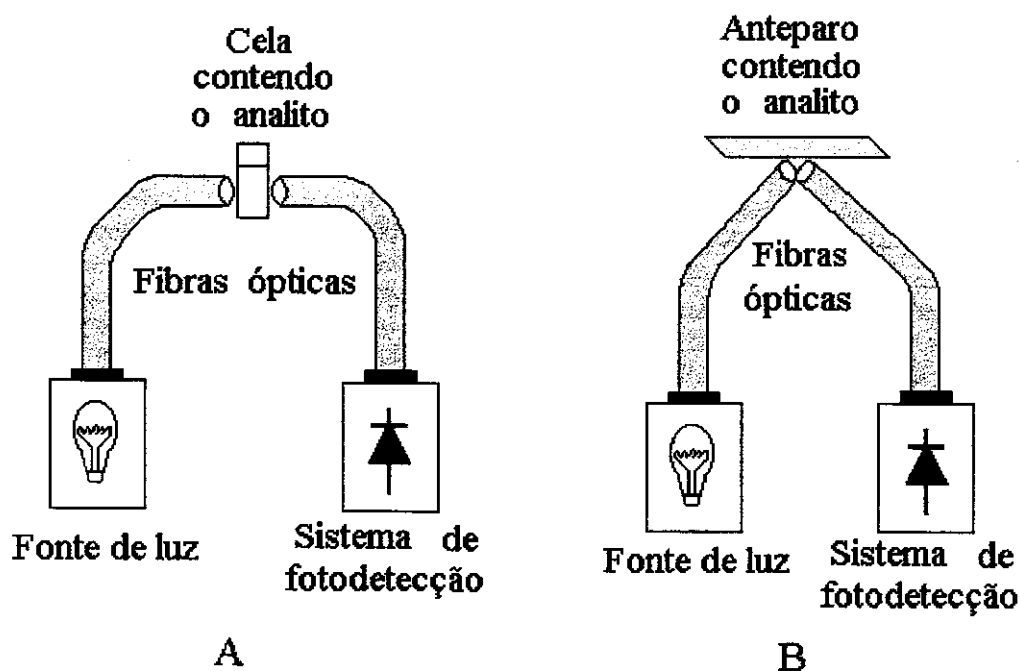


Figura 2.5: Esquemas básicos apresentando o posicionamento das fibras ópticas em medidas de absorção (A) e de reflectância (B). É importante observar que o analito deve estar em uma cela protegida da luminosidade ambiente (como no presente trabalho), exceto se a luz da fonte estiver modulada.

2.3- Sistema de Fotodeteção

Um sistema de fotodeteção é composto de um fotodetector, um ou mais circuitos de pré-amplificação, um mostrador do sinal e uma fonte de alimentação com corrente contínua (V_{DC}).

Uma pesquisa na literatura especializada revelou que, para a aplicação em sistemas de fotodeteção simples, como é o caso do presente trabalho, já foram propostos e utilizados três tipos de fotodetectores: fotoresistores (FR)⁷⁸⁻⁸⁰, fototransistores (FT)⁸¹⁻⁸³ e fotodiodos (FD).⁸⁴⁻⁸⁶ Para o sistema de fotodeteção do sensor (SDS) foi utilizado um fotodiodo (SD-200-12-22-041 da Silicon Detector Corporation - SDC) escolhido após a realização de um trabalho de detalhada comparação com outros modelos de FD, FT e FR, disponíveis no mercado.⁶⁵

Um circuito simples de pré-amplificação do sinal é constituído essencialmente de um amplificador operacional. Após um estudo de vários amplificadores, foi escolhido o operacional TL084CN (Texas Instruments) facilmente encontrado no mercado. Foram montadas em chassi para testes com circuitos eletrônicos ("protoboard") várias configurações de circuito propostas pelo catálogo do fabricante. Todas as configurações testadas se mostraram satisfatórias, sendo que nenhuma em particular se destacou das demais. Posteriormente foi testado um outro circuito baseado na configuração proposta por Betteridge e sua equipe.⁸¹ A escolha deste circuito para compor o sistema de fotodeteção do sensor foi baseada na afirmação destes autores de que o

mesmo apresentou bons resultados, fato que foi comprovado no presente trabalho. O amplificador operacional duplo mencionado pelos autores do referido trabalho não foi encontrado no mercado. Desta forma, os primeiros testes foram realizados com base em duas adaptações: TL084CN (ST Components) e TL082A (MOTOROLA). Finalmente, foram utilizadas duas unidades do amplificador CA3140 (HARRIS - Semiconductor), uma vez que o mesmo contém apenas um sistema de amplificação. A figura 2.6 apresenta os esquemas de funcionamento destes 3 amplificadores operacionais.

Um multímetro digital portátil (920R - Pocket DMM) foi utilizado para a apresentação do sinal e, quando necessário, um registrador potenciométrico (RB101- EC do Brasil) era utilizado para a confecção dos registros gráficos.

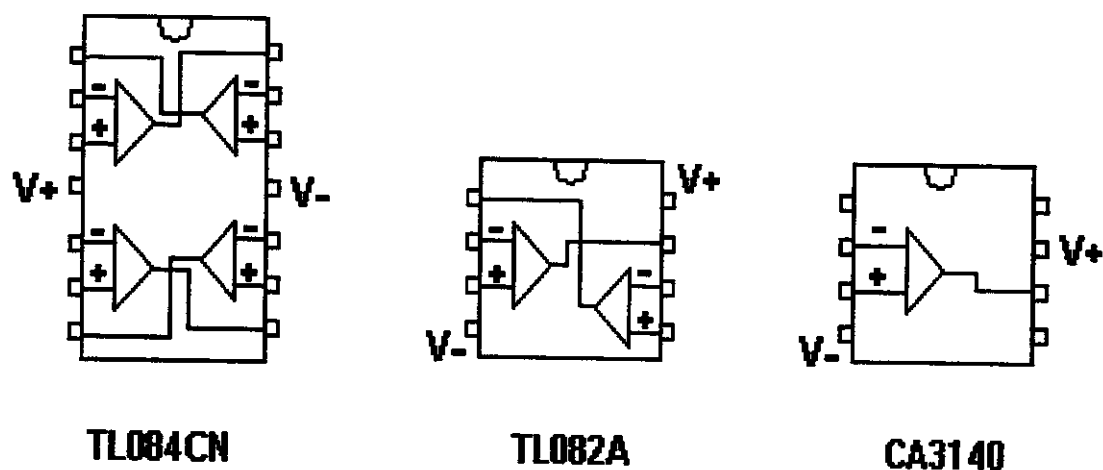


Figura 2.6. Esquemas de funcionamento dos amplificadores operacionais utilizados na confecção dos circuitos eletrônicos. IN = entrada do sinal, OUT = saída do sinal, V = Tensão de alimentação.

2.4- Escolha do Fotodetector

As características gerais dos fotodetectores, bem como outras informações, podem ser encontradas em catálogos, livros e artigos especializados. Por outro lado, após exaustivo levantamento bibliográfico, não foram encontrados na literatura trabalhos que comparem o desempenho dos três tipos básicos de fotodetectores (FD, FT e FR) , quando aplicados em sensores de fibras óticas para o propósito em questão.^{66,87-89} Por esta razão, no presente trabalho, foi realizada uma comparação entre estes três tipos de fotodetectores a partir de medidas experimentais. O propósito específico desta comparação visou escolher o melhor conjunto detector-circuito a ser empregado no sistema de fotodetecção do sensor.

Foram testados os seguintes fotodetectores:

1. HP-2-4203 (Hewlett Packard) = FD
2. SD-200-12-22-041 e SD-3478 (Silicon Detector Corporation) = FD
3. MRD-300 (Motorola) = FT
4. L14G1 (General Eletric) = FT
5. TIL31, TIL31B, TIL78 e TIL81 (Texas Instruments Inco.)=FT
6. BPW42 (Politrronics, compatível com o TIL78) = FT
7. LDR equivalente ao NSL29-M51 (RS do Brasil) = FR
8. LDR equivalente ao NORP12 (RS do Brasil) = FR
9. 8H (sem outras especificações) = FR

Os FT e FD foram adquiridos com representantes oficiais, diretamente com os fabricantes e em lojas de componentes eletrônicos. Os três FR foram adquiridos em lojas de componentes eletrônicos, sendo que, para nenhum deles foram encontradas especificações técnicas com dados detalhados. Alguns

catálogos especializados se referem a estes FR como LDR (Light Dependent Resistor) ou como fotocondutores. Os FR mais comuns são construídos à base de sulfeto de cádmio, como os que foram utilizados no presente trabalho.

O primeiro circuito testado com o FR foi o circuito em ponte de Wheatstone (figura 2.7A) que trabalha com um detector cuja resistência varia em função do parâmetro que se quer determinar (temperatura ou intensidade de luz por exemplo). A literatura apresenta alguns trabalhos com este circuito, por isto, o mesmo foi escolhido para os estudos iniciais.^{78,90,91} Vários circuitos foram montados e testados com diferentes resistores R1, R2 e R3. Apesar do circuito funcionar de forma satisfatória, sua estabilidade só ocorria em um tempo relativamente elevado, cerca de 30 minutos ou, conforme observado por Pasquini e Raimundo, um tempo de 15 minutos.⁷⁸

Ao longo de todos os experimentos foi observada uma deriva ("drift") da linha base. Para compensar esta deriva, todos os dados obtidos passavam por posteriores correções. Em função destes inconvenientes, outros circuitos alternativos foram testados. O primeiro deles foi um circuito baseado no amplificador operacional TL081 (Texas Instruments) (figura 2.7B) e, em seguida, o circuito denominado divisor de tensão (figura 2.7C), ambos indicados na literatura como possuindo características favoráveis para o propósito em questão.⁸⁷ O circuito divisor de tensão foi o que apresentou a melhor performance geral e foi o escolhido para a seqüência de trabalhos com o FR acoplado em série com o resistor de 10 Ω , escolhido após comparação com outros diferentes resistores (figura 2.13).

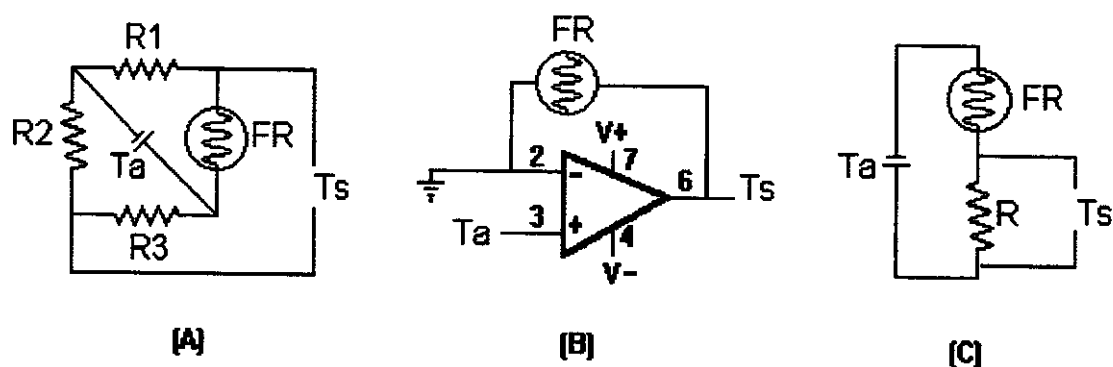


Figura 2.7: Esquemas dos circuitos eletrônicos acoplados aos fotoresistores. (A) Ponte de Wheatstone; (B) Com o amplificador operacional TL081; (C) Divisor de tensão. R, R1, R2, R3 são resistores; Ta é a tensão de alimentação e Ts é a tensão de saída.

O circuito utilizado para os FT e FD é similar àquele sugerido por Betteridge e sua equipe,⁸¹ embora tenham sido testados outros circuitos. O esquema do circuito utilizado está apresentado na figura 2.8.

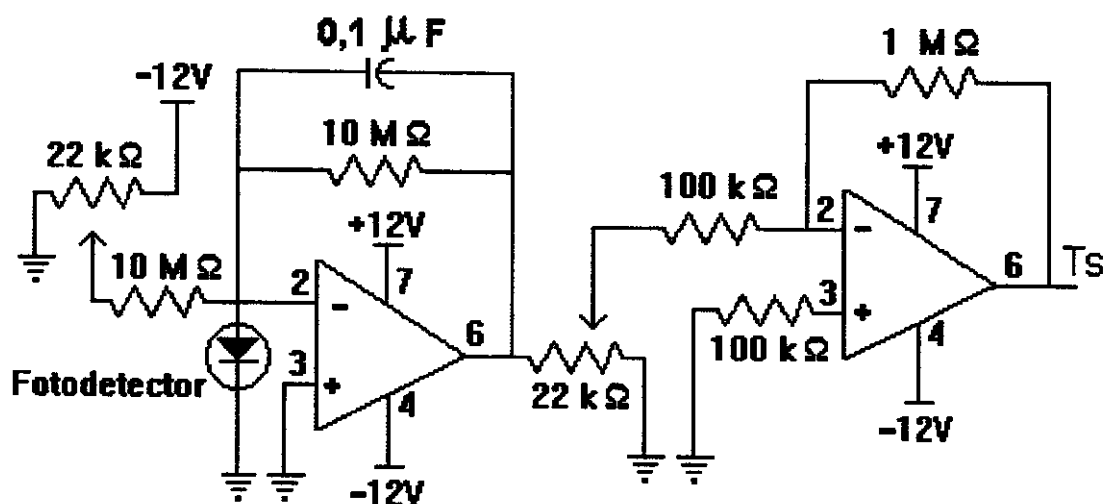


Figura 2.8. Esquema do circuito eletrônico acoplado aos fototransistores e fotodiodos (Amplificador operacional CA3140 da Harris).

O FD que apresentou a melhor performance geral foi o SD-200-12-22-041 (Silicon Detector Corporation). Dentre os FT, todos apresentaram uma performance similar. Neste caso, o escolhido foi o BPW42 (TIL78) em função de seu baixo custo e por ser muito conhecido no mercado. Nenhum dos FR se destacou dos demais, desta forma, o escolhido foi aquele equivalente ao NORP12, também por ser muito comum no mercado. Os espectros de respostas destes três fotodetectores estão apresentados na figura 2.9. Para a obtenção dos mesmos foram utilizados um arranjo dos equipamentos de acordo com o esquema apresentado na figura 2.10. Como fonte de luz branca foi utilizada uma lâmpada com filamento de tungstênio (48 W, 12V). As janelas de entrada e saída do monocromador (McPherson - 275) foram ajustadas em 2,0 mm. O par de fibras ópticas foi adaptado em uma cela de acrílico, protegida da luz ambiente, segundo um ângulo de 62 graus. O Padrão de reflectância utilizado foi o BaSO₄, prensado em uma forma de metal. Os espectros foram confeccionados em um registrador potenciométrico (EC do Brasil, modelo RB-101).

O perfil de cada um dos três espectros é afetado pela atenuação do sinal causada pela fibra óptica (figura 2.11), principalmente em 620, 730 e 820 nm. Outro fator que está afetando o perfil dos espectros é uma forte absorção em 800 nm, fato atribuído ao monocromador, conforme pode ser observado na figura 2.12. Estas atenuações do sinal não representam um problema para o desenvolvimento do sistema óptico do sensor, uma vez que o pico de emissão do LED (650 nm) utilizado nas medidas está localizado em uma região sem interferências, muito favorável para os três fotodetectores.

Deve ser relatado também que há uma diferença de diâmetro entre os três fotodetectores testados (FD=5,0, FT=3,0 e FR=4,5 mm). Apesar disto, nenhum fator de correção precisou ser aplicado aos resultados, uma vez que os três fotodetectores recebiam a mesma quantidade de luz durante os experimentos, já que o diâmetro da fibra óptica utilizada é de apenas 1,0 mm.

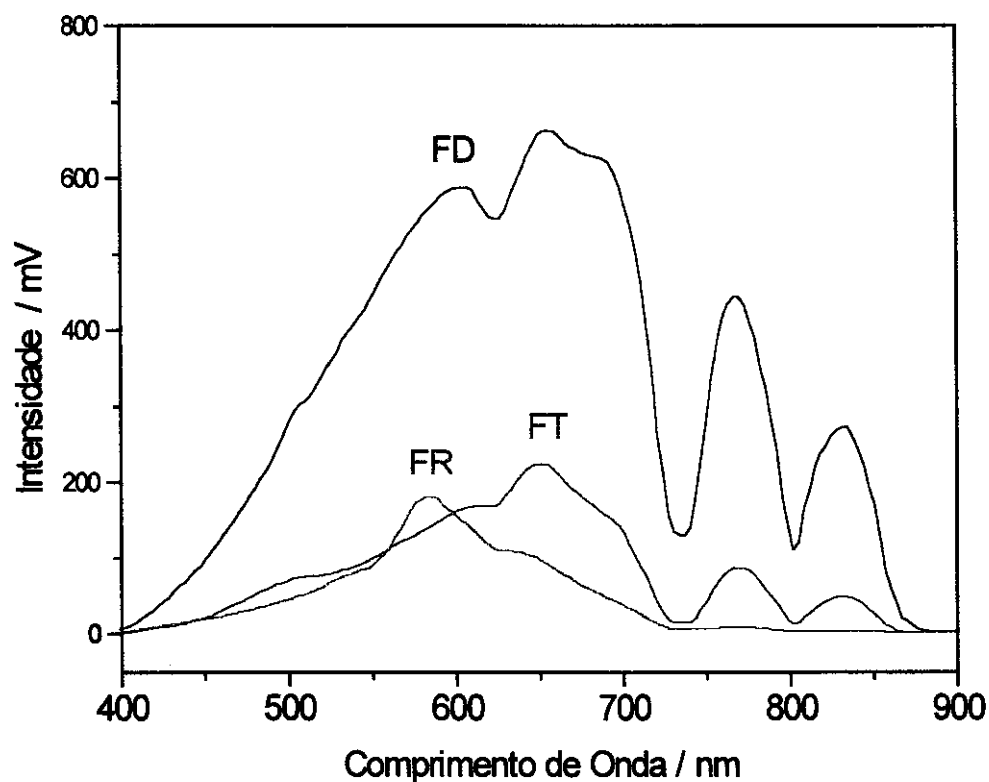


Figura 2.9: Espectros dos três fotodetectores utilizados no estudo comparativo. FR acoplado ao circuito da figura 2.7C; FT e FD acoplados ao circuito da figura 2.8. O esquema da instrumentação utilizada para a obtenção destes espectros está apresentado na figura 2.10.

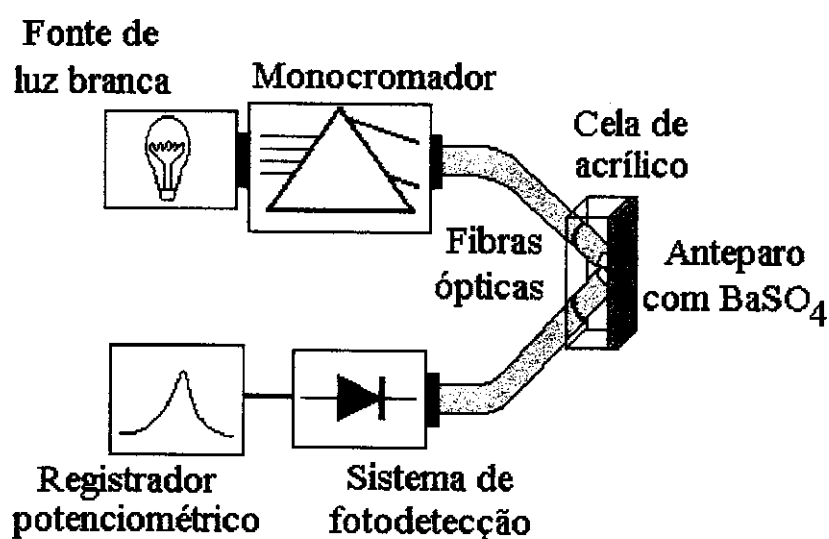


Figura 2.10: Esquema da instrumentação utilizada para a obtenção dos espectros dos fotodetectores. Fibras ópticas Toray com 1,0 mm de diâmetro.

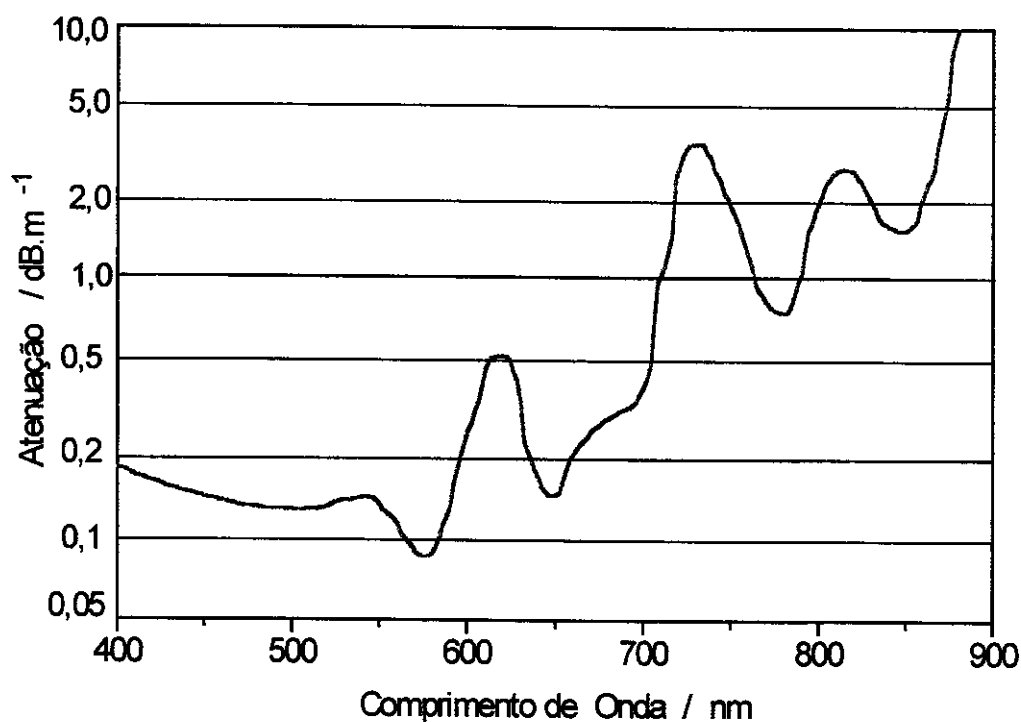


Figura 2.11: Espectro de atenuação da fibra óptica de plástico (Toray com 1,0 mm de diâmetro) utilizada para a comparação dos fotodetectores.

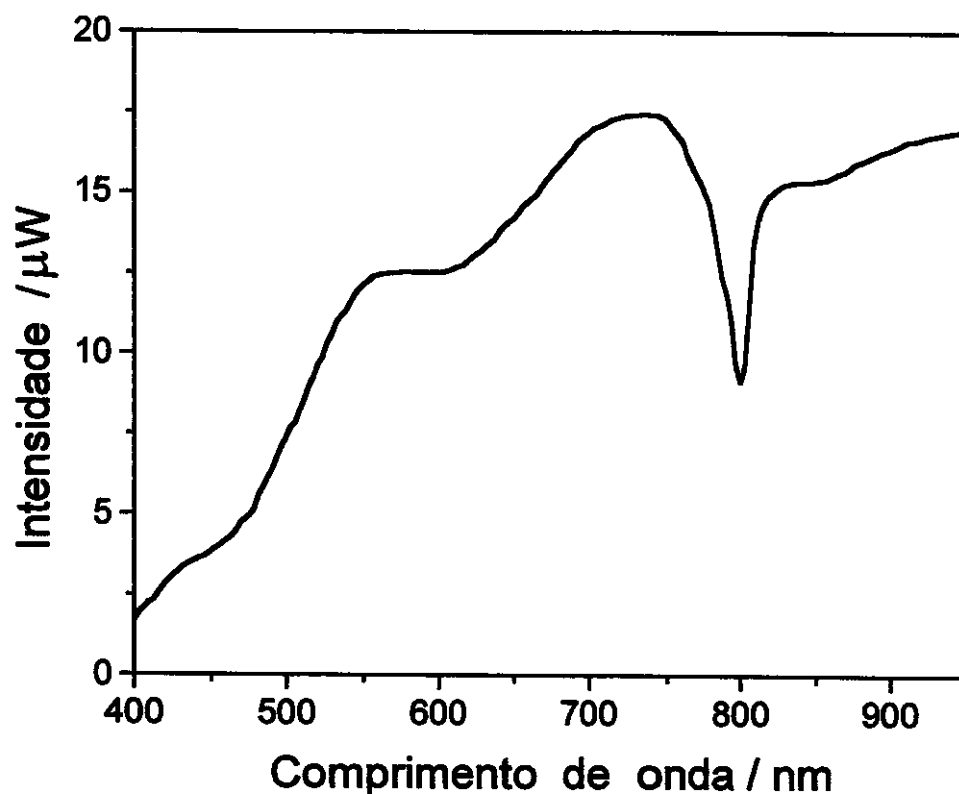


Figura 2.12: Espectro de transmissão do monocromador (McPherson - 275), obtido com um fotômetro (Anritsu - ML910A), indicando uma forte absorção irregular com pico máximo em 800 nm. Possivelmente um defeito no sistema óptico do monocromador.

Com base nos experimentos realizados, foi possível obter alguns parâmetros referentes à performance dos fotodetectores. Estes parâmetros viabilizaram a escolha do melhor conjunto fotodetector-circuito de amplificação para ser empregado no sistema de fotodetecção do sensor. A tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros obtidos e utilizados nesta comparação.

Tabela 2.1: Performance dos 3 tipos de fotodetectores utilizados no estudo comparativo.

PARÂMETRO	FR (NORP-12)	FT (BPW42)	FD (SD-200-12-22-041)
RES ($V \mu W^{-1}$)	1,0	2,6	7,6
PER (nW)	0,11	0,07	0,008
PMD (μW)	> 2	0,5	0,3
FDR (dB)	> 43	38	46
CC	0,9975	0,9995	0,9999

RES: responsividade; CC: coeficiente de correlação; PER: potência equivalente ao ruído; PMD: potência máxima detectada; FDR: faixa dinâmica de resposta.

A responsividade (RES) do conjunto fotodetector-circuito foi calculada como sendo a inclinação da curva de tensão de saída do circuito versus a potência da radiação incidente sobre o fotodetector. O LED HLMP-4101 foi utilizado como fonte de luz. (pico de emissão a 650 nm). A tensão (em mV) foi medida com o multímetro DMM modelo 920R e a potência radiante (em μW) foi medida com um fotômetro calibrado (Anritsu modelo ML910A).

O coeficiente de correlação (CC) indica a linearidade dos dados experimentais. Em relação ao circuito divisor de tensão, quanto maior o valor da resistência ligada em série com o FR menor o valor de CC. Para $R=10 \Omega$ $CC=0,99752$, para $R=47 \Omega$ $CC = 0,99352$, para $R=100 \Omega$ $CC = 0,98962$ e para $R=470 \Omega$ $CC = 0,94603$.

A potência equivalente ao ruído (PER) foi determinada como sendo a potência radiante necessária para gerar um sinal de saída igual ao ruído produzido pelo conjunto fotodetector-circuito.

A potência máxima detectável (PMD) foi obtida por variação da intensidade da luz emitida pelo LED, através de uma fibra óptica (Toray com 1,0 mm de diâmetro) de 60 cm de comprimento, sobre o fotodetector. PMD é, portanto, a potência de saturação do fotodetector.

A faixa dinâmica de resposta (FDR) foi obtida dividindo-se a potência máxima detectável (PMD) pela potência equivalente ao ruído (PER) e foi expressa em decibéis (dB) de acordo com a expressão:

$$\text{dB} = 10 \log_{10} (P_{\text{max}} / P_{\text{min}}) \quad (2.3)$$

onde, P_{max} é a potência máxima detectável e P_{min} é a potência mínima detectável, ou seja, PMD e PER, respectivamente.

O tempo de resposta para cada detector não foi incluído na tabela 1, uma vez que o mesmo se mostrou relativamente baixo e de mesmo valor para todos os conjuntos testados (inferior a 1,0 segundo, já descontado o tempo de resposta do registrador potenciométrico que é de 0,3 segundos). O tempo de resposta é definido como sendo o tempo necessário para que o sinal de resposta do detector, quando exposto instantaneamente a uma radiação, atinja o valor de $1 - 1/e$ do valor máximo, onde $e = 2,71828$.⁹⁰ Isto equivale a 63,2% do valor máximo.

Para o propósito em questão, os parâmetros de mais úteis foram o PER, que permite uma estimativa da sensibilidade e da razão sinal/ruído e o CC, relacionado com a linearidade de resposta. Em função do PER e do CC, dentre os fotodetectores testados, o FD (SD-200-12-22-041 – Silicon Detector Corporation) apresentou a melhor performance e, portanto, foi utilizado

como detector óptico do protótipo. De acordo com o procedimento adotado, o parâmetro responsividade se mostrou altamente dependente dos valores dos componentes dos circuitos, potenciômetros de ganho e valores das resistências, portanto, menos apropriado para a comparação.⁶⁵ Isto pode ser observado através dos resultados do experimento com o circuito divisor de tensão com o resistor de $470\ \Omega$ que, apesar da alta responsividade ($RES = 19,5$), não apresenta boa linearidade, conforme pode ser observado na figura 2.13.

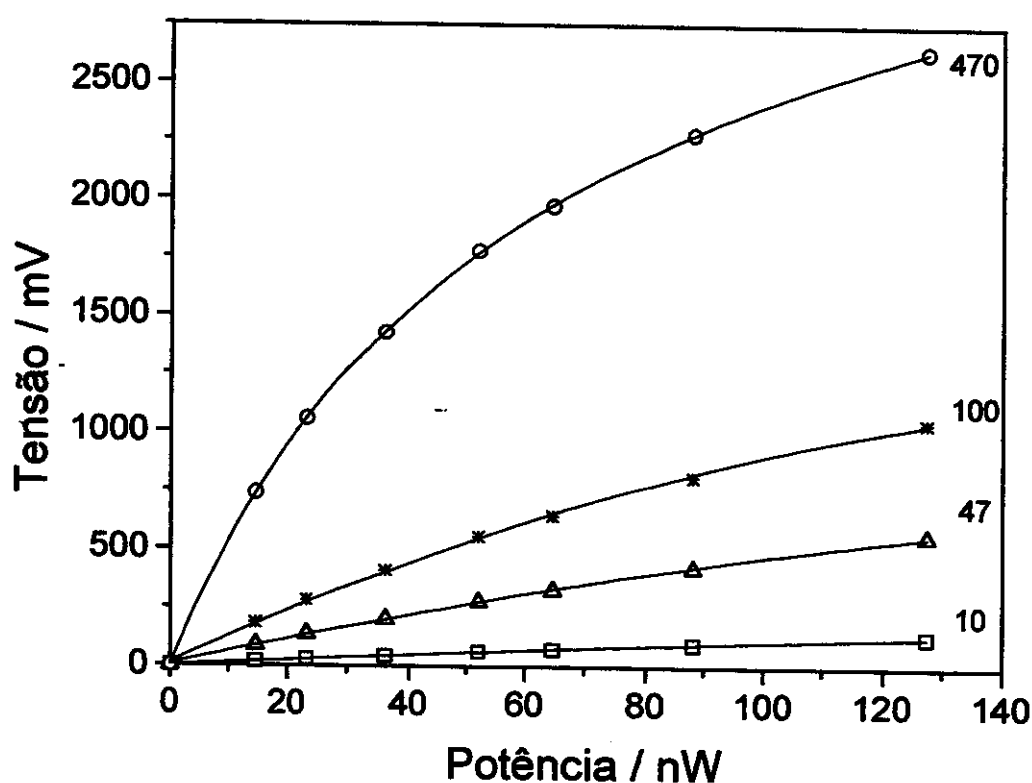


Figura 2.13: Curvas de tensão de resposta do circuito divisor de tensão como função da potência óptica incidente sobre o FR (equivalente ao NORP12) acoplado em série com resistores de 10, 47, 100 e 470 Ω

2.5- Comparação entre o Sensor e um Reflectômetro

Um reflectômetro comercial (Perkim-Elmer, Lambda 9) foi utilizado para avaliar os valores de reflectância difusa obtidos com o sensor (Protótipo final constituído de amplificador operacional CA3140 da Harris, circuito eletrônico esquematizado na figura 2.8 da página 43, fibras ópticas de borosilicato com 6,0 mm de diâmetro da Reichenbach do Brasil e fotodiodo SD-200-12-22-041 da Silicon Detector Corporation). Para esta avaliação, foram utilizados padrões em tons de cinza da escala PANTONE® de cores

Foram também utilizados padrões, preparados em uma indústria gráfica, na forma de uma rede de micro-pontos em papel apropriado e, com o auxílio de um computador, padrões impressos em papel sulfite próprio para impressoras de alta resolução. Nestes dois tipos de padrões (gráfica e impressora), a percentagem de pigmentação preta em relação ao branco do próprio papel variou de zero até 100% em intervalos de 2 e 3%.

É importante observar que apesar do cuidado dispensado na preparação destes padrões, o objetivo do experimento é estabelecer uma correlação entre o sistema de detecção do sensor e um reflectômetro comercial. Neste caso, um eventual desvio em relação ao valor exato das percentagens não invalidam os resultados obtidos. A figura 2.14 apresenta 4 padrões dentre os vários que foram confeccionados e utilizados na comparação. É importante ressaltar que os padrões apresentados na figura 2.14 são de caráter meramente didático, servindo apenas para uma ilustração dos padrões. Estes padrões não representam exatamente percentagens de pigmentação preta em relação ao

branco do papel onde estão impressos, contrário aos padrões reais que foram confeccionados em papel adequado e com uma impressora de alta resolução.

A figura 15 correlaciona os dados referente aos valores de reflectância obtidos com o sensor (R_s) versus os valores obtidos com o reflectômetro Lambda 9 (R_{L9}). Estes resultados referem-se aos padrões impressos em papel sulfite. A regressão linear forneceu a seguinte equação:

$$R_s = 10,6 R_{L9} - 59,7 \quad (2.4)$$

cujo coeficiente de correlação é igual a 0,99986. As curvas referentes aos padrões da escala Pantone e aqueles confeccionados em uma indústria gráfica são quase idênticas à curva obtida com os padrões impressos em sulfite (figura 2.15) e, por esta razão, não estão apresentados aqui.

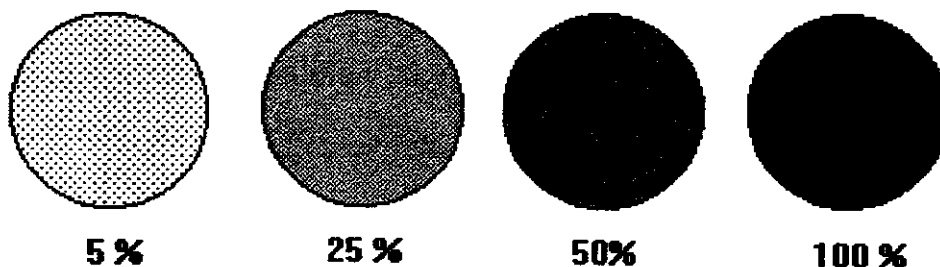


Figura 2.14: Padrões de reflectância impressos em termos de percentagem de pigmentação preta em relação ao branco do próprio papel.

Para avaliar a precisão do protótipo construído, cada medida foi repetida cerca de 10 vezes. Com estes dados, a estimativa do desvio padrão relativo, RSD, foi calculada em 0,2%. Este resultado e o coeficiente de correlação ($CC = 0,99986$) indicam que o sensor construído é capaz de fornecer

medidas de reflectância difusa com ótimas precisão e exatidão. Neste ponto é conveniente ressaltar que as medidas reais implicam em erros bem maiores. No caso do CO, o erro pode chegar a 20% (medidas por infravermelho)^{59,92} e no caso da fuligem o erro pode ser tão grande quanto 45% (medidas por opacidade).⁹³ Está claro que as fontes de erro ocorrem em função de problemas relacionados diretamente com os veículos testados bem como com o procedimento adotado para as medidas (página 73). Assim sendo, erros desta grandeza em medidas reais não podem ser atribuídos ao sensor desenvolvido.

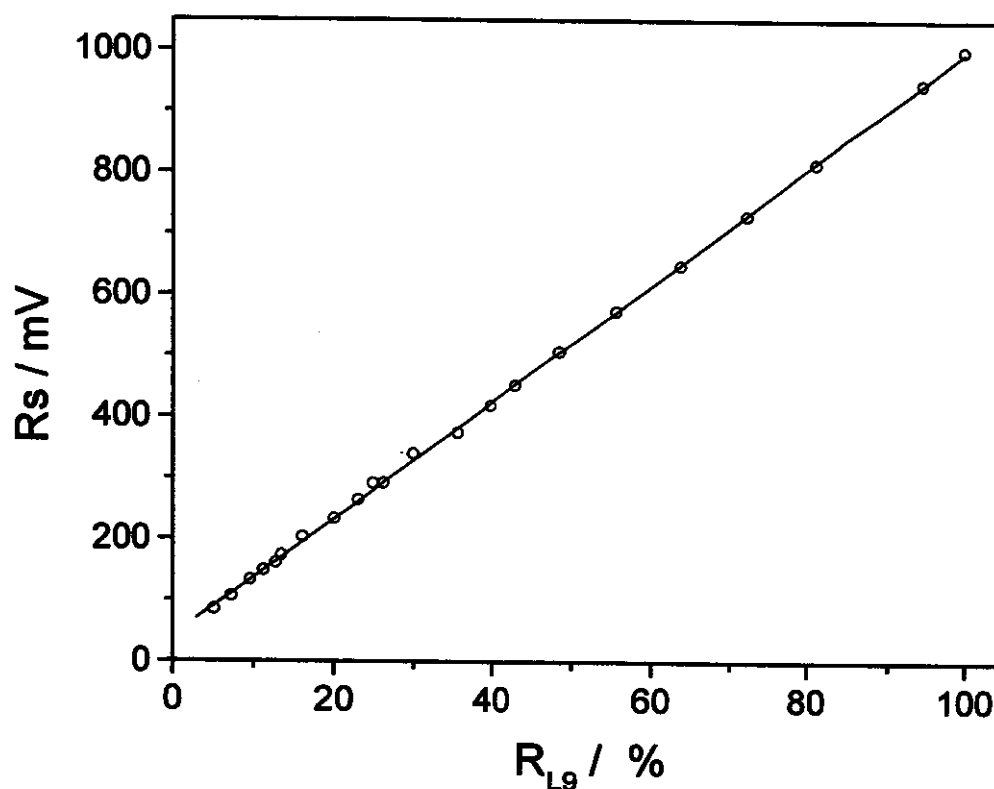


Figura 2.15: Correlação entre os valores de reflectância medidos com o sensor e com o reflectômetro Lambda 9, referente aos 22 padrões impressos em papel sulfite. ($R_s = 10,6 R_{L9} - 59,7$; $CC = 0,99986$)

3- ESTUDO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA AMOSTRAGEM DE FULIGEM

Esta parte do trabalho está relacionada com a construção de um sistema de amostragem de fuligem, a realização de medidas simuladas em laboratório e de medidas reais em campo envolvendo veículos do ciclo diesel.

O sistema de amostragem (esquema detalhado apresentado na figura 3.3 da página 64) é constituído, basicamente, dos seguintes itens:

- um tubo de borracha resistente ao calor para conduzir uma amostra da fuligem a partir do cano de escapamento do veículo até a fita adesiva;
- um rolo de fita adesiva para a retenção de uma amostra da fuligem;
- Uma cela para a fixação de 2 das 4 extremidades do par de fibras ópticas.
- dois pequenos motores. Um deles movimenta a fita adesiva em frente à cela de reflectância. O outro enrola a fita depois de realizada a leitura.

3.1- Correlação Simulada entre o Sensor e o Medidor Bosch

Antes da realização das medidas de fuligem em campo, foi estabelecida uma correlação entre a reflectância medida com o sensor e os números Bosch. Os números Bosch foram julgados mais convenientes por serem reconhecidos oficialmente^{6,7} e por estarem correlacionados com várias outras unidades de medida, conforme discutido na seção 4.2 na página 88.

O medidor Bosch (EFAW 68A) é específico para medidas da fuligem emitida por veículos a diesel. O princípio da medida é baseado na reflectância de um disco de papel de filtro após ficar enegrecido com a fuligem.

Uma bomba de sucção (EFAW 65A) é usada para sugar uma amostra dos gases de escapamento. As figuras 5.6 e 9.3 (páginas 121 e 156) apresenta uma bomba semelhante a esta. Por ação desta bomba, 330 mL dos gases de escapamento são forçados a passar pelo filtro de papel onde uma amostra da fuligem fica depositada. Após enegrecido pela fuligem, este filtro é retirado do compartimento onde se encontra (na extremidade da bomba), levado até o equipamento Bosch e medido com uma célula fotoelétrica. A reflectância do filtro de papel enegrecido pela fuligem é proporcional à quantidade de fuligem contida nos 330 mL dos gases coletados.

É importante observar que a palavra “gases” representa a mistura da exaustão de um motor do ciclo diesel. Esta mistura é formada por gases, vapor d’água, combustível não queimado, fuligem e demais materiais particulados expelidos pelo cano de escapamento.

Os números Bosch variam de zero até 10 em intervalos de 0,2 e são apresentadas em uma escala analógica. O valor zero corresponde à reflectância de um disco virgem, isento de fuligem, e o valor 10 corresponde à resposta da célula fotoelétrica com a fonte de luz desligada. Os valores intermediários da escala estão relacionados com a reflectância dos elementos filtrantes enegrecidos pela fuligem.

A correlação entre as unidades de medidas do sensor e do equipamento Bosch foi obtida através de experimentos realizados em laboratório e em campo. Inicialmente, para a correlação em laboratório foram utilizados vários discos de papel de filtro (elementos filtrantes) com diferentes quantidades de fuligem retida. O disco com o maior teor de fuligem rendeu uma leitura de

6,4 em números Bosch (valor equivalente a 600 mg m^{-3}). Isto ocorre uma vez que medidas em números Bosch acima deste valor são raramente observadas, conforme discutido na seção 4.1 na página 84. Para estabelecer uma correlação envolvendo toda a escala (de 0,0 até 10,0 em números Bosch e de 0 até 1000 mV em reflectância medida com o sensor), vários padrões de reflectância impressos em papel sulfite com diferentes tons de cinza foram utilizados para simular a fuligem, conforme descrito anteriormente na seção 2.5 na página 51.

O ponto $B_n = 10,0$ e $R_s = 0 \text{ mV}$ foi descartado. Este ponto refere-se à calibração dos dois aparelhos onde a fonte de luz está desligada, portanto, jamais poderá representar uma medida real. Em medidas reais, a fonte de luz deve estar ligada. Sendo assim, sempre haverá uma certa reflectância mínima associada ao anteparo plano que contém a fuligem, por mais enegrecido que ele esteja. O ponto $B_n = 0,0$ e $R_s = 1000 \text{ mV}$ também foi descartado, uma vez que o mesmo representa uma situação onde não há fuligem alguma sendo emitida. A correlação utilizada nos cálculos seguintes envolve os pontos referentes à faixa linear, ou seja, entre $B_n = 1,0$ ($R_s = 980 \text{ mV}$) e $B_n = 9,5$ ($R_s = 111 \text{ mV}$).

Os resultados referentes aos discos com fuligem e aos discos simulados pouco diferiram entre si. Neste caso, foi escolhida a equação referente aos discos simulados. A escolha recaiu sobre esta equação uma vez que a mesma representa uma correlação que abrange uma faixa mais ampla da escala (de 1,0 até 9,5 em números Bosch). A figura 3.1 apresenta a curva de correlação, cuja equação de regressão linear é:

$$R_s = 1103 - 103 B_n \quad (3.1)$$

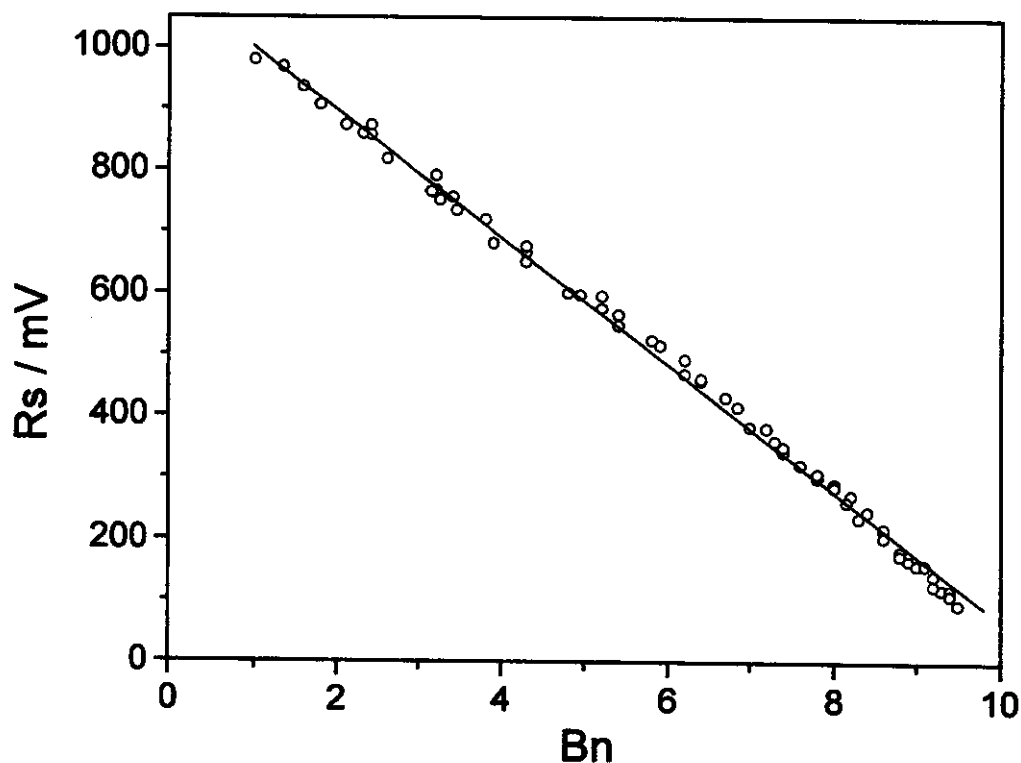


Figura 3.1: Correlação simulada entre a reflectância medida com o sensor e os números Bosch através de padrões impressos em papel sulfite. ($R_s = 1103 - 103 B_n$, $CC = 0,99849$)

A inclinação negativa da equação 3.1 ocorre em função dos princípios de calibração adotado para o protótipo ($R_s = 1000$ mV para um disco de filtro branco e $R_s = 0$ mV com a luz da fonte desligada) e para o medidor Bosch ($B_n=0,0$ para um disco de filtro branco e $B_n=10,0$ com a luz da fonte desligada).

O sinal de resposta do sensor corresponde à reflectância dos padrões. Este sinal também pode ser interpretado como sendo a atenuação da reflectância $R_{s_{at}}$. O valor da atenuação é igual a $1000 - R_s$. Neste caso, a inclinação da curva é positiva (figura 3.2).

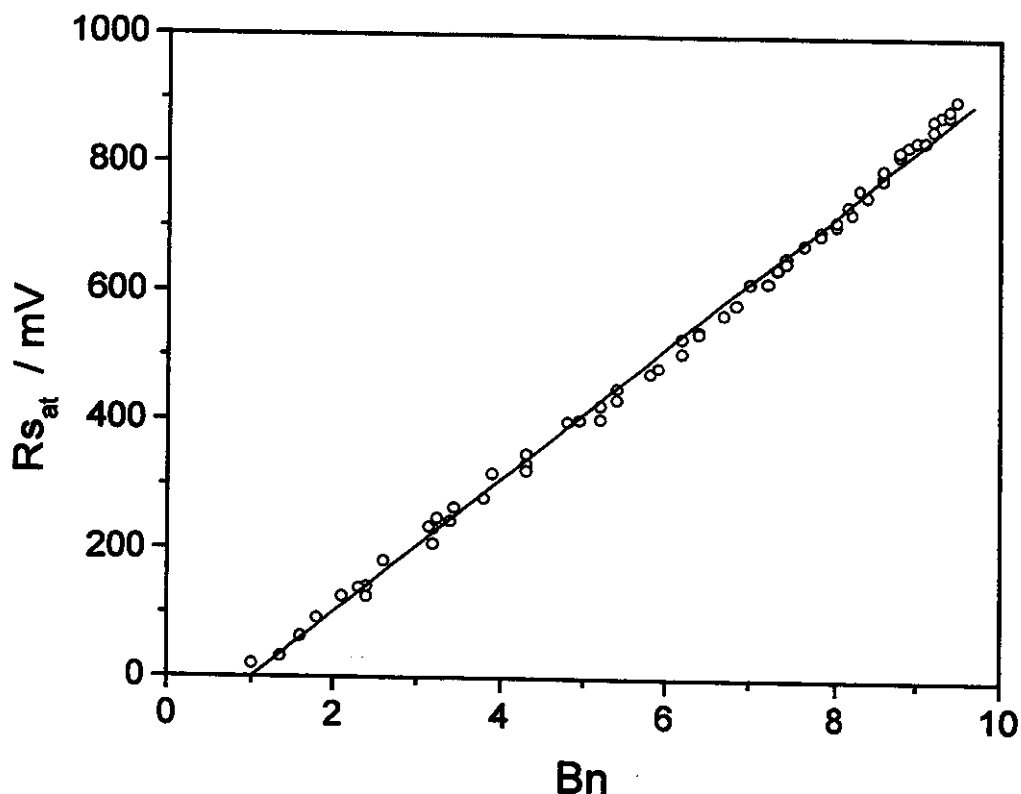


Figura 3.2: Correlação simulada entre os valores de atenuação da reflectância medidos com o sensor ($R_{s_{at}} = 1000 - R_s$) e os números Bosch. ($R_{s_{at}} = 103 B_n - 103$; $CC = 0,99849$).

3.2- Construção do Sistema para Amostragem de Fuligem

O sistema de detecção do sensor é capaz de executar medidas rápidas (tempo de resposta de 1,0 segundo com o operacional TL082 e 0,10 segundos com o operacional CA3140), exatas ($CC = 0,99985$ em relação ao reflectômetro Lambda-9) e precisas (0,2% de estimativa do desvio padrão).

O sensor pode realizar de medidas de monitoramento contínuo, assim como são as medidas baseadas na opacidade da fuligem. Neste sistema, os

gases de exaustão passam através do sistema óptico do opacímetro (fonte e detector), onde a opacidade da fuligem é medida continuamente.

No caso de um sistema envolvendo reflectância, para que o sensor pudesse ser aplicado em medidas de fuligem, seria preciso que esta fuligem apresentasse uma reflectância proporcional à sua concentração nos gases de emissão. Uma forma de garantir esta proporcionalidade consiste em imobilizar a fuligem (contida em um determinado volume dos gases de emissão) em um papel de filtro. Um sistema com este princípio é utilizado pelo equipamento Bosch EFAW 65A (bomba de sucção e disco de papel de filtro). Neste tipo de imobilização, é impossível realizar medidas de monitoramento contínuo.

No presente trabalho foi desenvolvido uma nova forma para amostragem de fuligem. A técnica consiste em imobilizar uma amostra da fuligem em uma superfície aderente (fita adesiva) através de sua exposição a um fluxo dos gases de exaustão. Considerando uma determinada distância D entre a fita e o tubo de amostragem e um determinado tempo T de exposição da fita aos gases de exaustão, a quantidade de fuligem que fica retida na superfície da fita adesiva é proveniente de um mesmo volume v dos gases de exaustão, considerando uma vazão constante. Em outras palavras, a quantidade de fuligem retida sobre a fita adesiva por unidade de área é proporcional à sua concentração nos gases de exaustão, mantendo fixos o tempo de exposição, a vazão dos gases e a distância entre a fita e o cano de escapamento (ou um tubo de amostragem como foi empregado neste trabalho).

Há vários pares de distância D e tempo T que permitirão uma amostragem de fuligem cuja reflectância (R_s) é equivalente àquela leitura em

números Bosch (B_n). Se o valor de D for fixado convenientemente, haverá apenas um único tempo T com esta equivalência. Este valor de T pode ser determinado experimentalmente.

A imobilização de fuligem em uma superfície adesiva, apresentada conforme descrito no parágrafo anterior, também só permite medidas pontuais. Para a obtenção de um sistema de medidas contínuas, a solução é fazer com que esta superfície tenha um movimento com velocidade uniforme em frente ao cano de escapamento. Uma forma mais prática consiste em usar um tubo de amostragem inserido no cano de escapamento, conforme foi desenvolvido no presente trabalho. Isto pode ser facilmente entendido se a superfície em questão for uma fita adesiva, conforme ilustrado na figura 3.3. Cada ponto P desta fita em movimento está associado com um instante I da exaustão. A quantidade de fuligem que fica aderida na fita é proporcional à velocidade V de movimento da fita e representa uma amostra coletada a partir de um definido volume v dos gases de exaustão. Naturalmente que a distância D entre a fita em movimento e a saída do tubo de amostragem também deve ser considerada nesta proporcionalidade. Neste caso, para um dado instante I da exaustão, há vários pares D e V que permitem uma amostragem de fuligem cuja reflectância R_s seja equivalente à leitura em números Bosch. Se a distância D for fixada convenientemente, haverá apenas uma única velocidade V com esta equivalência. Este valor pode ser determinado experimentalmente, conforme foi realizado e descrito no presente trabalho.

O passo seguinte foi montar um sistema dinâmico que pudesse ser controlado convenientemente em termos de distância D e velocidade V . Esta fita

deveria reter uma quantidade de fuligem cuja reflectância (R_s) fosse equivalente à leitura em números Bosch (B_n). Esta quantidade pode ser retida na fita através de uma escolha apropriada da velocidade V e da distância D . Para tanto, o sistema a ser construído deveria permitir que V e D fossem reguláveis, uma vez que ambas só poderiam ser obtidas a partir de dados experimentais, considerando a equação 3.1 que correlaciona R_s e B_n .

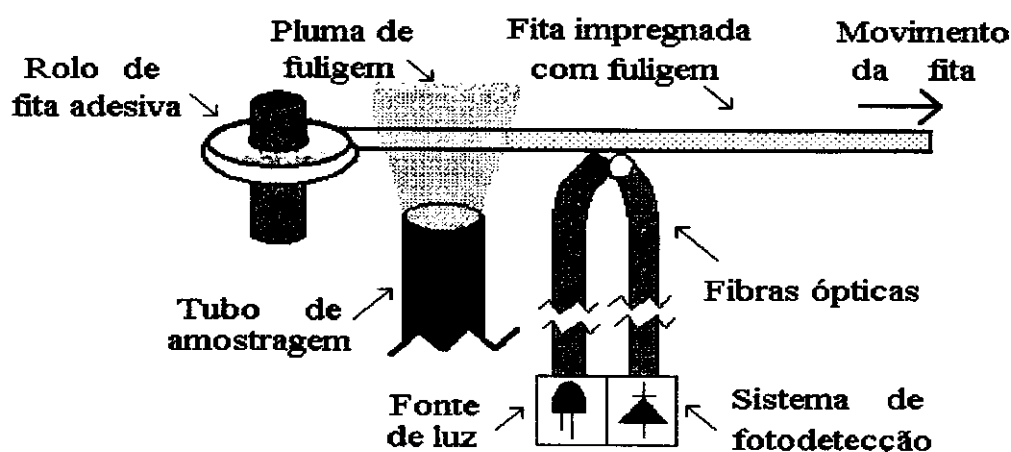


Figura 3.3: Esquema geral de um sistema para amostragem de fuligem para monitoramento contínuo por reflectância, utilizando uma fita adesiva em movimento e o sensor desenvolvido neste trabalho.

Vários fatores relacionados com o sistema de amostragem que interferem nas medidas foram fixados em laboratório através de experimentos simulados. Dentre eles estão o ângulo entre as fibras ópticas, a distância entre a cela de reflectância e a fita adesiva, calibração simultânea da potência radiante do LED e do sistema de detecção. Além disto, a cela foi protegida da luz ambiente por uma camada de tinta preta e um chapa suporte de alumínio também pintada com tinta preta. A otimização da velocidade de movimento da fita e da distância até o tubo de amostragem só pode ser obtida experimentalmente.

Esta velocidade (assim como esta distância), é inversamente proporcional à quantidade de fuligem que fica retida na fita. Isto equivale a dizer que uma maior quantidade de fuligem ficará impregnada se a fita passar lentamente (ou se a distância for menor) e uma menor quantidade se a fita passar rapidamente (ou se a distância for maior).

3.3- Escolha do Tipo de Amostragem

Inicialmente, as medidas reais em campo foram realizadas em fluxo total, onde o chassi de amostragem era fixado diretamente na saída do cano de descarga. Este tipo de arranjo foi escolhido por ser semelhante ao sistema utilizado pelos opacímetros do tipo “fluxo-total”. Nestes opacímetros, a fonte de luz fica de um lado da pluma de fuligem e o detector do outro lado, ambos posicionados diretamente na saída do cano de escapamento. Isto permite que as medidas sejam realizadas de forma transversal à pluma de fuligem.

O primeiro veículo utilizado nos testes de campo preliminares (caminhão a diesel), possuía o cano de escapamento com cerca de 6,0 cm de diâmetro e era posicionado lateralmente de forma bastante acessível à instalação do chassi de amostragem. Os primeiros testes com outros veículos provaram que este sistema de amostragem (fluxo total) seria totalmente inviável. Dentre os problemas e impossibilidades, podem ser citados:

- posição do cano de escapamento (inúmeros veículos possuem canos de escapamentos em baixo ou bem acima da cabina);
- diâmetro do cano de escapamento (inúmeros são tão grandes quanto 20 cm e, muitas vezes, em forma de cone ou achatados na extremidade).

Problemas como este impedem a realização de medidas em fluxo total. Sendo assim, esta seqüência preliminar de testes mostrou que a forma mais viável deveria envolver uma amostragem de fuligem em fluxo parcial, semelhante ao sistema adotado pelo opacímetro Hartridge. Neste tipo de amostragem, uma sonda é introduzida no cano de escapamento dos veículos testados a qual conduz uma pluma de fuligem até o interior do equipamento Hartridge. No caso específico do sistema de amostragem utilizado neste trabalho, a sonda (tubo de borracha flexível com 2,0 cm de diâmetro interno e resistente ao calor) conduz uma pluma de fuligem até uma fita adesiva apropriada. Os problemas envolvendo posição, diâmetro e forma dos vários tipos de escapamentos empregados nos veículos a diesel deixou de ser um problema, uma vez que a sonda pode ser facilmente instalada em qualquer um deles. Este sistema de amostragem em fluxo parcial com o auxílio de uma sonda é mais eficiente que em fluxo total e , portanto, foi adotado para integrar o protótipo.

3.4- Esquema Final do Protótipo

O esquema geral do equipamento que foi desenvolvido no presente trabalho (sistema de amostragem para fuligem, fonte de luz e sistema de fotodeteccção) está apresentado na figura 3.4. Esta forma final representa uma evolução a partir de vários protótipos que foram construídos e testados anteriormente. Antes da realização das medidas em campo, vários experimentos foram realizados em laboratório. Para tanto, foram utilizados vários padrões com o objetivo de simular a fuligem emitida (seção 2.5 e figura 2.14).

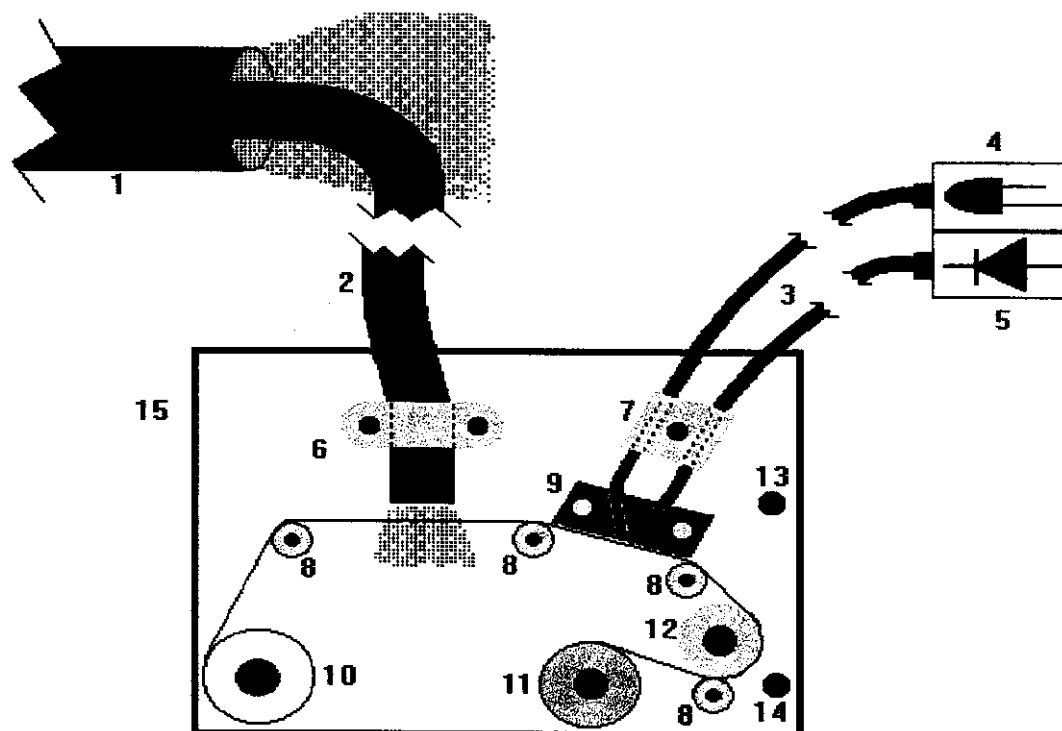


Figura 3.4: Esquema final do conjunto sensor-sistema de amostragem.

1- Cano de descarga do veículo. 2- Tubo de borracha que conduz uma amostra de fuligem até a fita adesiva. 3- Um par de fibras ópticas. 4- Fonte de Luz (LED) com potência regulável. 5- Sistema de detecção, composto por um fotodiodo, um circuito de amplificação, um mostrador digital do sinal ("display") e saída para registrador potenciométrico. 6- Suporte fixador do tubo de borracha. 7- Suporte fixador do par de fibras ópticas. 8- Polias por onde a fita adesiva se movimenta. 9- Cela de acrílico protegida da luz ambiente que mantém o par de fibras ópticas no ângulo ideal para medidas de reflectância. 10- Rolo de fita virgem fixo em um eixo central. 11- Rolo de fita impregnada com fuligem fixo no eixo do motor secundário. Este motor apenas enrola a fita já utilizada. 12- Polia fixa no eixo do motor principal. Este motor puxa a fita através das outras polias. 13- Potenciômetro para ajuste da velocidade do motor principal. 14- Potenciômetro para ajuste da velocidade do motor secundário. 15- Suporte de fenelit.

Estes papéis foram recortados em tiras e colados em rolos de fitas adesivas. As medidas realizadas com estes rolos serviram como uma simulação dos experimentos que, posteriormente, foram desenvolvidos na prática, onde a fita adesiva fica enegrecida com a fuligem emitida pelos veículos a diesel.

3.5- Escolha da Fita Adesiva

Foram testadas várias fitas adesivas, sendo que muitas delas são pouco resistentes ao calor e, por isto, deformam ou derretem em função da alta temperatura dos gases de exaustão. Outras são resistentes, porém, fixam pouca fuligem e de forma irregular. Duas fitas se mostraram satisfatórias (Adere e Adelbras). Estas fitas são facilmente encontradas no mercado e são popularmente conhecidas como fita "Durex". Posteriormente, este tipo de fita foi substituído por outra mais conveniente. Esta nova fita (Adelbras) é branca, opaca e de dupla face, ou seja, possui cola dos dois lados. Um dos lados é protegido por um papel anti-aderente branco e opaco do tipo "primer". Durante as medidas, este papel não é removido, assim, além de oferecer resistência à fita adesiva propriamente dita, o mesmo desliza mais facilmente pelas roldanas. A grande vantagem desta fita sobre as anteriores testadas reside em sua reflectância, além da ótima resistência térmica e mecânica. A reflectância desta fita é maior que a de um papel sulfite branco e pouco menor que a reflectância do padrão sulfato de bário. Além disto, a reflectância adicional em função de seu brilho pode ser desprezada, uma vez que a mesma se apresenta bastante opaca, sem aquele brilho intenso típico das fitas adesivas comuns. Considerando o grau de flutuação das medidas

reais (de 5 até 15%), a reflectância desta fita foi tomada como sendo 1000 mV, a mesma do BaSO_4 , embora sua reflectância média seja 985 mV.

A figura 3.5 apresenta os espectros de reflectância desta fita antes e depois de impregnada com fuligem. Está claro que a presença da fuligem diminui significativamente a intensidade da reflectância difusa. É exatamente esta diferença de intensidade que permitiu o desenvolvimento do sensor, baseado em imobilização da fuligem em fita adesiva.

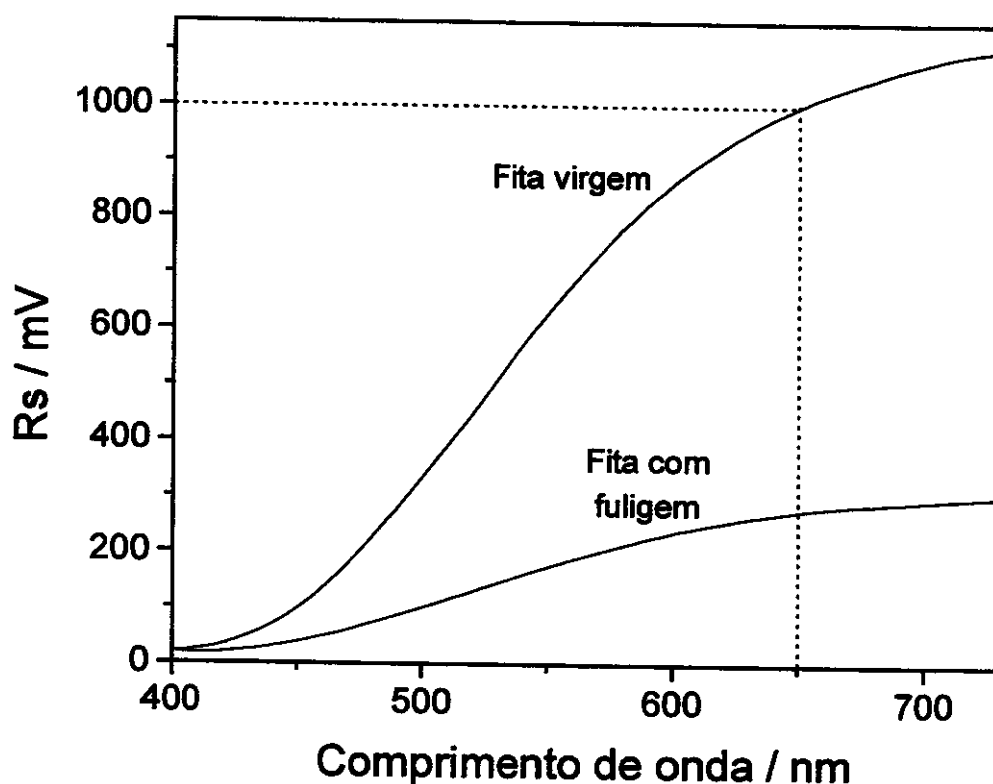


Figura 3.5: Espectros de reflectância de 2 fitas adesivas: uma virgem e outra impregnada com fuligem. A linha pontilhada em 650 nm corresponde ao pico de emissão do LED utilizado como fonte de luz do sensor. Reflectância calibrada em 1000 mV para a fita adesiva virgem neste comprimento de onda.

O esquema utilizado para a obtenção destes 2 espectros é similar àquele apresentado na figura 2.10 (página 46) O anteparo com BaSO₄ foi substituído pelas fitas (virgem e impregnada com fuligem) e o sistema de detecção é formado pelo fotodiodo HP-2-4203 acoplado ao circuito apresentado na figura 2.8. (página 43) e por um multímetro.

3.6- Determinação da Velocidade de Movimento da Fita

A distância entre a saída do tubo de amostragem e a fita adesiva foi fixado em 20 mm. Para distâncias muito maiores, acima de 60 mm, pouca quantidade de fuligem ficava impregnada na fita adesiva, o que causava apenas uma pequena redução na reflectância, principalmente para veículos com baixa emissão. Para distâncias muito menores que 20 mm, nenhum problema foi constatado levando-se em consideração apenas os veículos testados, embora, pode ocorrer uma saturação de fuligem na fita adesiva se a amostragem for efetuada em veículos com altíssimos índices de emissão. A distância de 20 mm foi adotada porque se mostrou ser a mais satisfatória dentre todas testadas.

Com o auxílio de um registrador potenciométrico acoplado na saída do sistema de detecção do sensor, foram registradas, continuamente, inúmeras medidas em vários veículos a diesel (Método da aceleração livre.^{94,95} Estas medidas foram executadas simultaneamente com o protótipo e com o instrumento Bosch. A redução da reflectância da fita impregnada com fuligem varia inversamente proporcional à velocidade desta fita. Em outras palavras, uma maior velocidade da fita gera uma menor redução da reflectância e vice-versa.

Isto é óbvio, uma vez que quanto mais rápido a fita passar, menor será a quantidade de fuligem que ficará retida em sua superfície.

Para cada ciclo de máxima velocidade angular do motor (**MVAM**) eram obtidas, simultaneamente, duas medidas da concentração de fuligem: uma medida em números Bosch (**Bn**) e outra em reflectância (**Rs**). O valor da medida em **Rs** era ajustado continuamente a cada ciclo como função da variação da velocidade de movimento da fita adesiva, de modo a se obter uma equivalência com os números Bosch, de acordo com a equação 3.1 (página 56). A melhor correlação foi obtida com a velocidade de $1,7 \text{ cm s}^{-1}$.

3.7- Escolha dos Motores

Um dos pontos mais importantes para o desenvolvimento do sistema para amostragem de fuligem foi a escolha e adaptação de um motor capaz de movimentar a fita adesiva. Para que o protótipo pudesse ser portátil, este motor deveria ser leve, de pequeno porte e ser alimentado por pequenas pilhas. Os pequenos motores alimentados com baixa tensão (de 3 a 15 V_{DC}), disponíveis no mercado, são de altíssima rotação (entre 1500 e 3000 rpm livres) e tão fracos que são incapazes de desenrolar uma fita adesiva. Os motores maiores e com mais força são capazes de realizar esta tarefa, contudo, em função da necessidade de um equipamento portátil, estes também são inadequados. Este problema foi resolvido com a utilização de um motor pequeno de alta rotação (2500 rpm livres sob tensão de 9 V_{DC}) acoplado em um sistema de engrenagens que produz uma velocidade de rotação final bem menor.

Em função desta redução, o motor se apresenta com maior força e é perfeitamente capaz de desenrolar e imprimir movimento em uma fita adesiva. A figura 3.5 ilustra esquematicamente um motor deste tipo.

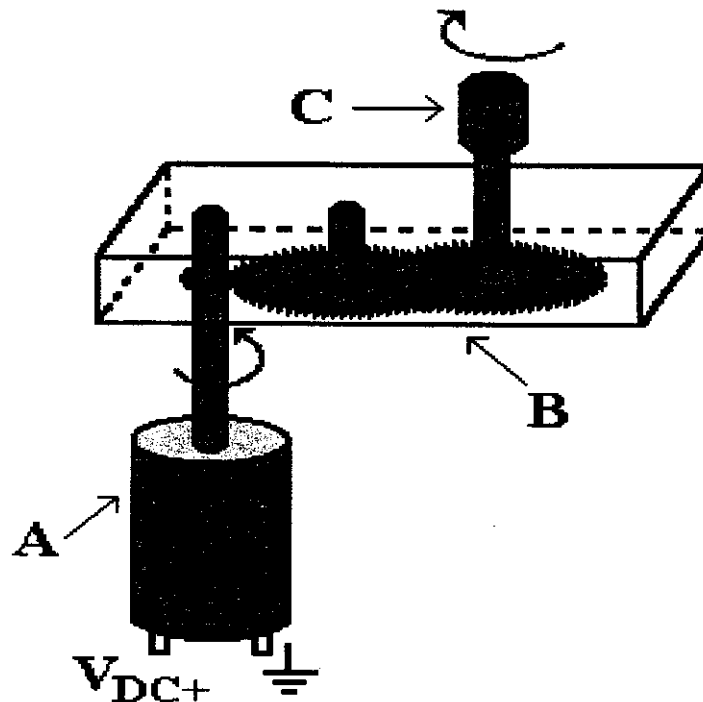


Figura 3.5: Esquema de um motor de alta velocidade de rotação acoplado em uma caixa com engrenagens para redução da velocidade de rotação. (A) Motor; (B) Caixa com engrenagens de redução; (C) Eixo final com baixa rotação (60 ou 27 rpm conforme foi utilizado no presente trabalho).

Para a construção da base de amostragem foram utilizados dois motores de redução, um motor mais forte (principal, com 27 rpm) para movimentar a fita adesiva através de um jogo de polias fazendo-a passar em frente à cela de reflectância e um motor mais fraco (secundário, com 60 rpm) foi utilizado apenas para enrolar novamente a fita já impregnada com fuligem, após leitura e registro de sua reflectância.

3.8- Desenvolvimento do Sistema de Amostragem

Os problemas que surgiram, desde a construção do primeiro sistema de amostragem e a realização dos primeiros testes, foram sendo gradativamente solucionados, até que as medidas de fuligem pudessem ser realizadas de forma satisfatória. Alguns problemas literalmente impediam a realização das medidas e outros eram muito inconvenientes. Abaixo estão descritos os principais problemas:

1. O primeiro chassi, confeccionado em chapa de alumínio, era grande (26X34 cm), pesado (1,6 kg) e ficava todo sujo de fuligem e esquentava a tal ponto de impedir seu manuseio. Isto ocorria uma vez que, nas medidas preliminares, este chassi era fixado diretamente no cano de descarga, com vistas à obtenção de medidas em fluxo total. Além disto, havia muita trepidação sobre este chassi, tornando as medidas muito instáveis.
2. As fibras ópticas de plástico usadas inicialmente são muito finas (Toray, 1,0 mm) e frágeis, por isto, tinham que ser protegidas por canos de plástico. Por isto, havia pouca flexibilidade entre o sistema de amostragem e o conjunto fotodetector-fonte de luz. Além disto, estas fibras amoleciam e por vezes derretiam em função do calor dos gases de emissão.
3. A leitura do sinal era realizada na parte de trás da fita adesiva transparente que passava deslizando em contato direto com a cela de reflectância. Este contacto garantia uma distância constante entre as cabeças do par de fibras ópticas contidas na cela de acrílico e a fita adesiva, porém, permitia que restos de fuligem de uma medida interferisse na medida seguinte ("efeito de memória"). Além deste fato, o brilho da fita interferia no resultado das medidas.

4. A cela de reflectância era posicionada ao lado da saída do cano de escapamento. Por isto, esta cela ficava impregnada com restos de fuligem. Uma tentativa de proteger esta cela amenizou mas não resolveu o problema. Na realidade, todo o chassi ficava sujo de fuligem.
5. Um fixador de metal foi feito sob medida para o escapamento (7,0 cm de diâmetro) do primeiro veículo de teste. Por isto, o sistema de amostragem não poderia ser adaptado em todos os outros veículos com diferentes diâmetros e posições dos canos de escapamento. Deve ser observado que alguns escapamentos estão quase sempre sujos e outros estão localizados debaixo do veículo ou acima da cabina em posição vertical, o que tornaria árdua e até impossível a tarefa de fixar o sistema de amostragem.
6. Uma grande parte de luz era perdida logo na saída da fonte e outra parte perdida na cela de reflectância em função do pequeno diâmetro da fibra óptica utilizada (1,0 mm). Assim, uma alta potência era aplicada sobre o LED, a fim de se obter uma alta radiação incidente sobre a fita e compensar estas perdas. Esta compensação reduzia o tempo de vida das mini-baterias (9 V_{DC}).
7. A fita adesiva era puxada por um único motor com velocidade de rotação constante. Apesar disto, a velocidade de movimentação da fita era crescente e proporcional ao diâmetro do rolo que se formava no eixo do motor.

Para solucionar estes e outros problemas pertinentes, foram necessários muitos estudos, envolvendo a construção de novos sistemas de amostragens e vários testes de laboratório e de campo. As modificações básicas que foram realizadas estão descritas nos seguintes tópicos:

1. Substituição do chassi de alumínio por um de "fenelit". Este material é isolante térmico e pouco denso (cerca de 3 vezes menos denso que a liga de alumínio do chassi inicial). O novo tipo de amostragem (fluxo parcial) permitiu que este novo chassi fosse confeccionado com menores dimensões (20X27 cm) o que lhe rendeu um menor peso (350 g).
2. Substituição do par de fibras de plástico com 1,0 mm de diâmetro por um par de cabos de fibras ópticas de borosilicato com diâmetro de 6,0 mm (Reichenbach Fibras Ópticas do Brasil). Estas fibras apresentam alta flexibilidade e ótimas resistências mecânica e térmica.
3. Substituição da fita adesiva transparente por uma branca (Adelbras). Esta fita passou a deslizar por polias a uma distância de 1,0 mm (podendo ser regulada, se necessário) sem contacto direto com a cela de reflectância. Desta forma, a leitura pôde ser realizada diretamente do lado onde a fuligem fica retida. Com esta fita branca e o novo arranjo, o "efeito de memória" e a interferência causada pelo brilho foram eliminados.
4. Um tubo de borracha com 2,0 cm de diâmetro interno e 1,2 m de comprimento passou a integrar o sistema de amostragem. A implementação deste tubo, que é facilmente fixado dentro do cano de escapamento, permite que apenas um fluxo parcial de fuligem seja impelido naturalmente até a fita adesiva. Assim, o chassi do sistema de amostragem pode ficar longe do cano de escapamento, sobre o solo ou sobre uma mini-bancada, isento de sujeiras e das trepidações que interferem nas medidas. Com este nova forma de amostragem, as medidas podem ser realizadas em veículos com quaisquer diâmetro, forma ou posição do cano de escapamento.

5. O tubo de amostragem conduz bem menos fuligem até a fita adesiva que o cano de escapamento, por isto, não há acúmulo de fuligem sobre o chassi de amostragem nem aquecimento sobre a cela de reflectância.
6. Em função do diâmetro das novas fibras (6,0 mm) ser maior que o diâmetro do LED da fonte de luz (5,0 mm), a potência aplicada sobre o LED pôde ser reduzida e, mesmo assim, um sinal resultante maior e mais estável é obtido. Neste arranjo, além de um aumento da vida útil da mini-bateria e do próprio LED, uma menor perda relativa da potência radiante ocorre desde a fonte de luz até o fotodetector.
7. Adaptação de um segundo motor ao sistema de amostragem. Desta forma, o primeiro motor mais forte (27 rpm) puxa a fita com uma velocidade constante através de um jogo de polias e este segundo motor mais fraco (60 rpm) apenas enrola a fita impregnada de fuligem. A velocidade dos dois motores pode ser perfeitamente controlada por potenciômetros.

3.9- Procedimento Adotado para as Medidas de Fuligem

O procedimento adotado para as medidas de fuligem emitida pelos veículos, segue o “método da aceleração livre”. As etapas do procedimento são baseadas nas recomendações da Norma Européia⁹⁴ e da Norma Brasileira.⁹⁵ O tempo de máxima velocidade angular do motor (MVAM) para cada ciclo foi de cerca de 10 s. O número de ciclos de MVAM para cada experimento variou em torno de 13. Para efeitos de discussão serão considerados exatamente estes valores.

As etapas que foram adotadas para o procedimento são:

- 1. Para veículos desligados a mais de 20 minutos, foi estipulado um período de aquecimento do motor, em câmbio neutro, de pelo menos 10 minutos em marcha lenta sem aceleração. (As normas brasileira e européia exigem que o líquido de arrefecimento e o óleo do motor estejam de acordo com as especificações do fabricante.)**
- 2. O tubo de borracha de amostragem era introduzido cerca de 15 cm no cano de descarga dos veículos. As medidas eram realizadas em veículos estacionados e com a fita adesiva movendo-se a uma velocidade de $1,7 \text{ cm.s}^{-1}$. (A norma brasileira usa a escala Ringelmann reduzida. A norma européia usa um opacímetro de amostragem instalado de acordo com as recomendações do fabricante.)**
- 3. A linha base era registrada em marcha lenta após ajuste da reflectância da fita virgem em 1000 mV. Foram utilizados um registrador potenciométrico e um multímetro. (As normas brasileira e européia não fazem referência aos estados de marcha lenta.)**
- 4. O pedal do acelerador do veículo era acionado rapidamente, mas não bruscamente, até o final de seu percurso, de modo a se obter o máximo débito de combustível injetado pela bomba. Neste ponto, o pedal do acelerador era mantido até atingir MVAM e assim permanecia por 10 segundos. (A norma européia diz que o tempo de MVAM deve ser o suficiente para que o operador execute a medida. As normas brasileiras estabelecem um tempo de maior que 2 s e menor que 10 s.)**

5. Em seguida, o pedal do acelerador era aliviado e permanecia livre por alguns segundos antes de ser acionado até MVAM novamente. Esta seqüência era repetida 13 vezes, sendo todas registradas. (A norma brasileira estabelece uma seqüência de 10 ciclos, sendo que a contar do quarto ciclo, os valores máximos observados devem ser anotados. A norma européia estabelece que, não antes do sexto ciclo, devem ser anotados os valores de 4 ciclos consecutivos.)
6. O ensaio era considerado válido quando não mais que dois ciclos, a contar do quarto, apresentasse um valor com desvio superior a 15% em relação à média dos demais. Além disto, os resultados não devem formar uma seqüência crescente nem decrescente. (A norma brasileira estabelece como válido se os resultados não diferirem em mais de uma unidade Ringelmann. A norma européia estabelece como válido se os resultados de 4 ciclos consecutivos não diferirem em mais de $0,25 \text{ m}^{-1}$ unidades de coeficiente de absorção k , onde $k = (-1 / L) \ln \{ 1 - (Op / 100) \}$.^{94,95})
7. O resultado de cada ciclo de MVAM (excluindo-se os três primeiros) é considerado como a média dos valores registrados a cada segundo durante o tempo de 10 segundos. O resultado final é considerado como a média dos resultados dos 10 ciclos, excluindo, se houver, um ou dois ciclos com desvio superior a 15% em relação à média dos demais. Desta forma, o resultado final representa uma média de 100, 90 ou 80 pontos. (A norma brasileira considera como resultado final o valor que mais se repetiu dentre os sete observados. A norma européia considera como resultado final a média dos valores medidos naqueles quatro ciclos consecutivos.)

4 - REGISTRO DAS MEDIDAS DE FULIGEM

As medidas de fuligem foram registradas com o auxílio de um registrador potenciométrico que foi acoplado na saída do sistema de fotodeteccção do sensor. Foram realizadas medidas simultâneas com o sensor e com o instrumento "Bosch Smokemeter EFAW-65" em 14 veículos a diesel, sendo, 12 caminhões, 2 tratores além de um motor estacionário. Alguns deles tiveram suas bombas injetoras desreguladas propositadamente com vistas à obtenção de medidas referentes a uma maior concentração de fuligem, fato que possibilitou a realização de um total de 26 determinações.

Uma determinação completa, com aproveitamento de todos os ciclos de máxima velocidade angular do motor (MVAM) a partir do quarto, conforme descrito na seção 3.8, envolve um total de 10 ciclos com duração de 10 segundos cada um. O valor medido em cada ciclo representa uma média de 10 pontos, um a cada segundo. O valor final é o resultado da média mais o desvio padrão relativo aos 10 valores obtidos a partir dos 10 ciclos. Desta forma, para cada veículo testado, o valor final da medida corresponde a uma média mais o desvio padrão relativo referente a 100 pontos, tomados a cada segundo durante os 10 ciclos de MVAM.

Para cada ciclo foi realizada apenas uma determinação em números Bosch. Por uma questão de tempo, a amostragem com a bomba que acompanha o sistema Bosch, só pode ser realizada uma vez a cada ciclo. Por este motivo, para cada veículo testado, o valor final em números Bosch corresponde a uma média mais o desvio padrão relativo de apenas 10 valores.

A figura 4.1 apresenta um conjunto de resultados típicos para medidas de fuligem em veículos a diesel, obtido com o sensor e de acordo com o método da aceleração livre.^{94A, 95} Para o cálculo do resultado final do experimento, a que se refere a figura 4.1, foram descartados os 3 primeiros ciclos. Neste caso em particular, estes ciclos iniciais não diferiram dos demais, embora, é comum os ciclos iniciais, principalmente o primeiro, se apresentarem de forma irregular e em discordância com os ciclos seguintes. O quinto ciclo apresenta um desvio em relação aos demais ($R_s = 371 \text{ mV}$ em $t = 329 \text{ s}$). Este valor refere-se a um único ponto e, por isto, independente de o mesmo ser ou não considerado nos cálculos, não há alteração do resultado final, que é a média de outros 100 pontos. Por outro lado, ciclos com maiores irregularidades não são raros e, normalmente, são descartados conforme o procedimento descrito na seção 3.8. Quando isto ocorre, o resultado final é considerado como uma média de 90 pontos (1 ciclo descartado) ou 80 pontos (2 ciclos descartados).

De acordo com a seção 3.8, o resultado final para este experimento, já descartados os 3 primeiros ciclos, é $472 \pm 22 \text{ mV}$. Este valor, segundo a equação 3.1, corresponde a 6,1 em números Bosch.

Pode ser observado através da figura 4.1 que protótipo realiza um monitoramento contínuo da emissão de fuligem e fornece um diagnóstico da situação do veículo em relação ao procedimento adotado. Neste ponto, é importante ressaltar que há uma pequena defasagem de tempo de 5,0 s entre o instante da amostragem e o registro da medida. O ponto central da fita adesiva onde ocorre a amostragem está situado a 8,5 cm de distância do centro da cela de reflectância, onde se encontra o par de fibras ópticas. Esta defasagem não

ocorre como função do tempo de resposta do sistema de fotodetecção e do registro (fotodiodo, circuito de pré-amplificação e registrador potenciométrico) que é inferior a 1,0 s. Este fato está associado à distância de 8,5 cm existente entre o tubo de amostragem e o centro da cela onde se encontram as fibras ópticas (figura 3.3), considerando a velocidade de movimento da fita que é de $1,7 \text{ cm s}^{-1}$.

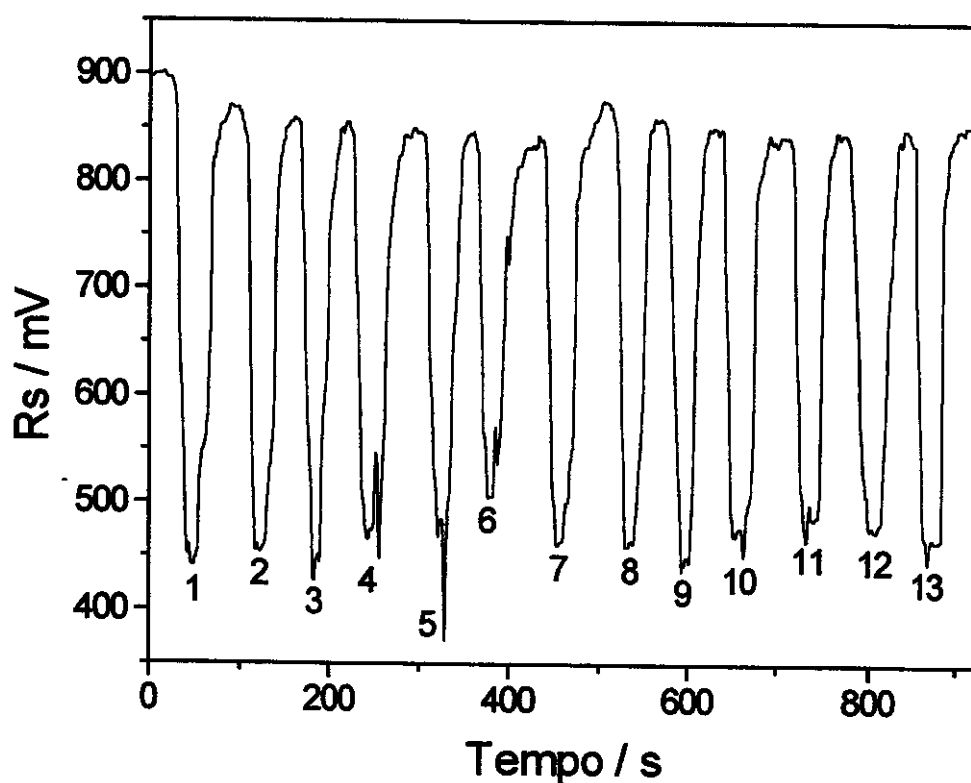


Figura 4.1: Registro típico do sinal para medidas de fuligem por reflectância utilizando o sensor (Método da aceleração livre).^{94A,95} A diminuição da reflectância ocorre para os períodos de MVAM, como função do acúmulo de fuligem sobre a superfície da fita adesiva.

Tabela 4.1: Valores médios de reflectância referentes aos 13 ciclos do experimento representado pela figura 4.1.

Número do Ciclo	Reflectância / mV
1	449 ± 8
2	457 ± 4
3	442 ± 10
4	475 ± 12
5	454 ± 42
6	525 ± 28
7	468 ± 10
8	462 ± 3
9	445 ± 4
10	473 ± 3
11	484 ± 11
12	478 ± 4
13	461 ± 8

Quando o motor é levado rapidamente a MVAM a partir da marcha lenta, pode ocorrer a injeção de uma mistura irregular de diesel-oxigênio (pobre em oxigênio) na câmara de combustão do motor. Uma das consequências pode ser a emissão momentânea atípica de um excesso de fuligem em relação à emissão média do motor em questão. Isto ocorre, normalmente, quando o pedal do acelerador é acionado bruscamente, muito embora, se o pedal for acionado conforme descrito no regulamento (seção 3.8), nem sempre é suficiente para eliminar o problema. De um modo geral, no decorrer de MVAM uma emissão de caráter mais homogêneo fica estabelecida. Portanto, está claro que problemas de outra natureza estão envolvidos como, por exemplo, defeitos na bomba de injeção e queima irregular do combustível.

A figura 4.2 apresenta uma curva da variação da reflectância como função do tempo referente a 2 ciclos consecutivos de MVAM. Os decréscimos momentâneos de R_s em 27 e 92 segundos referem-se às emissões atípicas de fuligem no instante inicial em que o motor é levado até MVAM. Em seguida, R_s apresenta uma variação, que pode ser considerada como normal, até o término de cada ciclo. Isto indica que a fuligem é emitida de uma forma mais homogênea neste intervalo (a partir de 29 até 37 s no primeiro ciclo e de 94 até 102 s no segundo ciclo).

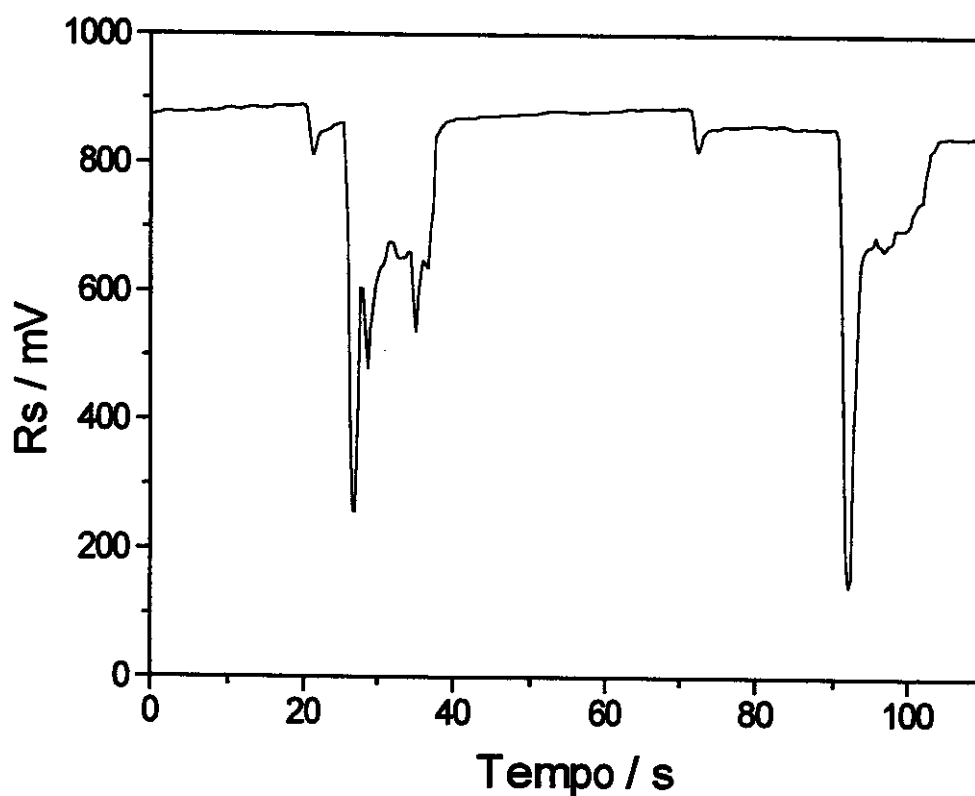


Figura 4.2: Registro do sinal para medidas de fuligem por reflectância utilizando o sensor (Método da aceleração livre).^{94A,95} A emissão nos instantes iniciais é bem mais acentuada que no decorrer do ciclo de MVAM (27 e 92 s).

Alguns veículos apresentam emissões atípicas de fuligem durante todo o ciclo de MVAM. Neste caso, é possível perceber que o ruído do motor é irregular, apresentando falhas e vibrações anormais. A figura 4.3 ilustra uma situação deste tipo, onde a variação de reflectância ocorre ao longo de todos os ciclos, indicando que a emissão de fuligem é totalmente irregular. A reflectância média referente ao ciclo número 1 é 514 ± 77 mV. A reflectância média referente ao ciclo número 8 é 761 ± 40 mV. Além da grande diferença entre estas duas medidas, as médias das reflectâncias dos ciclos formam uma sequência com tendência crescente, conforme pode ser facilmente observado na própria figura 4.3 e na tabela 4.2. Neste caso, o experimento deve ser descartado, conforme exigência do procedimento descrito na seção 3.8. A norma brasileira não faz considerações a respeito de veículos nesta situação. A norma europeia exige que o veículo esteja “em boa condição mecânica e operando de acordo com as condições normais estabelecidas pelo fabricante”.

A reflectância média do ciclo 3 (570 ± 98 mV) apresenta o maior desvio padrão relativo (17%), entretanto, neste tipo de medida, desvios superiores a 50% não são incomuns. Para a determinação da correlação apresentada neste trabalho, resultados com erros desta ordem não foram considerados, face à grande discrepância dos dados. No entanto, devido ao fato de o sensor realizar medidas de monitoramento contínuo, o mesmo é estatisticamente favorecido e apresenta algumas vantagens sobre os instrumentos que fazem medidas discretas, como é o caso do sistema Bosch EFAW, por exemplo. Em uma medida desta natureza, o resultado reflete apenas a situação

no instante em que a amostragem é realizada. A confiabilidade de uma medida pontual será, portanto, tão menos confiável quanto maior a variação da emissão de fuligem entre um instante e outro. Por outro lado, uma medida contínua é capaz de fornecer um diagnóstico completo da performance do motor em termos de emissão de fuligem. Em outras palavras, um experimento registrado graficamente mostra perfeitamente as condições de emissão de um determinado veículo, de forma confiável, considerando o procedimento adotado. Neste caso, um valor final, apresentado como uma média e um desvio padrão dos valores determinados, mesmo que relativamente alto, fornece um resultado mais compatível com a situação do veículo testado. No caso específico do veículo cuja emissão originou a figura 4.3, sua emissão típica é 646 ± 87 mV, calculado a partir dos dados da tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores médios de reflectância referentes aos 8 ciclos do experimento representado pela figura 4.3.

Número do ciclo	Reflectância / mV
1	514 ± 7
2	556 ± 70
3	570 ± 98
4	702 ± 50
5	681 ± 80
6	691 ± 64
7	697 ± 107
8	761 ± 40

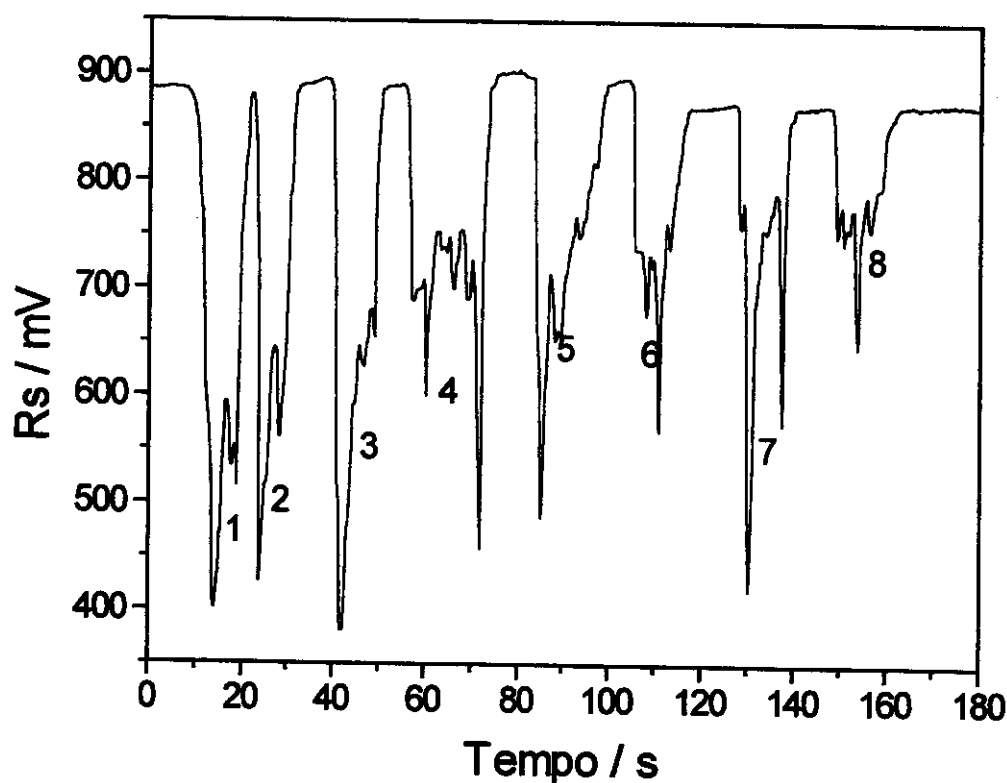


Figura 4.3: Registro do sinal para medidas de fuligem por reflectância utilizando o sensor (Método da aceleração livre).^{94A,95} Há uma tendência de emissão decrescente durante o experimento ao longo dos 8 ciclos de MVAM.

Os experimentos mostraram que, geralmente, o desvio padrão das medidas em marcha lenta foi de no máximo 6%. Algumas medidas ultrapassavam este valor e chegavam até 10% ou 12%. Para medidas em MVAM, geralmente, a variação foi de no máximo 15 % tanto para as reflectâncias de cada ciclo como para a reflectância média de um ciclo em relação aos outros. Algumas medidas apresentavam desvios de até 50%. De qualquer forma, quando variações desta ordem ocorriam em mais de 2 ciclos de uma sequência de 10, o experimento era descartado, conforme descrito na seção 3.8 (página 70).

Algumas vezes, um simples ajuste na bomba de injeção de combustível é suficiente para a obtenção de resultados considerados válidos, conforme descrito no procedimento (seção 3.8 na página 70).

Considerando a ótima performance do sensor com base nas medidas que foram simuladas em laboratório (seção 2.5 na página 51 e seção 3.1 na página 54), estas altas variações, encontradas nas medidas em campo, podem ser atribuídas a fatores diretamente ligados ao funcionamento dos veículos testados e não ao sensor ou ao sistema de amostragem. Dentre estes fatores, podem ser citados: falhas na bomba de injeção, bolhas de ar no combustível, ineficiência do filtro de combustível, variações de pressão e temperatura no interior do motor, vazamentos e desprendimento de fuligem inpregnada no interior do cano de descarga.

4.1 - Correlação Real entre a reflectância medida com o Sensor e os Números Bosch

O tubo de amostragem do sensor e a sonda do medidor Bosch foram introduzidos juntos e na mesma profundidade (25 cm) no cano de escapamento de cada veículo testado. Desta forma, as medidas puderam ser realizadas simultaneamente, fato que possibilitou a calibração do sensor e a correlação entre as unidades de ambos.

A figura 4.4 apresenta uma curva de reflectância do sensor (R_s) versus números Bosch (B_n), obtida a partir das medidas experimentais de fuligem proveniente de 26 determinações em vários veículos com motores a diesel.

Cada ponto do gráfico corresponde ao nível de fuligem emitida por um veículo, e está expresso em Rs e Bn simultaneamente. É importante ressaltar que cada um dos 26 pontos corresponde a um valor médio. No caso de Bn, cada ponto é a média de 10 valores, sendo uma única medida para cada um dos 10 ciclos do procedimento da aceleração livre. No caso de Rs, o ponto corresponde à média de 100 valores, sendo 10 determinações (uma a cada segundo) para cada um dos 10 ciclos do procedimento.

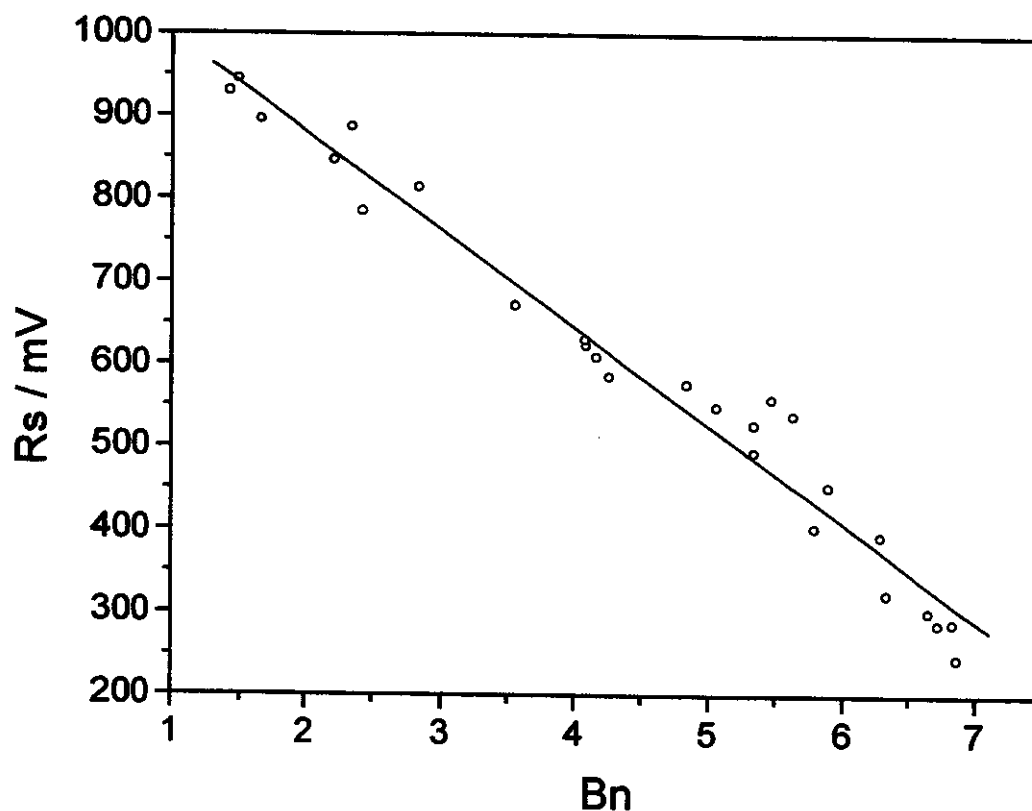


Figura 4.4: Correlação experimental entre os números Bosch e a reflectância medida com o sensor. Obtida a partir de 26 determinações da fuligem emitida por veículos do ciclo diesel. ($R_s = 1117 - 118 B_n$; $CC = 0,98353$)

A curva de ajuste dos dados experimentais é a função linear:

$$R_s = 1117 - 118 B_n \quad (4.1)$$

com coeficiente de correlação de 0,98353 e um desvio padrão médio de ajuste dos dados igual a 8%. Como mencionado anteriormente na seção 3.1, a inclinação negativa ocorre em função do princípio de calibração adotado para o sensor e para o medidor Bosch. Neste caso, $R_s = 1000$ mV para a fita virgem e $R_s = 0,0$ mV com a luz da fonte desligada. $B_n = 0,0$ para um disco de filtro branco e $B_n = 10,0$ com a luz da fonte desligada. As variações observadas entre os resultados obtidos pelo protótipo e pelo aparelho Bosch foram consideradas dentro dos limites de precisão para este tipo de medida.

É importante observar que esta correlação envolvendo medidas de fuligem difere significativamente da correlação envolvendo as medidas realizadas com os padrões de reflectância simulados (equação 3.1 na página 56). O melhor ajuste para os pontos de correlação envolvendo estes padrões ocorre em função do procedimento de medida adotado: um mesmo padrão de reflectância era lido pelos dois aparelhos. No caso da correlação real (figura 4.4), o aparelho Bosch fez leituras de fuligem impregnadas em discos de filtro de papel e o protótipo fez leituras de fuligem impregnada em fita adesiva. Como pode ser observado, há uma diferença fundamental entre os dois procedimentos de leitura (simulado e real), muito embora, isto não impede que as duas unidades sejam correlacionadas a partir de dados reais. Esta diferença também pode ser atribuída ao fato de que o experimentos envolvendo os padrões de reflectância simulados foram conduzidos em laboratório em condições muito bem

controladas, ao passo que as medidas reais de fuligem foram realizadas em campo. Outra diferença deve ser observada entre estas duas correlações: os padrões simulados permitiram medidas entre 0,0 e 10,0 em números Bosch (entre 1000 e 0,0 mV em Rs) enquanto as medidas reais variaram entre 0,0 e 6,9 em números Bosch (entre 1000 e 246 mV em Rs). Os trabalhos da literatura, geralmente, apresentam valores máximos de leitura em Bosch entre 6,0 e 7,0. Estes valores sugerem uma faixa de saturação para as medidas, porém, nenhum experimento específico foi realizado com o intuito de uma averiguação. A literatura especializada também é omissa a este respeito. Em caso de saturação dos discos de filtro, a bomba de amostragem Bosch de 330 mL (EFAW 68A) pode ser adaptada para coletar um menor volume dos gases de exaustão de forma a evitar o excesso de fuligem. Neste caso, está claro que uma nova escala Bosch calibrada é necessária se este volume for diferente de 330 mL.

O sensor não enfrenta este problema, uma vez que é possível evitar a saturação da fita adesiva por aumento de sua velocidade. Isto é óbvio, uma vez que, se a fita passar mais rapidamente em frente ao tubo de borracha amostrador, uma menor quantidade de fuligem ficará impregnada. Neste caso, não podemos aplicar a equação 4.8 com o valor de $K_f = 1,77 \cdot 10^{-3}$ (específico para a velocidade de $1,7 \text{ cm s}^{-1}$) para correlacionar a leitura de reflectância com a concentração de fuligem em g m^{-3} . Para isto, uma nova curva de correlação deve ser estabelecida a partir de uma calibração experimental, levando em consideração esta nova velocidade, necessária para uma amostragem sem risco de saturação.

Considerando o caso de veículos com baixa emissão, a velocidade da fita pode ser reduzida de modo que uma maior quantidade de fuligem possa ficar impregnada na fita. Isto evitaria medidas próximas do valor de reflectância da fita virgem, onde o erro é maior.

Neste caso também será necessário uma nova curva de correlação, que esteja relacionada com esta nova velocidade.

4.2 - Correlação entre o Sensor e outros Métodos de Medida

As unidades do protótipo foram correlacionadas experimentalmente com os números Bosch, muito embora, elas podem ser correlacionadas com quaisquer outras unidades de medidas de fuligem. Assim como no presente trabalho, correlações com números Bosch já foram realizadas por vários pesquisadores, através de experimentos detalhados ao longo de vários anos, a partir de 1957. Estes trabalhos estabelecem correlações entre os números Bosch e várias outras unidades de medida de fuligem,⁹⁷⁻¹⁰⁸ dentre elas:

- massa de fuligem por volume dos gases de exaustão (g m^{-3}),
- coeficiente de absorção da luz k (m^{-1}).
- opacidade de fluxo parcial em unidades Hartridge (%) e
- opacidade de fluxo total para escapamentos com 76, 102, 127 e 152 mm de diâmetro (%),

Os resultados encontrados pela maioria destes pesquisadores pouco diferiram entre si para valores abaixo de $B_n = 6,0$ (cerca de 600 mg m^{-3} e 80% de opacidade Hartridge), conforme pode ser observado nas figuras 4.5 e 4.8.

Este valor corresponde à situação apresentada pela maioria dos veículos testados.^{97,105}

Os resultados de apenas dois trabalhos da literatura diferem consideravelmente dos demais e até mesmo entre si,^{97,105} conforme apresentado na figura 4.5. Para as correlações entre o sensor e outros métodos de medidas, descritas nos tópicos seguintes, não foram considerados estes dois resultados.

Esta uniformidade nos resultados dos trabalhos encontrados na literatura, permite que, de forma indireta através dos números Bosch, possam ser estabelecidas outras correlações entre as unidades do sensor e outras unidades. Assim sendo, torna-se desnecessária a execução de exaustivos e demorados experimentos de campo com a finalidade de estabelecer novas correlações experimentais entre as unidades do sensor e as unidades de outro sistema de medidas.

As medidas de poluentes automotivos realizadas nas estradas têm como principal finalidade a fiscalização, assim, uma curva de correlação indireta pode ser utilizada convenientemente. Por outro lado, mesmo que um experimento tivesse sido realizado para a obtenção de uma curva de correlação direta entre Rs e outra unidade de medida de interesse, esta só poderia ser aplicada com alta confiabilidade em uma frota com veículos semelhantes àqueles do próprio experimento. De qualquer forma, em medidas que visam a fiscalização, erros da ordem de 20% são perfeitamente aceitáveis, principalmente quando os veículos testados apresentam valores de emissão muito acima do limite máximo estabelecido por lei.^{60, 92, 100} Na prática, o objetivo imediato destas medidas visa saber o quanto acima deste limite está a emissão.

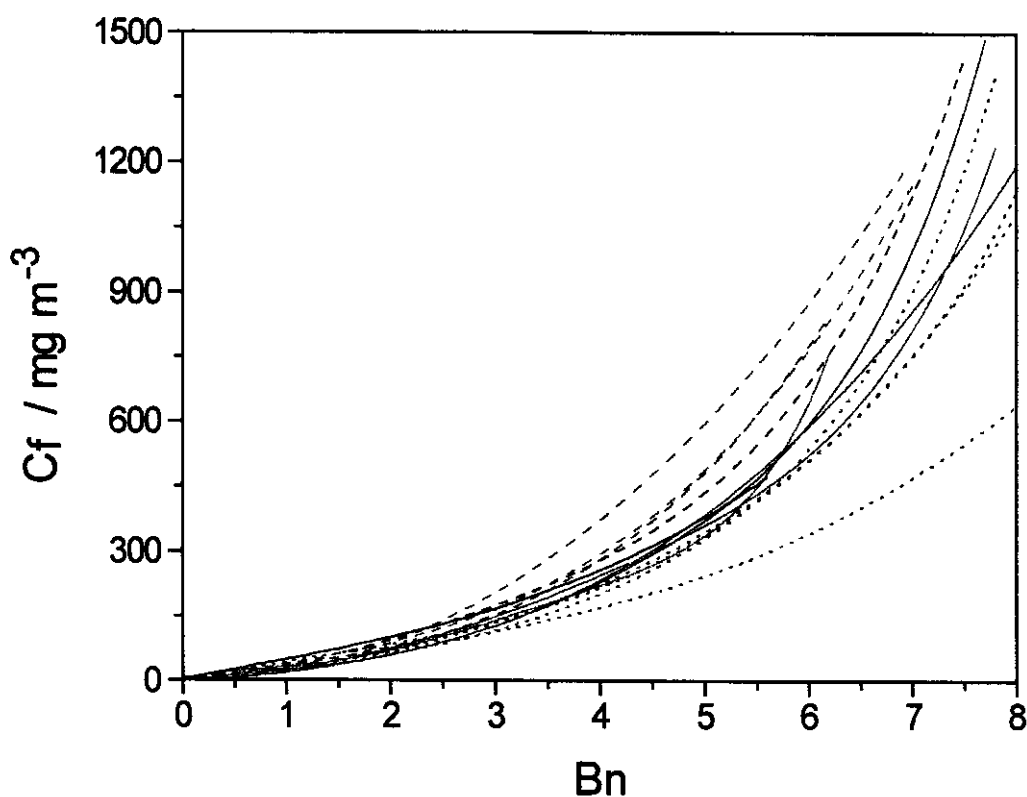


Figura 4.5: Curvas de correlação entre as medidas de fuligem expressas em números Bosch e na concentração massa por volume dos gases de exaustão.

(—),⁶¹ (—),⁹⁷ (—),⁹⁸ (—),⁹⁹ (—),¹⁰⁰ (---),¹⁰¹ (---),¹⁰² (---),¹⁰³ (---),¹⁰⁴ (...),¹⁰⁵ (...),¹⁰⁶ (...),¹⁰⁷ (...).¹⁰⁸

4.2.1- Correlação com Métodos Gravimétricos

A segunda correlação, entre a reflectância do sensor, R_s , e outro sistema de unidades, foi estabelecida com os métodos gravimétricos, que são mais comuns e que prestam uma informação mais direta da concentração de fuligem nos gases de exaustão. O resultado é expresso em termos de massa de fuligem por volume dos gases de exaustão. A figura 4.6 apresenta uma curva

referente à reflectância medida com o sensor a partir de 26 determinações em uma frota de veículos do ciclo diesel como função da concentração de fuligem expressa em mg m^{-3} .

A correlação entre R_s e C_f , em termos de massa de fuligem por volume dos gases de exaustão (C_f expresso em mg m^{-3}), foi estabelecida a partir da equação 4.2, proposta em um trabalho detalhado da literatura.¹⁰⁶

$$B_n = 10 (1 - \exp [- (1,72 C_f)]^{0,708} \quad (4.2)$$

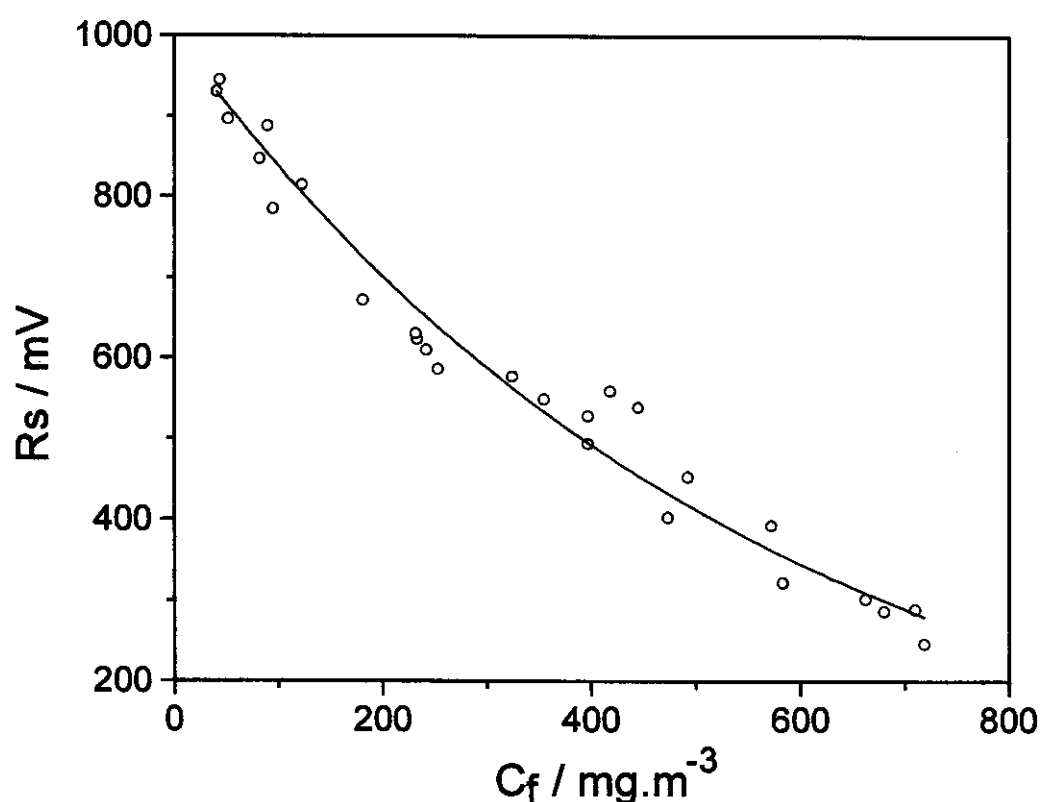


Figura 4.6: Variação da reflectância medida com o sensor em função da concentração de fuligem. Obtida a partir de 26 determinações em uma frota de veículos do ciclo diesel. ($R_s = 1000 \exp (-1,77 \cdot 10^{-3} C_f)$; $CC = 0,98405$)

Como pode ser observado, a reflectância da fuligem impregnada na fita adesiva é proporcional à concentração desta fuligem presente nos gases de exaustão dos veículos testados. De maior relevância do que descobrir uma equação matemática complexa qualquer, que melhor represente esta proporcionalidade, é encontrar uma equação com algum significado óptico. Isto pode ser feito com base na reflectância R de um analito imobilizado em uma superfície branca opaca (neste trabalho fuligem impregnada em uma fita adesiva branca). Esta reflectância é definida pela razão da intensidade de radiação refletida pela intensidade da incidente, de acordo com a equação 4.3.¹⁰⁶

$$R = I_r / I_o = S_b \exp (-k' m) \quad (4.3)$$

onde R é a reflectância da superfície em questão, I_r é a intensidade da radiação refletida, I_o é intensidade da radiação incidente, m é a massa do analito por unidade de área, k' é o coeficiente de atenuação e pode ser obtido a partir dos dados experimentais, S_b é uma constante e pode ser obtida representa a reflectância da superfície branca de referência (aproximadamente 1000 mV no caso da fita adesiva branca utilizada no presente trabalho).

Considerando o sistema de amostragem do sensor, como a velocidade de passagem da fita é constante ($1,7 \text{ cm s}^{-1}$), a massa de fuligem (m_f) impregnada na fita por unidade de área, para cada veículo em MVAM, é sempre coletada a partir de um mesmo volume de gases de exaustão. Portanto, a massa de fuligem retida na fita adesiva por unidade de área é proporcional à

concentração de fuligem (C_f), expressa em massa por volume dos gases de exaustão. Desta forma, $m_f = k'' C_f$, onde K'' é a constante de proporcionalidade. Com base nesta relação, a equação 4.3 pode ser escrita de modo a representar a reflectância R_s medida com o sensor como função da concentração de fuligem, segundo a equação:

$$R_s = 1000 \exp (- k_f C_f) \quad (4.4)$$

que pode ser expressa em termos de C_f de acordo com a equação:

$$C_f = - \ln (R_s / 1000) / K_f \quad (4.5)$$

onde $k_f = k' k''$, ou seja, o coeficiente de atenuação referente ao analito fuligem.

Esta equação foi ajustada aos pontos da curva da figura 4.6. O melhor coeficiente de correlação é de 0,984 para um valor constante de $k_f = 1,77 \cdot 10^{-3}$.

A tentativa de ajuste com a equação de Kubelka-Munk¹⁰⁹ foi frustrada, possivelmente em decorrência dos altos valores e da ampla faixa de concentração utilizados nos experimentos. Outras equações de ajuste também foram propostas, embora algumas tenham apresentado melhores coeficientes de correlação, todas foram descartadas, uma vez que elas possuíam apenas significado matemático. Desta forma, a equação de ajuste mais apropriada aos dados experimentais e que possui fundamentação teórica baseada em princípios ópticos é a equação 4.4.

Foi obtida uma relação linear entre o logaritmo natural de R_s e C_f , conforme apresentado na equação 4.6 e na figura 4.7.

$$\ln (R_s / 1000) = -1,77 \cdot 10^{-3} C_f \quad (4.6)$$

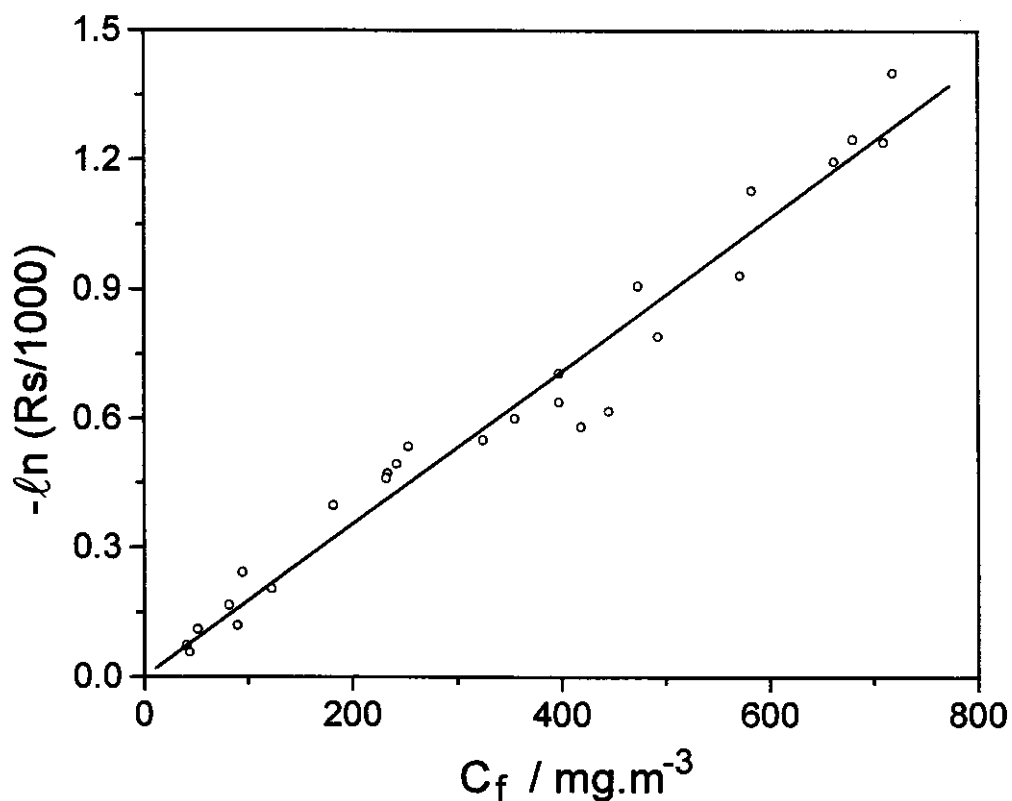


Figura 4.7: Relação linear entre o logaritmo natural da reflectância e a concentração de fuligem. Dados experimentais referentes à figura 4.6.

4.2.2 - Correlação com Métodos de Opacidade

A fuligem também pode ser medida em função de sua opacidade. Para tanto, utiliza-se os aparelhos denominados opacímetros. Basicamente há dois tipos de opacímetros: de fluxo total e de fluxo parcial. Aqueles de fluxo total

medem, de forma transversal e imediatamente na saída do cano de descarga, toda a pluma de fuligem. Para tanto, é necessário levar em consideração o diâmetro do cano de escapamento. Os outros, de fluxo parcial, fazem uma amostragem da fuligem antes da realização da medida em si. Os opacímetro Hartridge é do tipo "fluxo parcial" e é específico para medidas de fuligem de veículos automotores. Os números Hartridge (de zero a 100% de opacidade) também estão correlacionados com as unidades de outros métodos de medidas, inclusive com os números Bosch, conforme pode ser observado na figura 4.8.

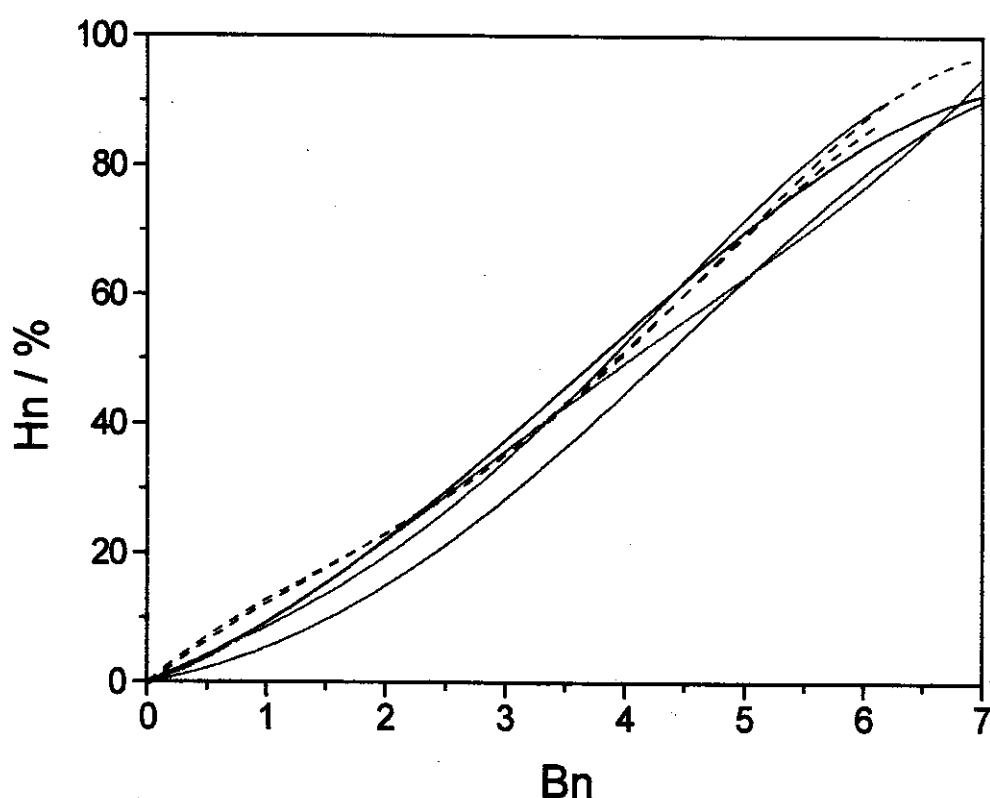


Figura 4.8: Curvas de correlação entre os números Bosch e os números Hartridge. (—);⁶¹ (—);⁹⁷ (—);¹⁰² (—);¹⁰⁸ (---);¹⁰⁰ (---);¹¹⁰

Uma vez que os resultados dos trabalhos encontrados na literatura pouco diferiram entre si (figura 4.8), uma curva de correlação entre R_s e as unidades do opacímetro Hartridge também foi obtida de forma indireta. Esta curva está apresentada na figura 4.9 e representada pelas equações 4.10 e 4.11.

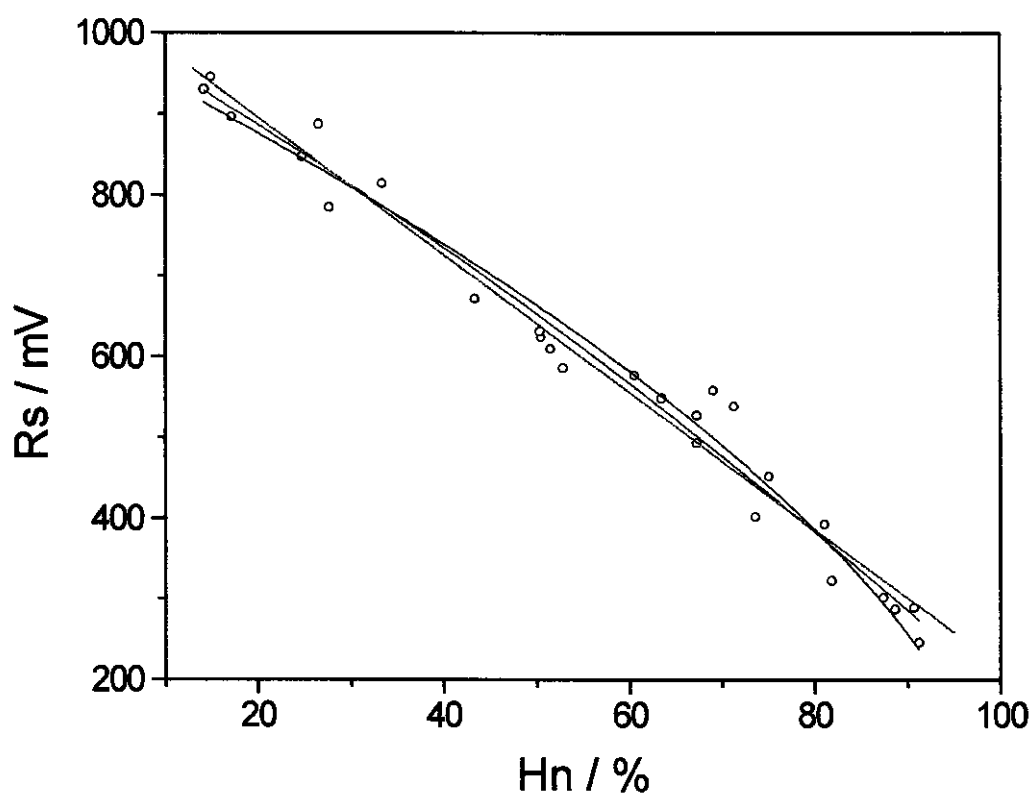


Figura 4.9: Curvas de correlação entre a reflectância medida com o sensor e os números Hartridge.

- | | |
|--|----------------------------|
| (—) $R_s = 1066 - 8,50 H_n$ | (linear; CC = 0,98642) |
| (—) $R_s = 1023 - 6,40 H_n - 0,020 H_n^2$ | (polinomial; CC = 0,98901) |
| (—) $R_s = 1000 [1 - (H_n / 100)]^{[K_f / (k_1 L)]}$ | (deduzida; CC = 0,98659) |

Várias curvas foram propostas para expressar esta correlação, inclusive uma equação deduzida a partir de fundamentos teóricos. Para a dedução desta equação, primeiramente foi considerado a opacidade (Op) de um meio qualquer que é definida como:

$$Op = 1 - T = 1 - \exp(-k L) \quad (4.6)$$

ou em termos de % de opacidade

$$Op = 100 [1 - \exp(-k L)] \quad (4.7)$$

onde T é a transmitância, L é o caminho óptico em metros e k é o coeficiente de absorção óptica do meio. Este coeficiente é proporcional à concentração C do analito ($k = k_1 C$), por isto, as equações 4.6 e 4.7 podem ser escrita nas seguintes formas:

$$Op = 1 - \exp(-k_1 C L) \quad (4.8)$$

ou em termos de percentagem de opacidade

$$Op = 100 - 100 \exp(-k_1 C L) \quad (4.9)$$

Considerando o analito fuligem ($C = C_f$) e o opacímetro Hartridge ($Op = H_n$), por apropriada combinação das equações 4.9 e 4.4, uma correlação entre R_s e H_n pode ser obtida, conforme as equações 4.10 e 4.11.

$$R_s = 1000 (1 - H_n / 100)^{[K_f / (k_1 L)]} \quad (4.10)$$

$$H_n = 100 - 100 (R_s / 1000)^{[(k_1 L) / K_f]} \quad (4.11)$$

Considerando o opacímetro Hartridge, onde o comprimento do caminho óptico é $L = 0,4572 \text{ m}$ (18 polegadas), o valor de k_1 que fornece o melhor coeficiente de correlação (0,98659) é $6,54 \cdot 10^{-3}$. Como descrito anteriormente na seção 4.2 (página 88), as determinações relacionadas à emissão de poluentes da frota circulante nas rodovias ou mesmo nas vias urbanas, têm como finalidade imediata a fiscalização. Desta forma, até mesmo uma curva de regressão linear pode ser utilizada satisfatoriamente para representar os dados experimentais, conforme pode ser observado na figura 4.9.

Há uma relação linear entre a densidade óptica, avaliada por medidas de transmissão da luz através de um filtro de papel, e a reflexão da luz a partir deste mesmo filtro.¹⁰⁶ No presente trabalho, pode ser considerado que há uma relação linear ($CC = 0,98642$) entre a reflectância da fuligem impregnada em uma fita adesiva, medida com o sensor, e a opacidade da pluma de fuligem que atravessa o caminho óptico do opacímetro Hartridge.

4.2.3 - Correlação com o Coeficiente de Absorção da Luz (k)

A norma da Comunidade Econômica Européia (CEE) considera o valor do coeficiente de absorção da luz variando a partir de $k = 2,26$ até $k = 1,065 \text{ m}^{-1}$ a ser aplicado em veículos do ciclo diesel com fluxo nominal variando a partir de $G = 42$ até $G = 200 \text{ L s}^{-1}$, respectivamente, segundo uma tabela que varia de 5 em 5 L s^{-1} .^{94B}

O valor de k pode ser obtido a partir de medidas de opacidade da fuligem,^{6, 94B, 112} segundo a equação:

$$k = -\ln(1 - Op / 100) / L \quad (4.12)$$

O valor de k também pode ser calculado a partir dos números Bosch,⁶ a partir da concentração de fuligem nos gases de emissão (g m^{-3})⁶ ou a partir das medidas de reflectância obtidas com o sensor. Neste caso, uma nova equação, deduzida a partir das equações 4.10 e 4.12, deve ser utilizada:

$$k = -k_1 \ln(Rs / 1000) / K_f \quad (4.14)$$

ou, expressa como função de Rs :

$$Rs = 1000 \exp [(-k K_f) / k_1] \quad (4.15)$$

A norma europeia, que considera k a partir da opacidade, não faz restrição alguma quanto ao tipo de opacímetro a ser utilizado.⁹⁴ Tanto pode ser um de fluxo total quanto um de fluxo parcial. Esta norma não faz referência alguma quanto aos diferentes valores de k que podem ser obtidos com os dois tipos (fluxo parcial e fluxo total) e vários modelos (caminhos ópticos diferentes) de opacímetros. Esta norma também não faz referência ao diâmetro do cano de escapamento nem ao diâmetro da sonda de amostragem. Principalmente no caso dos opacímetros de fluxo parcial, estes importantes fatores deveriam ser considerados no cálculo do valor de k .

A legislação brasileira também não faz qualquer referência quanto ao tipo ou modelo de opacímetro utilizado nem quanto aos diferentes diâmetros dos canos de escapamento dos veículos.

4.2.4 - Correlação com a Escala Ringelmann

A escala Ringelmann existe há 100 anos e foi criada para avaliar o teor de fuligem de chaminés industriais¹¹³. Esta escala consiste de uma grade de linhas pretas impressas em uma superfície branca. A variação da espessura destas linhas fornece a escala Ringelmann, que varia de zero (a própria superfície branca) até 100% (linhas tão espessas que cobre toda a superfície de preto).

No Brasil, ainda é adotada esta escala para avaliação da emissão de fuligem por veículos do ciclo diesel.^{63,95,112} O sistema de impressão não é de linhas e sim de micro-pontos. Na realidade, é utilizado uma escala reduzida impressa em um cartão de papel, denominado cartão Ringelmann (Cr),¹¹⁴ contendo as percentagens 20, 40, 60, 80 e 100 ou, em números Ringelmann, 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente conforme apresentado na figura 4.10 (0% equivale ao branco do próprio cartão). Este cartão é confeccionado pela CETESB e distribuído para as autoridades de trânsito responsáveis pela fiscalização das emissões de fuligem de veículos a diesel.

A avaliação é feita por comparação visual da pluma de fuligem emitida pelo escapamento do veículo com aqueles 5 tons de cinza impressos no cartão.

Os veículos que apresentarem leituras correspondentes aos números. 1 ou 2 estão emitindo fuligem em teores abaixo do limite máximo permitido.

Aqueles veículos que apresentarem leituras superiores (3 ou 4 ou 5) estão emitindo fuligem acima do limite máximo legal, conforme descrito no próprio cartão.

Com base no levantamento bibliográfico, não foram encontrados na literatura especializada trabalhos que comparam a escala Ringelmann com outras unidades de medida de fuligem, assim, não foi possível estabelecer uma correlação entre as medidas do protótipo e a escala Ringelmann de forma indireta.

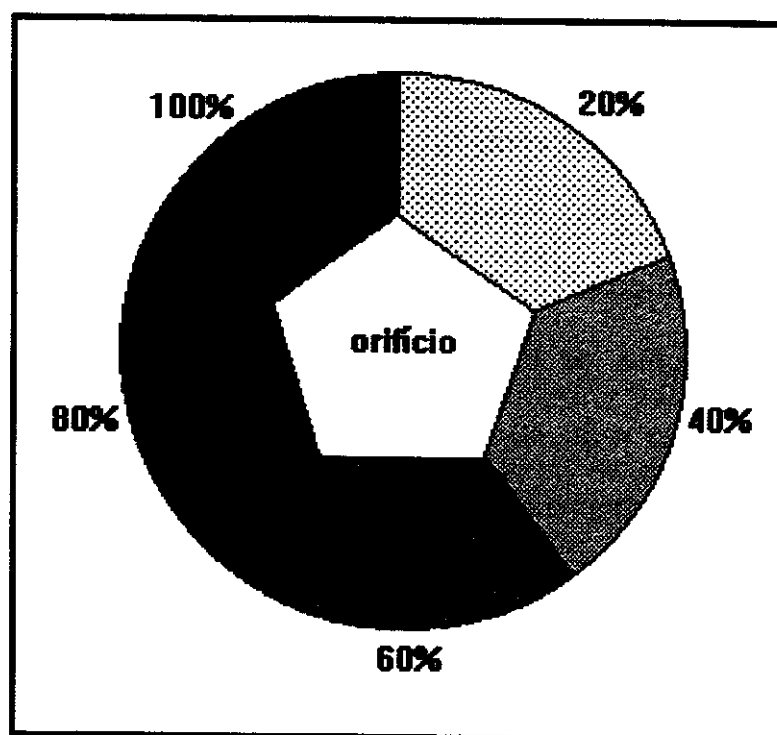


Figura 4.10: Ilustração do cartão Ringelmann utilizado para avaliação de fuligem por comparação visual. (As tonalidades impressas aqui são de caráter didático uma vez que não correspondem exatamente às tonalidades impressas no cartão Ringelmann .)

Outra forma de estabelecer uma correlação entre R_s e C_r é através de dados experimentais obtidos a partir da realização de medidas simultâneas com os dois métodos. Para tanto, o procedimento adotado foi o recomendado pelo próprio cartão Ringelmann, descrito na norma oficial adotada no Brasil que segue o método da aceleração livre.⁹⁵ As Medidas com o protótipo e com a escala Ringelmann foram realizadas simultaneamente. Os ensaios foram realizados por vários operadores, sendo que, todos tiveram dificuldades em associar a fuligem com as tonalidades do cartão Ringelmann. Dentre os fatores que impossibilitaram uma associação, encontram-se: distância entre o escapamento e o observador (entre 20 e 50 metros segundo o procedimento), diferença de diâmetros dos canos de escapamento, velocidade do vento e claridade do dia. É importante observar que todos os experimentos envolvendo o cartão Ringelmann foram realizados simultaneamente com as medidas feitas com o sensor, sendo que, este não apresentou maiores dificuldades que inviabilizassem tais medidas. Em função, principalmente destes fatores, todas as tentativas feitas para correlacionar a escala Ringelmann com as unidades de medida do sensor foram em vão. Problemas desta natureza, relacionados com a avaliação de fuligem utilizando-se esta escala já eram apontados em um trabalho do ano de 1937, que questiona a validade e descreve alguns inconvenientes do método.¹¹⁵

Em função dos problemas descritos, não foi possível estabelecer uma curva de correlação real entre a unidade de medida do sensor (reflectância em mV) e o cartão Ringelman (comparação visual), claramente como função do alto grau de subjetividade e dos vários interferentes deste método.

Entretanto, o sistema de detecção do sensor foi utilizado para fazer leituras diretas das 5 tonalidades impressas no cartão Ringelmann. Como pode ser observado na figura 4.11, o ponto correspondente a 100% está distante da curva de regressão linear ($CC = 0,99899$). Este fato é atribuído ao próprio cartão e não ao sistema de detecção do sensor, uma vez que pode-se perceber nitidamente que a tonalidade 100% do cartão, não é tão escura quanto deveria. Variações nas tonalidades impressas não são raras e podem ser observadas visualmente se forem comparadas diversos cartões Ringelmann.

No verso do cartão Ringelman utilizado na tentativa de correlação, há um impresso em preto bem mais escuro, cujo valor da reflectância está bem mais próximo da curva de regressão linear, representada pela equação:

$$R_s = 967 - 9,0 C_r \quad (4.13)$$

Na realidade, não deve ser esperada uma reta e sim uma curva de decaimento exponencial para medidas de reflectância em função da variação da concentração. Isto significa que os valores de percentagens apresentados pelo cartão Ringelmann não são percentagens de pigmentação preta em relação ao branco do próprio cartão.

Uma vez que é de fácil utilização e de custo praticamente zero, a escala Ringelmann continua sendo adotada no Brasil, naturalmente, muito mais com o intuito de fornecer um amparo legal para aplicação das leis e possíveis punições do que estabelecer medidas de fuligem, propriamente ditas.

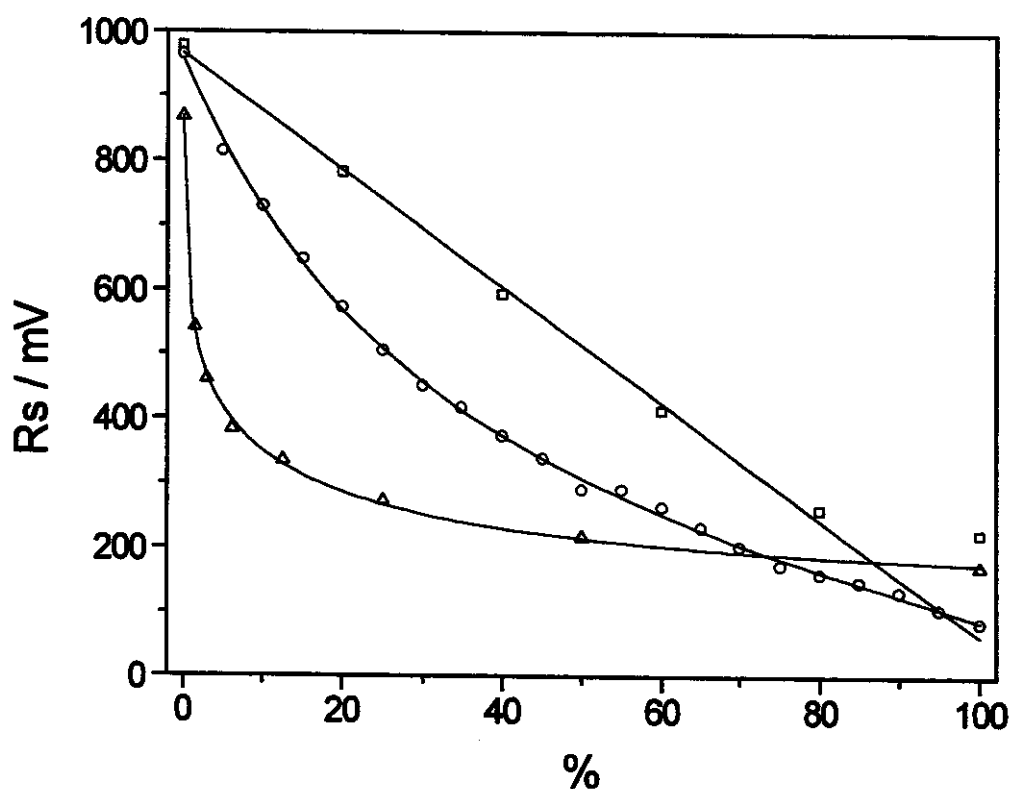


Figura 4.11: Curvas de Variação da reflectância medidas com o sensor como função das percentagens: (□) do cartão Ringelmann; (○) da escala Pantone de cores e (▲) da pigmentação preta dos impressos a laser em papel sulfite. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes. O ponto referente a 100% do cartão Ringelmann não foi considerado para o cálculo do ajuste.

A tabela 4.4 apresenta os valores de reflectância das percentagens do cartão Ringelmann (números de 1 a 5.), dos impressos a laser (pigmentação preta em relação ao branco do papel sulfite.) e da escala Pantone de cores (escala de cinzas da série 400u), todos medidos com o sistema de detecção do sensor, calibrado em 1000 mV com o padrão de reflectância BaSO₄.

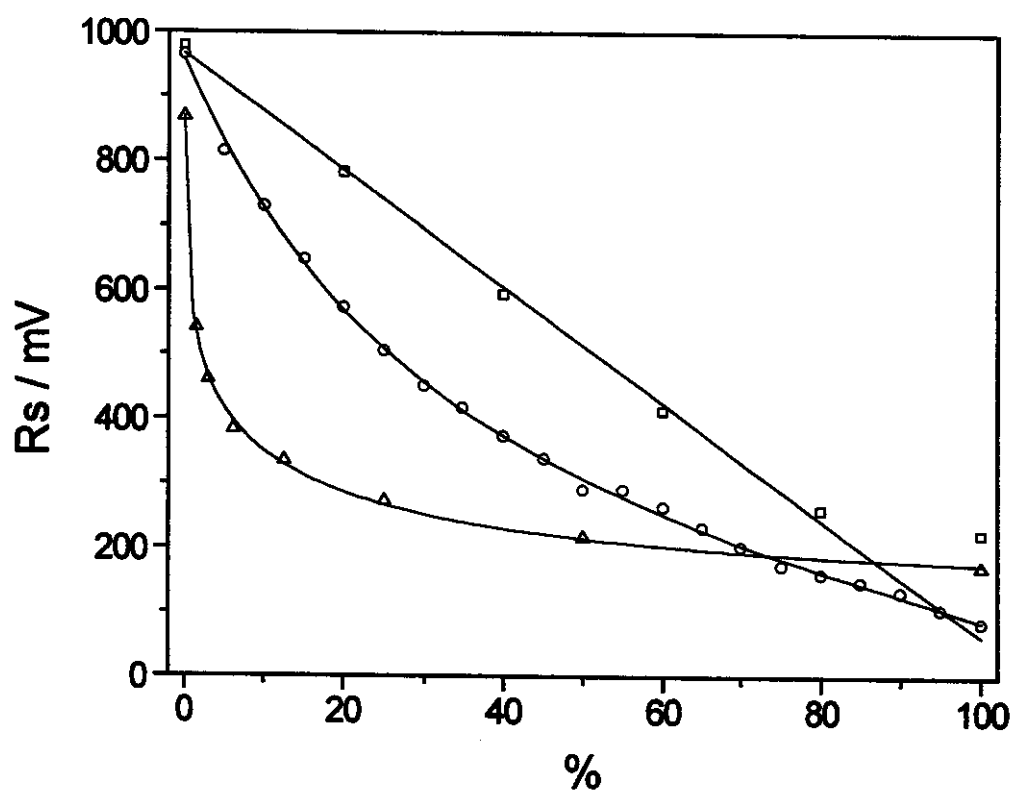


Figura 4.11: Curvas de Variação da reflectância medidas com o sensor como função das percentagens: (□) do cartão Ringelmann; (○) da escala Pantone de cores e (Δ) da pigmentação preta dos impressos a laser em papel sulfite. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes. O ponto referente a 100% do cartão Ringelmann não foi considerado para o cálculo do ajuste.

A tabela 4.4 apresenta os valores de reflectância das percentagens do cartão Ringelmann (números de 1 a 5.), dos impressos a laser (pigmentação preta em relação ao branco do papel sulfite.) e da escala Pantone de cores (escala de cinzas da série 400u), todos medidos com o sistema de detecção do sensor, calibrado em 1000 mV com o padrão de reflectância BaSO₄.

Tabela 4.3: Valores de reflectância do cartão Ringelmann, da escala Pantone de cores e dos impressos a laser em papel sulfite, medidos com o sensor.

Percentagens	Cartão Ringelmann	Escala Pantone	Impressos em sulfite
0	978	868	965
20	783	286	573
40	594	230	374
60	413	203	264
80	260	187	161
100	224	176	85

Padrão de reflectância usado: BaSO₄ (1000 mV).
Valores de reflectância em mV

4.2.5- Índice de Fumaça (k)

O limite máximo de emissão de fuligem por veículos do ciclo diesel, adotado no Brasil,^{5,6} é $k = 2,5$. Através de observações experimentais,⁹⁶ foi verificado que o índice de fumaça k varia em função do volume e da velocidade angular do motor de acordo com a equação:

$$k = c G^{1/2} = c (V n / t)^{1/2} \quad (4.14)$$

onde :

c = Concentração de fuligem ($g\ m^{-3}$), (No presente trabalho é usado o termo C_f);

G = Fluxo nominal dos gases de exaustão ($L\ s^{-1}$);

V = Volume útil do motor (L);

n = Velocidade angular do motor (rpm) e

$t = 120$ (motores de 4 tempos) ou $t = 60$ (motores de 2 tempos).

É importante observar que o índice de fuligem e o coeficiente de absorção da luz, apesar de representarem grandezas diferentes, possuem o mesmo símbolo, k . No presente trabalho não foram realizadas medidas em banco dinamométrico com vistas ao cálculo do valor do índice de fumaça k , conforme prescrito na Norma NBR-05478.⁶ Senso assim, nenhuma providência foi tomada em relação à diferenciação deste símbolo, porém, é possível distinguir as duas grandezas no contexto, sempre que elas forem citadas.

O valor do índice de fumaça k é calculado para um conjunto de velocidades angulares a partir de 1200 rpm até a velocidade angular máxima do motor (MVAM). A concentração de fuligem referente a cada velocidade angular pode ser calculada por gravimetria ou através de sua correlação com os números Bosch (B_n) ou com o coeficiente de absorção (k em m^{-1}) de acordo com as equações apresentadas na Norma NBR-05478.⁶ A concentração de fuligem também pode ser calculada a partir da equação 4.5 através de medidas de reflectância realizadas com o sensor.

5- SENSOR PARA MEDIDA DE MONÓXIDO DE CARBONO

Para medidas de monóxido de carbono (CO), o infravermelho não dispersivo (NDIR) é uma técnica bastante apropriada.¹¹⁶ É esta a espectroscopia utilizada no caso específico de medidas de CO proveniente das emissões dos veículos automotores. Neste caso, é explorado o pico de absorção em $4,6\ \mu\text{m}$ ($2170\ \text{cm}^{-1}$).¹¹⁷ Os métodos oficiais adotados no Brasil^{118,119} e aqueles recomendados pela "Society of Automotive Engineers" (SAE)^{120,121} bem como muitas das pesquisas desenvolvidas nesta última década¹²²⁻¹²⁸ utilizam esta técnica, principalmente em medidas que precisam ser realizadas de forma rápida e remota nas estradas e rodovias.^{122,127,128}

Atualmente, muitas das pesquisas referentes à emissão de CO por veículos automotores são baseadas no trabalho pioneiro desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Denver nos Estados Unidos. Estes pesquisadores desenvolveram o equipamento "Fuel Efficiency Automobile Test" (FEAT) que é capaz de determinar a concentração do CO com o veículo à distância em seu movimento normal pela estrada.^{58,59}

O princípio básico de funcionamento do instrumento consiste de uma fonte de infravermelho, posicionada de um lado da estrada, e de um detector apropriado do outro. A absorção do CO é medida assim que o automóvel passa pelo caminho óptico que é situado de forma transversal à estrada a 25 cm de altura do solo. O único parâmetro válido, em medidas desta natureza, é a razão

CO/CO₂, uma vez que o instrumento não pode distinguir a magnitude nem a posição da pluma de exaustão.^{57,122,128} Desta forma, o conjunto emissor-detector também tem que atuar na frequência 2325 cm⁻¹ (4,3 μm) que corresponde ao pico de absorção explorado em medidas de CO₂.¹¹⁷ Os autores afirmam que deduziram uma equação que correlaciona a razão CO/CO₂ com a concentração de CO em %, porém, a mesma não é apresentada.⁵⁷

Vários fatores interferem neste tipo de medida como, por exemplo, o vento, a velocidade dos veículos e a posição do cano de escapamento. Estes e outros parâmetros são responsáveis pelo baixo coeficiente de correlação entre 2 instrumentos FEAT idênticos (CC = 0,54),⁵⁹ conforme discutido na seção 1.7.

No presente trabalho, a técnica analítica utilizada para a determinação de CO é a colorimetria, avaliada por medidas de reflectância difusa com o auxílio de fibras ópticas. Assim, os mesmos componentes optoeletrônicos utilizados na construção do sensor de fuligem pudessem ser empregados na construção do sensor de CO. No caso da fuligem, foi utilizada uma fita adesiva para a imobilização da mesma. No caso do CO, foi empregado um reagente adequado imobilizado em fita adesiva e em papel de filtro.

Há alguns reagentes que podem ser utilizados como indicadores colorimétricos quantitativos de CO, dentre eles estão: cloreto de paládio,^{129,130} dipiperidiltetrafenilporfirato de ferro(II),¹³¹ pentóxido de iodeto,¹³² íon aquopentacianoferrato,¹³³ octaetilporfirinato de rutênio(II),¹³⁴ nitrato de prata em gelatina¹³⁵ ou complexada com ácido p-sulfaminobenzóico.^{136,137}

Dentre as reações utilizadas na determinação de CO, a mais amplamente explorada é baseada na redução do paládio:



O enegrecimento causado pela redução do paládio diminui a reflectância difusa da superfície onde o mesmo se encontra imobilizado. Este enegrecimento é proporcional à concentração de CO que entra em contacto com o cloreto de paládio. A presença obrigatória de água como participante da reação pode ser inconveniente em certas aplicações, principalmente se a amostra passar em fluxo e retirar umidade do meio reacional.

Os outros reagentes citados acima também apresentam alguns inconvenientes, tais como: interferentes, reações lentas ou incompletas e decomposição do reagente. Com base nestes fatores, a possibilidade de utilização destes reagentes no presente trabalho foi descartada após alguns estudos e experimentos preliminares.

O reagente que se mostrou mais promissor para o propósito em questão é um complexo de molibbdênio: $\text{H}_8\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$, representado no presente trabalho por **MoX**. Os estudos e testes preliminares mostraram que este reagente poderia ser explorado satisfatoriamente e com vantagens quando comparado com os reagentes citados acima.

O reagente **MoX** foi utilizado no passado para determinações de CO de forma qualitativa (mudança de cor do reagente) e quantitativa (por comparação visual com padrões).¹³⁸⁻¹⁴⁰

Após exaustivo levantamento bibliográfico na literatura especializada, nenhum trabalho que utilize este reagente de forma quantitativa via instrumental foi encontrado. Por outro lado, é possível que MoX seja um dos reagentes utilizados nos denominados dosímetros (termo em inglês: "dosimeters") para detecção de CO com precisão de 25%.¹⁴¹⁻¹⁴³ Normalmente, os reagentes utilizados nestes dosímetros não são especificados, sendo que a única informação a respeito dos mesmos refere-se às mudanças de cor da reação envolvida no processo.

O reagente MoX foi sintetizado em nosso laboratório com base nas informações de Shepherd.¹³⁸ O produto final obtido por este pesquisador parece ter sido um gel (gel-indicador) ou algo pastoso, muito embora, o produto final obtido no presente trabalho seja um sólido amarelo em forma de pó.

5.1- Imobilização do Reagente MoX em Fitas Adesivas

Na sua forma pulverizada, o reagente oferece boa sensibilidade ao CO. O sinal analítico ocorre como função da diferença de reflectância entre o reagente puro (amarelo claro) e o produto formado pela reação com o CO (verde escuro, resultado de uma mistura de óxidos, possivelmente com predominância do Mo_3O_8 , conforme relatos da literatura.^{138,140}). Em função desta diferença de reflectância, duas curvas semelhantes àquelas apresentadas na figura 3.4 pode ser obtida. Com base nesta observação, os primeiros experimentos foram realizados com MoX imobilizado diretamente em tiras de fita

adesiva. A variação da reflectância de uma fina camada de MoX, imobilizado desta forma, foi observada como função do tempo de exposição ao CO em fluxo. Foram testadas soluções de CO (ar atmosférico como solvente) com várias concentrações entre 0,005 e 15% e em vários fluxos entre 1,0 e 20 mL.min⁻¹.

Apesar de haver uma variação de reflectância como função do tempo de exposição do reagente MOX ao CO, isto não representa um problema para a determinação de CO. Por analogia com o sensor de fuligem, se for mantida uma velocidade constante de passagem da fita em frente à cela de reflectância, um mesmo volume de amostra entra em contacto com o reagente em um mesmo intervalo de tempo. Neste caso, a concentração de CO presente em uma amostra de gás é proporcional à redução da reflectância da superfície da fita adesiva que contém o reagente MoX. Com base nesta observação, o reagente pode ser imobilizado em um rolo de fita adesiva com vistas à obtenção de medidas de monitoramento contínuo. Desta forma, o sucesso alcançado com o sensor de fuligem também poderia ser alcançado com o sensor de CO.

A repetibilidade das medidas simuladas em laboratório pode perfeitamente ser otimizada através de um procedimento que permita uma imobilização homogênea de MoX na superfície aderente de um rolo de fita adesiva. Os problemas pertinentes à imobilização homogênea de MoX nestas fitas adesivas são de natureza física e podem ser solucionados.¹⁴⁴

Para testar a repetibilidade do método (função direta da uniformidade do reagente sobre a fita), foram preparadas várias tiras de fitas contendo o reagente MoX. Em função da necessidade de obtenção de tiras contendo o

reagente imobilizado de forma homogênea, aquelas que apresentavam irregularidades, identificadas visualmente, eram descartadas. Com o reagente MoX imobilizado desta forma, a variação de sua reflectância, medida com o sensor, foi registrada como função do tempo de exposição ao CO com concentrações entre 0,005 e 15,0 %. Os dados experimentais e a curva de ajuste referentes à variação da reflectância como função da exposição ao CO 3,0% estão apresentados na figura 5.1. Cada ponto apresentado nesta figura representa a média de 5 leituras de reflectância.

Foram realizados experimentos referentes a 9 fitas adesivas impregnadas com o reagente MoX. Estas fitas adesivas foram preparadas na mesma ocasião e os experimentos foram realizados em ocasiões diferentes, sendo que a execução do último ocorreu 15 dias após a do primeiro. Para fins de melhor visualização, as medidas de reflectância referentes a cada fita adesiva estão representadas por um símbolo diferente dos demais.

Para melhor clareza, a figura 5.2 apresenta estes resultados em termos da média das reflectâncias em cada intervalo de tempo. Apresentados nesta forma, é possível visualizar o quão próximos da curva de ajuste estão os pontos referentes aos 9 experimentos, considerando-os como um único conjunto.

Os experimentos referentes à exposição de MoX ao CO com as outras concentrações entre 0,005 e 15,0% foram realizados desta mesma forma. As representações gráficas destes resultados são muito similares às aquelas das figuras 5.1 e 5.2. A figura 5.4 apresenta os resultados referentes às concentrações 0,2; 1,5; 3,0 e 10,0 % v / v.

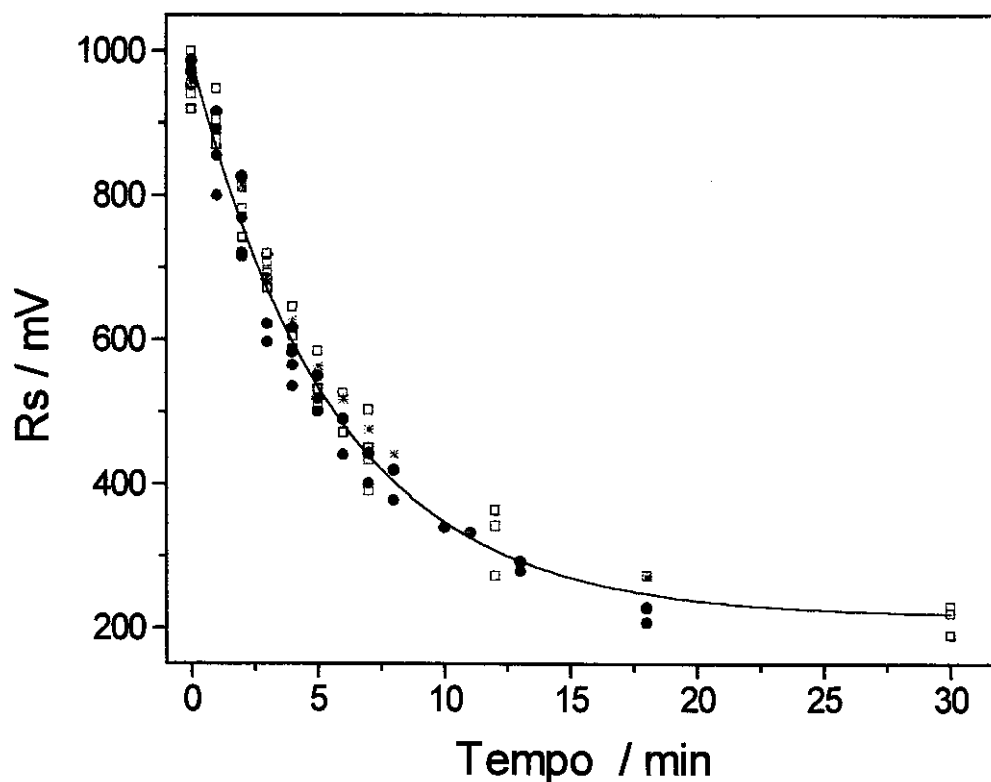


Figura 5.1: Variação da reflectância de MoX (retido em fitas adesivas) como função do tempo de exposição ao CO 3,0 % v / v em fluxo de 3,5 mL min⁻¹. Cada símbolo corresponde ao experimento de uma tira de fita adesiva. (—) Curva de ajuste. ($R_s = 216 + 774 \exp (-0,1775 t)$; CC = 0,98676).

A equação 5.2 (termos especificados em 5.3), similar àquelas empregadas em cinética de reação, foi utilizada para ajustar os dados experimentais.

$$R_s = R_{s_{\infty}} + R_{s_0} \exp (-k_s t) \quad (5.2)$$

$$R_s = 216 + 774 \exp (-0,1775 t) \quad (5.3)$$

O termo Rs_{∞} corresponde à reflectância quando o tempo t tende para infinito (na prática, um tempo limitado, cerca de 30 min para CO 3,0%, por exemplo.), Rs_0 é uma constante e, somado a Rs_{∞} , corresponde à reflectância da superfície contendo o reagente virgem (986 mV) e k_0 é uma constante referente à variação da reflectância em função do tempo de reação entre CO e MoX. Considerando estes experimentos e de acordo com o procedimento adotado, $k_0 = 0,1775$.

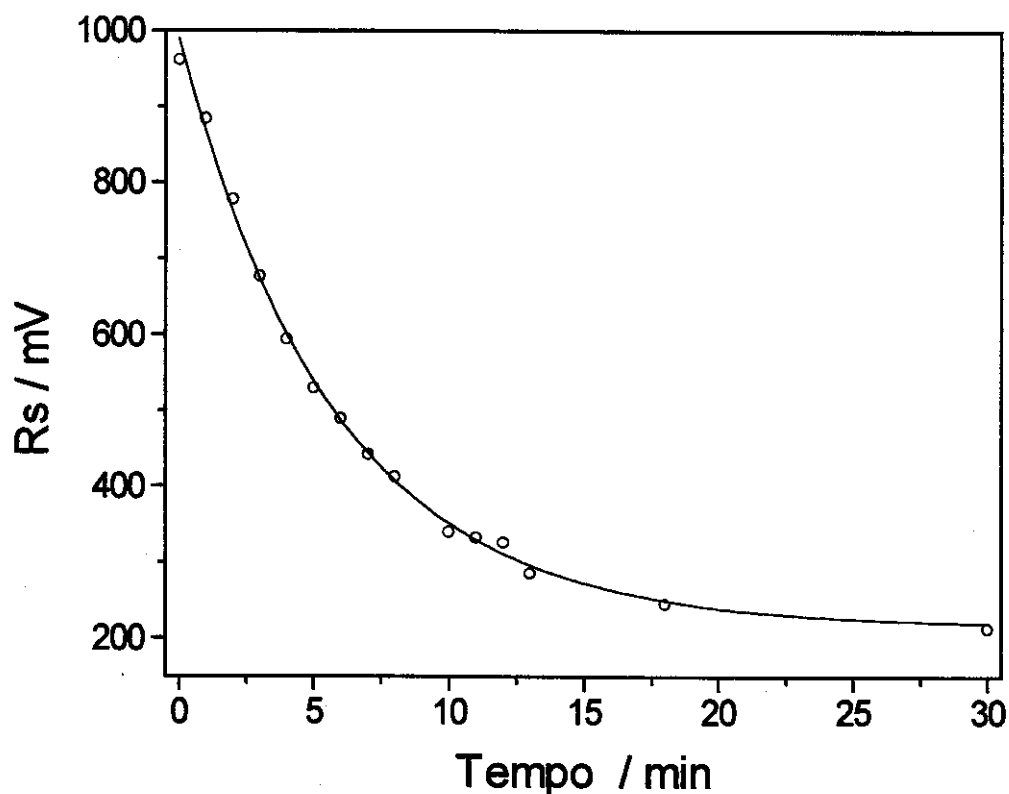


Figura 5.2: Variação da reflectância de MoX (retido em fitas adesivas) como função do tempo de exposição ao CO 3,0 % v / v em fluxo de 3,5 mL min⁻¹. (o) Valores médios referentes aos 9 experimentos representados na figura 5.1. (—) Curva de ajuste. ($Rs = 216 + 774 \exp(-0,1745 t)$; CC = 0,99864)

Estes dados podem ser expressos em termos do logaritmo como função linear do tempo, conforme representado na figura 5.3 e nas equações 5.4 e 5.5.

$$\ln(Rs - Rs_{\infty}) = \ln(Rs_0) - k_o t \quad (5.4)$$

$$\ln(Rs - 216) = 6,65 - 0,1775 t \quad (5.5)$$

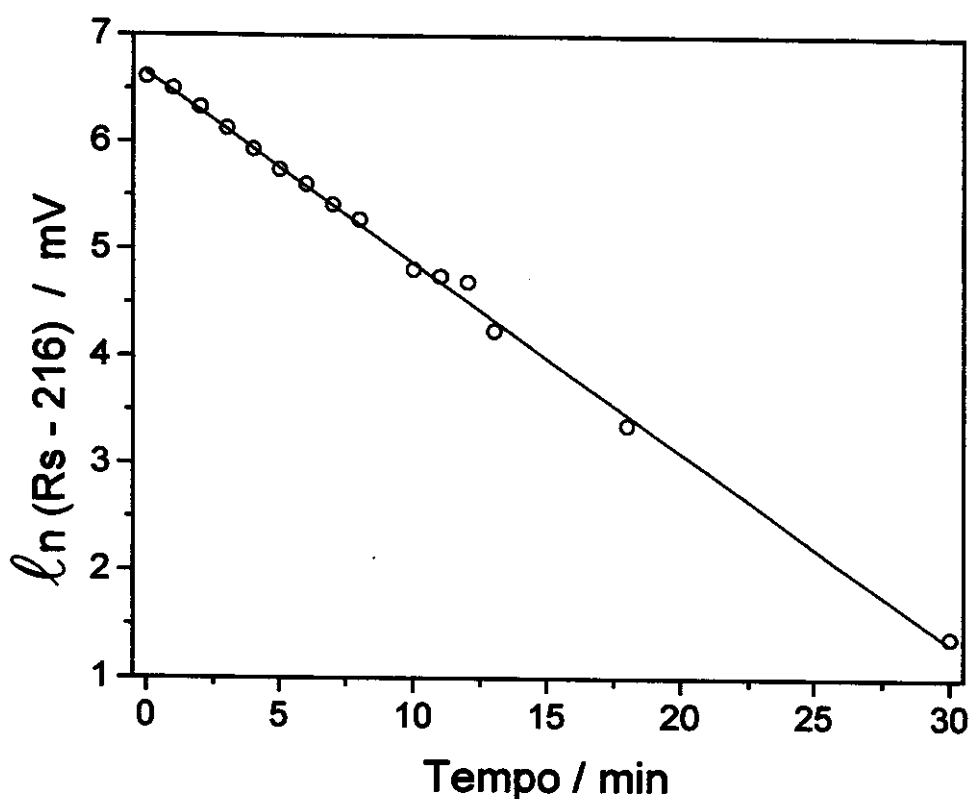


Figura 5.3: Relação linear entre o logaritmo natural de (Rs - 216) e o tempo de exposição de MoX ao CO 3% v / v em fluxo de 3,5 mL min⁻¹. (o) Dados referentes aos experimentos representados na figura 5.2. (—) Regressão linear. ($\ln(Rs - 216) = 6,65 - 0,1775 t$; CC = 0,99729)

Para um determinado tempo de exposição e um mesmo fluxo de solução em contato com o reagente MoX, a variação da reflectância é proporcional à concentração de CO nesta solução. Quanto maior a concentração de CO, mais rapidamente diminui a reflectância. A figura 5.4 apresenta as curvas de variação da reflectância como função do tempo para fitas adesivas impregnadas com MoX que foram submetidas à exposição de CO, em fluxo de $3,5 \text{ mL min}^{-1}$, nas concentrações: 0,20; 1,5; 3,0 e 10,0 % v/v.

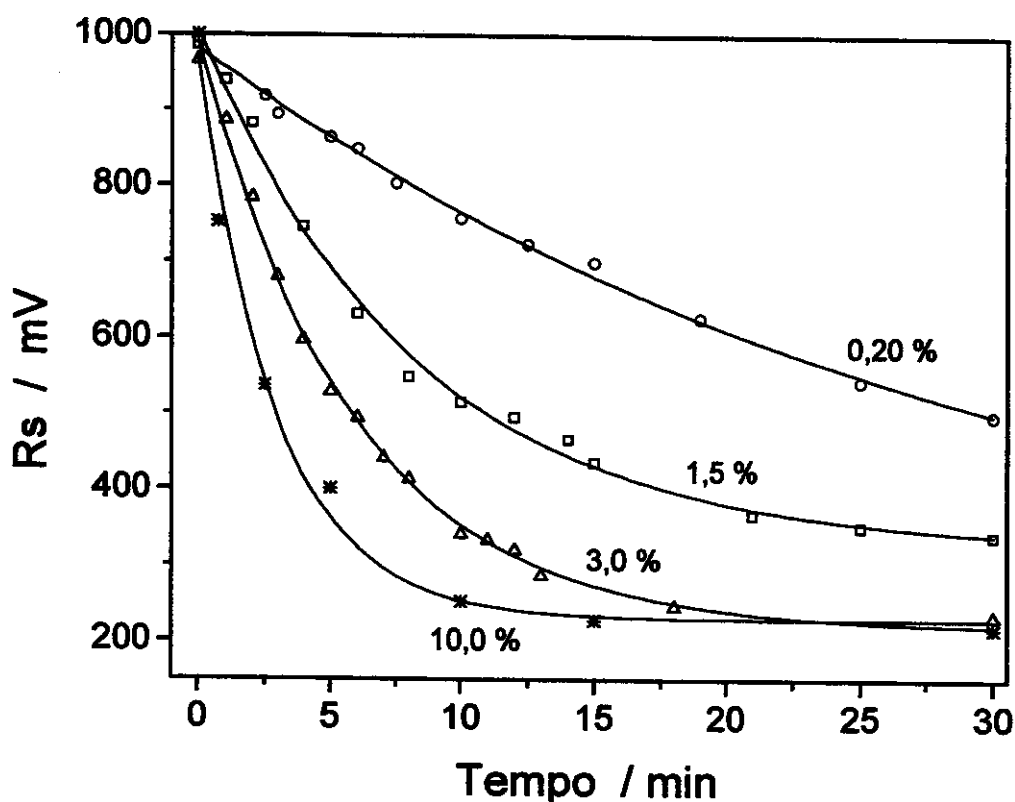


Figura 5.4: Variação da reflectância como função do tempo de exposição do reagente MoX ao CO nas concentrações 0,2%, 1,5%, 3,0% e 10% v/v, em fluxo de $3,5 \text{ mL min}^{-1}$. ($\square$, $\circ$, Δ , $*$) Valores médios referentes a um conjunto de pelo 9 determinações para cada concentração. (—) Curvas de ajuste.

5.2- Imobilização do Reagente MoX em Algodão e em Sílica

Uma solução do reagente MoX foi imobilizada em algodão e em sílica, ambos colocados em finos tubos de vidro, por onde o CO era forçado a passar em fluxo. A literatura apresenta um trabalho onde um sistema deste tipo foi utilizado com sucesso em medidas de transmitância,¹⁴⁵ porém, este sistema se mostrou ineficiente para aplicação em medidas de reflectância no presente trabalho, apesar do reagente MoX, nesta forma, apresentar boa sensibilidade ao CO. Por este motivo, estas formas de imobilização foram também descartadas, a exemplo daquelas em fitas adesivas descritas anteriormente.

5.3- Imobilização do Reagente MoX em Tiras de Papel de Filtro

Uma outra forma de imobilização foi realizada em várias fitas de papel de filtro embebidas em solução de MoX com diferentes concentrações. Estas fitas apresentam boa sensibilidade ao CO, porém, perdem a resistência à tração. Este fato impede a realização de medidas dinâmicas similares àquelas obtidas com o sensor para fuligem. A umidade destas fitas foi retirada com o auxílio de um dissecador a vácuo. Isto resolveu o problema da baixa resistência à tração, porém, a sensibilidade do reagente MOX ao CO se tornou bastante reduzida, uma vez que a reação passou a ocorrer somente na superfície da fita.

O problema envolvendo estas fitas "úmidas" é de natureza mecânica e pode ser solucionado em laboratórios específicos, por exemplo por fixação de um suporte à fita, de forma similar àquela fita utilizada com sucesso no caso do sensor de fuligem. Assim sendo, apesar de exaustivo e trabalhoso, é possível imobilizar um reagente seco de maneira uniforme em um rolo de fita adesiva ou uma solução do mesmo em um rolo de papel de filtro de modo que medidas de monitoramento contínuo possam ser realizadas.¹⁴⁴

Como as determinações nas rodovias ou vias urbanas devem ser realizadas em curto intervalo de tempo, o método de simples exposição do reagente MoX ao CO, conforme descrito anteriormente (utilizando fitas adesivas com MoX puro, em sílica ou em solução) não é apropriado, uma vez que o mesmo requer um tempo de exposição relativamente alto. No caso do CO 1,50 %, o tempo necessário para que ocorra uma redução da reflectância até 700 mV é de cerca de 5 minutos, conforme pode ser observado na figura 5.4. No caso do CO 0,20%, este tempo é de aproximadamente de 15 minutos. Considerando o valor de CO igual a 0,5 % (limite máximo permitido por lei em vigor no Brasil), este tempo seria da ordem de 9 minutos, conforme pode ser observado na figura 5.5. Assim sendo, apesar da boa sensibilidade apresentada pelo reagente MoX ao CO, esta forma de imobilização, que permite medidas de monitoramento contínuo, foi descartada, principalmente em função do tempo gasto para a realização das medidas ser relativamente alto.

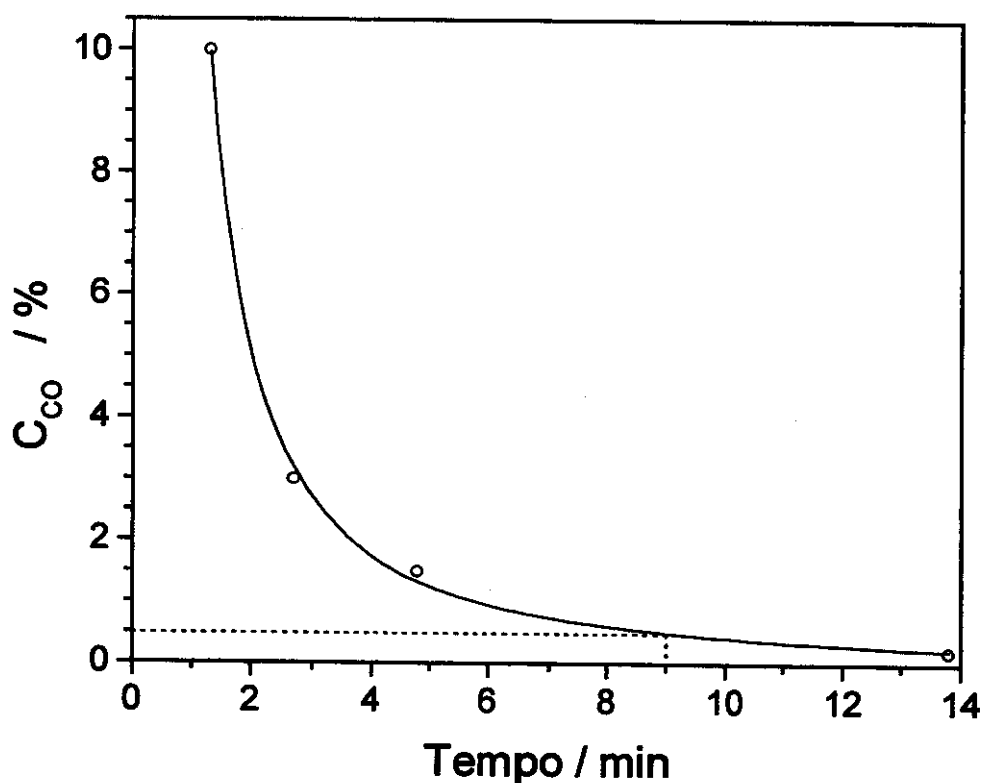


Figura 5.5: Curva relacionado o tempo necessário para que a reflectância da fita adesiva contendo o reagente MoX atinja o valor de 700 mV como função da concentração de CO em % v / v em fluxo de 3,5 mL min⁻¹. (o) Valores de tempo obtidos graficamente a partir da figura 5.4. (—) Curva de ajuste. (Rs = 0,52 + 20,0 exp [- (0,71 t)]; CC = 0,99590)

5.4- Imobilização do Reagente MoX em Discos de Papel de Filtro

As medidas de poluentes automotivos nas estradas, com vistas à fiscalização, devem ser realizadas rapidamente de forma a evitar maiores transtornos aos motoristas cujos veículos estejam em conformidade com a legislação. As medidas de monóxido de carbono, realizadas segundo o método descrito anteriormente, consomem um tempo relativamente alto. Este tempo é de aproximadamente 9 minutos para que a reflectância diminua até 700 mV no caso

do CO 0,5 % v / v , por exemplo, conforme pode ser observado na figura 5.5. Por isto, uma nova forma de imobilização do reagente MoX foi desenvolvida. Neste novo sistema, discos de papel de filtro são embebidos em soluções aquosas de MoX. Foram testadas soluções entre $1,00 \cdot 10^{-3}$ e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Dentre estas, a solução $2,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ apresentou os melhores resultados entre 0,10 e 8,0 % v / v e foi utilizada em todos os experimentos seguintes. Esta faixa abrange a emissão característica da frota circulante de uma grande cidade.^{1,8}

A figura 5.8 apresenta uma curva da variação de reflectância, observada a partir de discos de papel de filtro embebidos em solução do reagente MoX, como função da concentração de CO. (tempo de exposição de 60 s). Várias equações matemáticas foram propostas para o ajuste dos dados, inclusive a função de Kubelka-Munk¹¹⁰ e uma similar à equação 4.4 (página 93), adequada para medidas de fuligem por reflectância. Entretanto, o melhor ajuste podse ser escrito na forma da equação 5.6.

$$R_s = R_{s_{\infty}} + R_{s_0} \exp [- (k_{co} C_{co})^b] \quad (5.6)$$

O termo R_{s_0} somado ao termo $R_{s_{\infty}}$, como mencionado anteriormente, corresponde à reflectância da superfície virgem. Neste caso, é a reflectância do disco de filtro contendo o MoX, cujo valor médio é 985 mV. O termo k_{co} é o coeficiente de atenuação referente ao produto da reação. O termo b é denominado fator de retenção exponencial^{106,146} e, assim como k_{co} , pode ser obtido a partir dos dados experimentais.

As amostras contendo o CO são forçadas a passar pelos discos, onde ocorre a reação. Nos primeiros testes foi utilizada uma bomba peristáltica. Nos experimentos seguintes, principalmente aqueles realizados em campo, foi utilizada uma bomba de sucção, apresentada esquematicamente nas figuras 5.6 e 5.7. (Comparar com as fotos 9.3 e 9.4 do apêndice.)

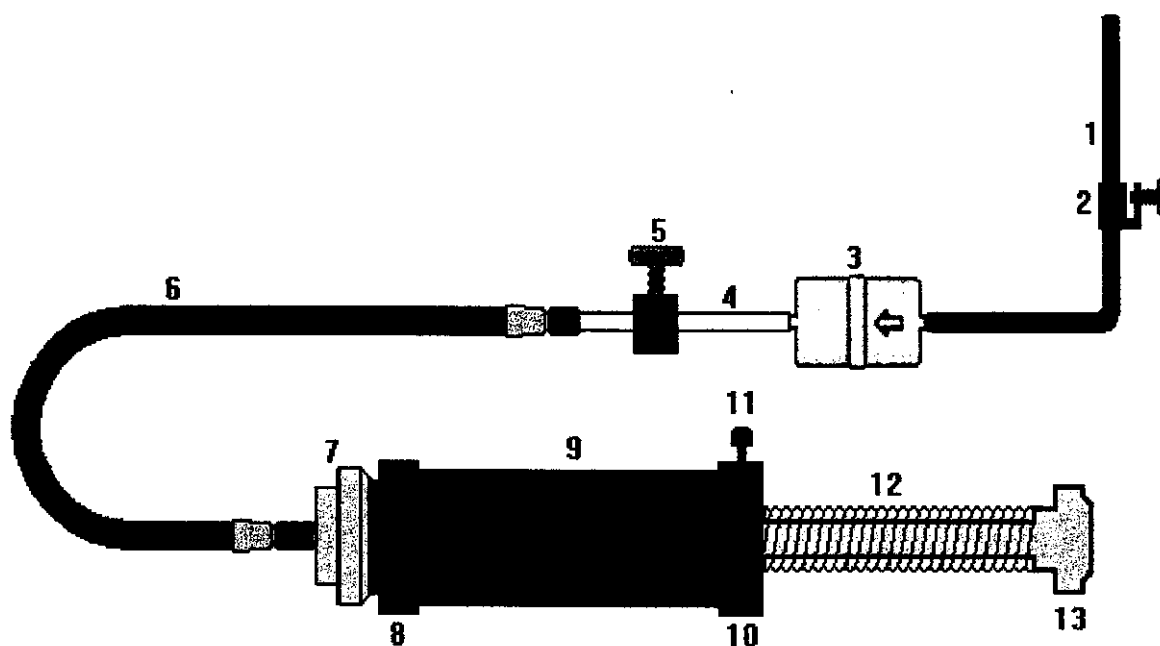


Figura 5.6: Esquema do amostrador para gases de exaustão.

1) Sonda de amostragem (tubo de cobre com 7,0 mm de diâmetro interno). 2) Garra para fixação da sonda no cano de escapamento. 3) Filtro de combustível para retenção de partículas sólidas. 4) Tubo de borracha de silicone. 5) Válvula reguladora do fluxo dos gases coletados pela bomba de sucção. 6) Tubo de borracha com terminais de encaixe. 7) Fixador do disco de papel de filtro contendo o reagente MoX. 8) Terminal dianteiro da bomba de sucção. 9) Corpo da bomba de sucção (tubo de PVC com 4,80 cm de diâmetro interno e 18,24 cm de comprimento útil). 10) Terminal traseiro da bomba de sucção. 11) Pino para travar e destravar a haste ligada ao êmbolo da bomba de sucção. 12) Mola de propulsão 13) Haste ligada ao êmbolo da bomba de sucção

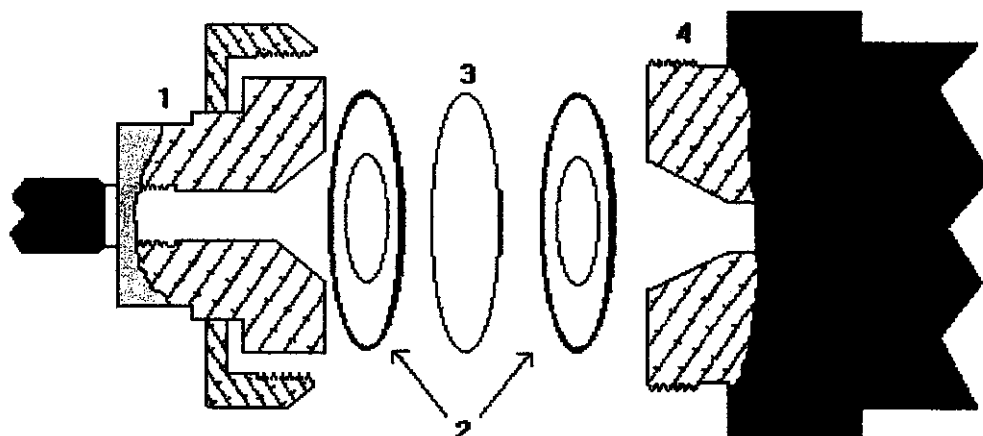


Figura 5.7: Esquema do compartimento onde ocorre a reação entre CO e MoX.

1) Terminal de fixação do disco de papel de filtro. 2) Discos de TEFLON® para garantir a vedação (ambos com orifício central de 13,5 mm de diâmetro). 3) Disco de papel de filtro embebido em solução do reagente MoX. 4) Terminal dianteiro da bomba de sucção.

Utilizando este processo, a amostra de CO entra em contato com uma maior parte do reagente que se encontra em solução aquosa ($2,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) imobilizada no disco de papel de filtro. Desta forma, a reação ocorre mais rapidamente, uma vez que a mesma se dá em toda a extensão do papel de filtro e não apenas na superfície, como ocorria no experimento envolvendo simples exposição às fitas, conforme descrito na seção 5.1. Um tempo de 60 segundos é suficiente para gerar uma boa diferença de reflectância, mesmo em presença de concentrações de CO da ordem de 0,05% v / v, que é 10 vezes menor que o valor da emissão máxima permitida por lei no Brasil.⁵ Este tempo é determinado pelo tempo de deslocamento total do êmbolo da bomba e é controlado através de uma válvula que regula o fluxo dos gases coletados. (Item 5 da figura 5.6).

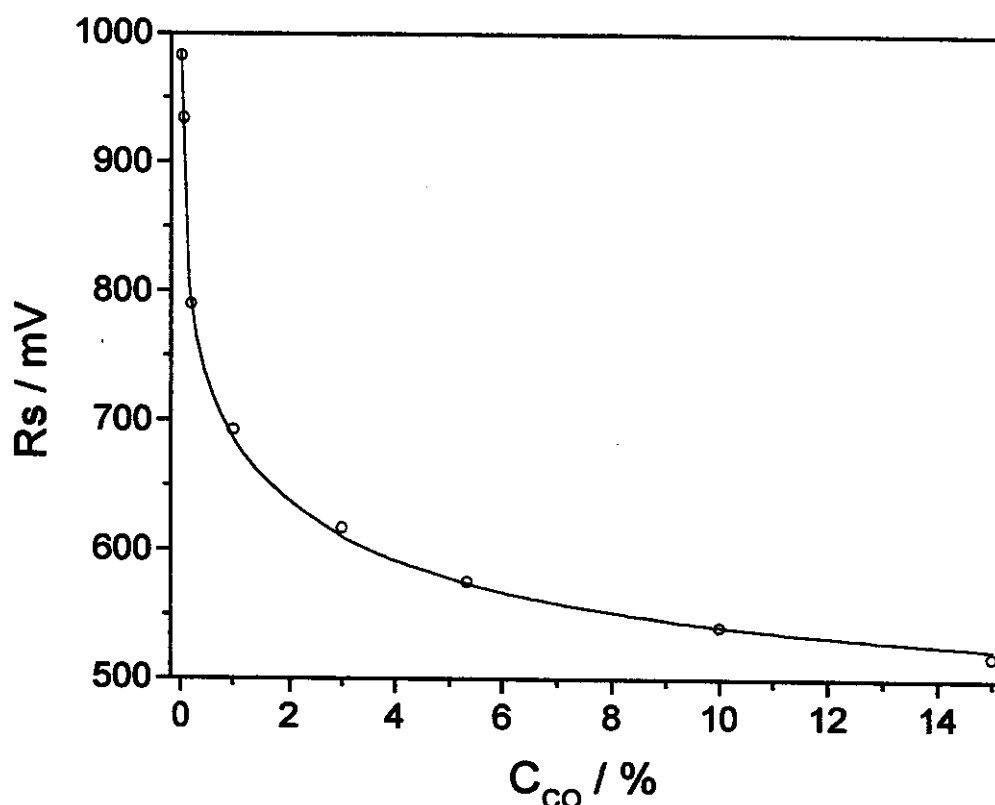


Figura 5.8: Variação da reflectância dos discos embebidos em solução de MoX $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como função da concentração de CO. Tempo de sucção fixo de 60 s. (—) Curva de ajuste. (o) Valores médios dos dados experimentais. ($R_s = 485 + 500 \exp [- (0,782 C_{CO})^{0,381}]$; $CC = 0,99842$)

No caso da equação 4.4, o termo b não foi mencionado por uma questão de simplicidade da equação proposta, já que o valor do mesmo é muito próximo de 1. Neste conjunto de experimentos, a reflectância mínima observada (por maior que fosse a concentração de CO em contacto com o reagente) foi de 485 mV, valor atribuído ao termo $R_{s\infty}$. Em outras palavras, quando C_{CO} tende

para 100%, R_s tende para $R_{s_{\infty}}$. Um termo como este poderia ser empregado na equação 4.4, uma vez que a reflectância mínima não tende a zero por maior que seja a concentração de fuligem. Entretanto, como a equação na sua forma mais simples se ajustou aos dados, este termo, a exemplo do termo b , também não foi mencionado. A equação 5.6 pode ser escrita com seus termos específicos:

$$R_s = 485 + 500 \exp [- (0,782 C_{co})^{0,381}] \quad (5.7)$$

5.5- Medidas de CO em Campo Diretamente a partir do Escapamento de Veículos Automotores do Ciclo Otto.

No procedimento de amostragem em sistemas reais, diretamente a partir dos escapamentos dos veículos, são coletados 330 mL dos gases de exaustão. Estes gases são forçados a passar por um filtro de retenção de partículas (filtro comum de combustível de automóveis, item 3 da figura 5.6) antes de passar pelo disco de papel de filtro embebido em solução do reagente MoX. Tal procedimento evita que partículas possam chegar até o filtro de papel contendo MoX e interferir nas medidas.

As medidas em campo envolveram 33 veículos (16 com injeção eletrônica e 17 com injeção por carburador) e foram realizadas simultaneamente com o sensor e com um medidor Bosch por NDIR (modelo ETT 008.14). As medidas de CO referentes a 2 veículos com carburadores ultrapassaram o valor de 10 %.

Para fins de comparação, estes dados não foram considerados, uma vez que o medidor Bosch faz leituras somente até 10%. A curva de correlação referente aos outros 33 veículos está apresentada na figura 5.9. Cada ponto representa uma média de 6 leituras em relação ao sensor. O medidor Bosch faz leituras contínuas, assim, o valor da medida foi considerado aquele que se repetiu mais vezes durante o experimento.

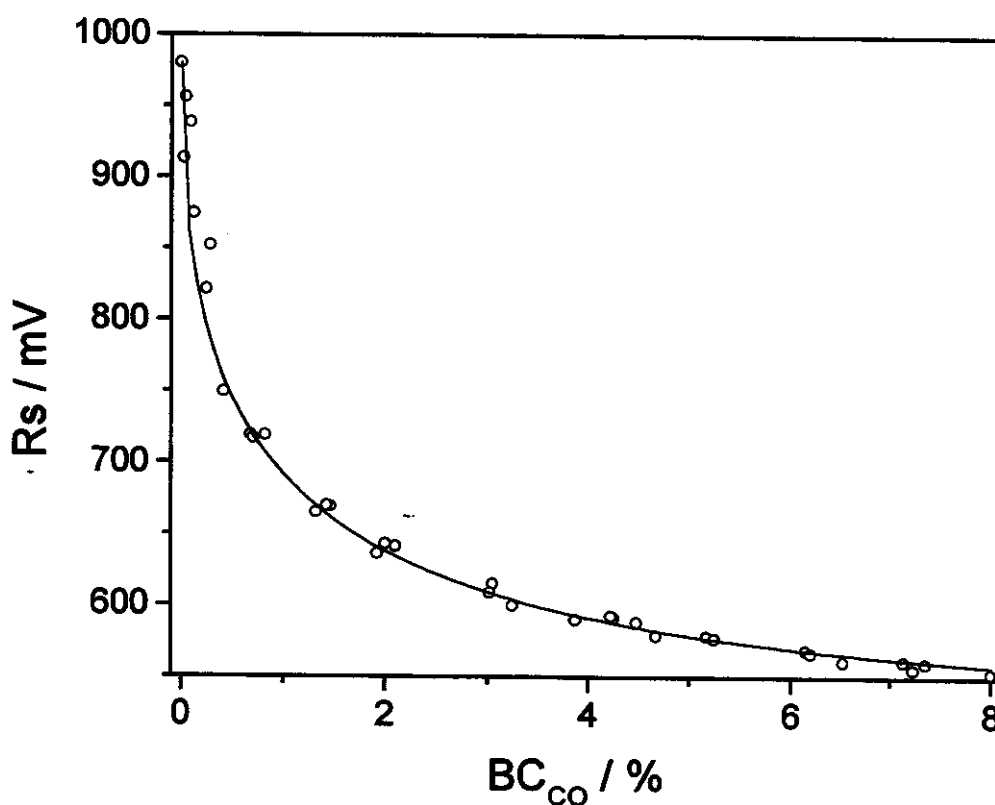


Figura 5.9: Curva de correlação entre a reflectância medida com o sensor e a concentração de CO em % medida com o instrumento Bosch por infravermelho a partir de determinações em 33 veículos do ciclo Otto. (o) Valores médios dos dados experimentais. (—) Curva vde ajuste. ($R_s = 480 + 520 \exp [- (0,782 BC_{CO})^{0,381}]$; $CC = 0,99175$)

A equação 5.7, escrita como função da concentração de CO, fornece a equação 5.9. Esta equação permite que a reflectância medida com o sensor possa ser apresentada em termos de percentagem de CO contido nos gases de exaustão. Desta forma, a correlação entre a concentração de CO, medida por reflectância e expressa em termos de % v / v de CO, e a concentração medida com o equipamento Bosch por infravermelho, também expressa em % v / v, descreve uma função linear, como pode ser observado através da figura 5.10 e da equação 5.10.

$$C_{CO} = 1,28 \{ - \ln [(R_s - 485) / 500] \}^{2,62} \quad (5.9)$$

$$RC_{CO} = - 0,069 + 0,995 C_{CO} \quad (5.10)$$

Apresentado na forma da equação 5.10 (onde RC_{CO} representa a concentração de CO expressa em % v / v medida por reflectância com o sensor), é possível calcular o teste "t de Student",¹⁵² usado para correlacionar 2 métodos diferentes de análise, como é o caso das medidas de CO realizadas no presente trabalho (reflectância no visível e infravermelho) A tabela 5.1 apresenta os valores de "t de Student" referentes às medidas apresentadas graficamente na figura 5.10.

O único valor de "t de Student" calculado que é maior que o tabelado refere-se ao veículo 21. Trata-se de um veículo com sistema de controle de

emissão de poluentes de propriedade , na época, da concessionária onde foram realizados a maioria dos testes. Além disto, foi utilizado um combustível específico, indicado pelo fabricante, durante a realização dos teste. A concentração de CO nos gases emitidos por este veículo é inferior ao limite de detecção dos 2 métodos empregados.

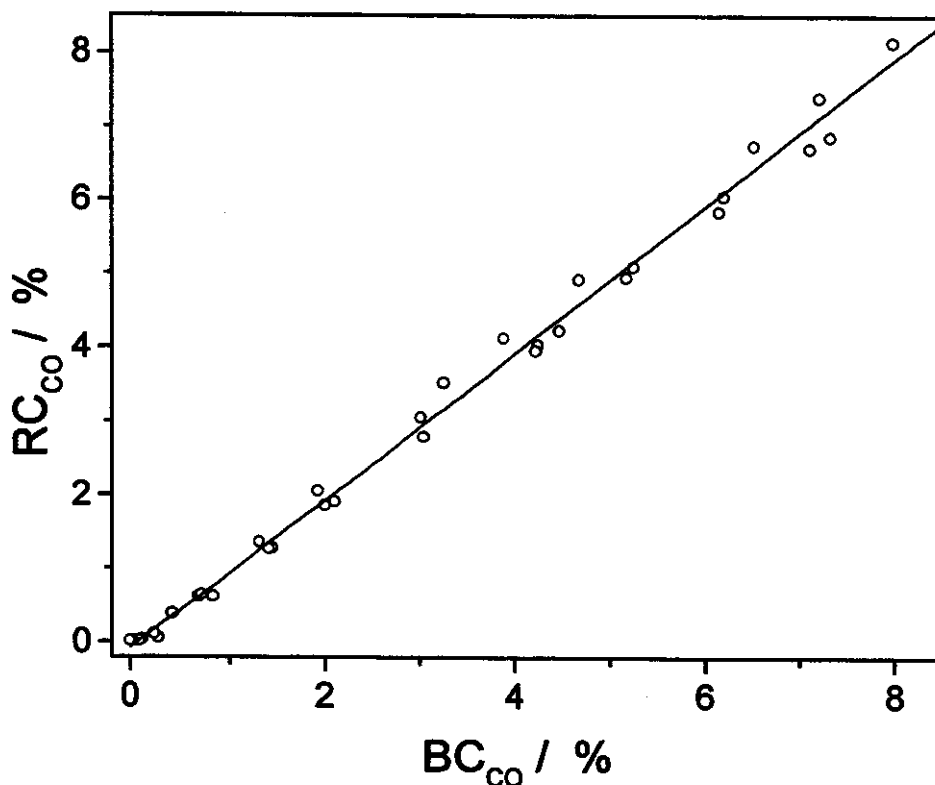


Figura 5.10: Correlação entre a concentração de CO medida com o sensor por reflectância (RC_{CO} , obtida através da equação 5.9, expressa em % v / v) e com o instrumento Boch por infravermelho (BC_{CO} , em % v / v). (o) Valores médios dos dados experimentais. (—) Regressão linear. ($RC_{CO} = -0,069 + 0,995 C_{CO}$; $CC = 0,99732$)

Tabela 5.1: “t de Student” para as medidas de CO por reflectância (sensor) e por infravermelho (Bosch) referentes à emissão de 33 veículos do ciclo Otto (Método da aceleração livre).¹¹⁹

Veículo	Rs (mV)	RC _{co} (% v / v)	NRs (NC _{co})	BC _{co} (% v / v)	NC _{co}	t Student calculado	t Student tabelado
1	579 ± 16	4,92 ± 0,14	4	4,68 ± 0,15	4	2,095	3,707
2	669 ± 18	1,28 ± 0,06	3	1,46 ± 0,11	5	2,290	3,707
3	719 ± 6	0,62 ± 0,03	4	0,83 ± 0,17	4	2,050	3,707
4	636 ± 4	2,05 ± 0,10	3	1,93 ± 0,13	4	1,186	4,032
5	643 ± 21	1,85 ± 0,09	3	2,00 ± 0,10	4	1,686	4,032
6	615 ± 7	2,80 ± 0,14	3	3,05 ± 0,13	4	2,099	4,032
7	609 ± 11	3,06 ± 0,06	4	3,02 ± 0,22	5	0,311	3,499
8	561 ± 19	6,74 ± 0,23	3	6,53 ± 0,26	4	0,965	4,032
9	569 ± 12	5,84 ± 0,12	3	6,15 ± 0,26	4	1,615	4,032
10	556 ± 18	7,40 ± 0,24	3	7,23 ± 0,23	4	0,821	4,032
11	750 ± 11	0,39 ± 0,02	3	0,43 ± 0,03	4	1,628	4,032
12	591 ± 19	4,03 ± 0,13	4	4,25 ± 0,13	4	2,057	3,707
13	579 ± 6	4,94 ± 0,15	4	5,18 ± 0,16	4	1,855	3,707
14	577 ± 11	5,09 ± 0,10	4	5,25 ± 0,16	4	1,474	3,707
15	567 ± 7	6,05 ± 0,12	4	6,20 ± 0,19	4	1,011	3,707
16	852 ± 18	0,06 ± 0,02	3	0,29 ± 0,10	4	3,239	4,032
17	821 ± 11	0,11 ± 0,02	3	0,25 ± 0,06	4	3,199	4,032
18	551 ± 8	8,15 ± 0,16	3	8,00 ± 0,24	4	0,780	4,032
19	874 ± 6	0,03 ± 0,02	3	0,13 ± 0,05	4	2,519	4,032
20	956 ± 11	0,02 ± 0,02	3	0,04 ± 0,02	4	1,245	4,032
21	938 ± 8	0,02 ± 0,02	4	0,10 ± 0,02	4	4,593	3,707
22	561 ± 15	6,71 ± 0,20	4	7,13 ± 0,21	4	2,448	3,707
23	670 ± 19	1,26 ± 0,06	4	1,43 ± 0,07	4	2,887	3,707
24	560 ± 13	6,87 ± 0,16	4	7,34 ± 0,22	5	3,184	3,499
25	588 ± 21	4,23 ± 0,15	4	4,48 ± 0,13	4	2,106	3,707
26	593 ± 17	3,95 ± 0,11	4	4,23 ± 0,13	4	2,816	3,707
27	590 ± 24	4,13 ± 0,17	4	3,88 ± 0,13	4	2,033	3,707
28	665 ± 20	1,35 ± 0,07	4	1,32 ± 0,07	4	0,607	3,707
29	719 ± 10	0,62 ± 0,03	3	0,69 ± 0,04	4	2,159	4,032
30	717 ± 20	0,64 ± 0,03	4	0,71 ± 0,04	4	2,473	3,707
31	913 ± 8	0,02 ± 0,02	3	0,03 ± 0,02	4	0,415	4,032
32	600 ± 15	3,52 ± 0,11	4	3,25 ± 0,10	4	3,262	3,707
33	641 ± 8	1,91 ± 0,02	4	2,10 ± 0,11	5	3,179	3,499

RC_{co} = Concentração de monóxido de carbono em % v / v, calculado a partir da equação 5.9. BC_{co} = concentração de CO medida em % por infravermelho com o instrumento Bosch ETT.008.14. NRC_{co} e NBC_{co} = número de determinações em Rs e em C_{co}, respectivamente. Limite de confiança: $\alpha = 0,01$. Graus de liberdade: $\nu = NRs + NC_{co} - 2$.

Os dados experimentais também podem ser representados como função do logaritmo decimal da concentração de CO versus a reflectância (Curva de Ringbom),^{153,154} ou versus a atenuação da reflectância, definida como $Rs_{at} = 1000 - Rs$, conforme apresentado na figura 5.11 e na equação 5.11.

$$Rs_{at} = 297,6 + 176,3 \text{ Log}_{10} (BC_{CO}) \quad (5.11)$$

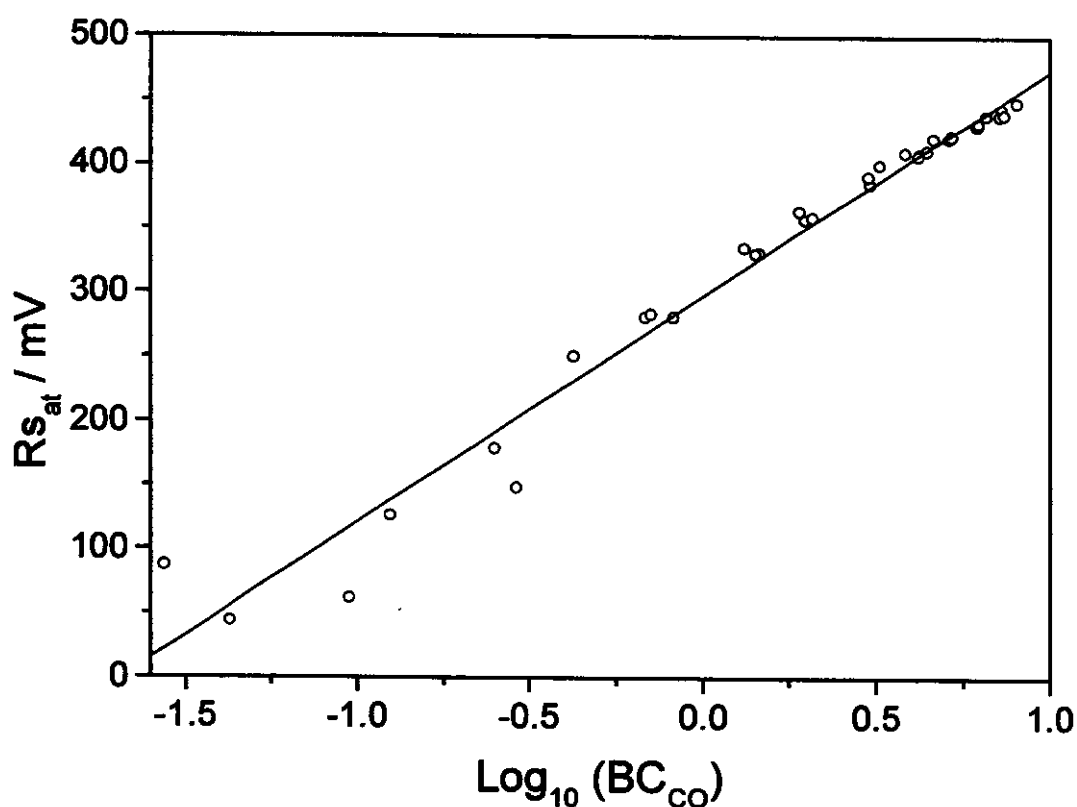


Figura 5.11: Relação linear entre a atenuação da reflectância medida com o sensor e o logaritmo decimal da concentração de CO (% v / v) medida com o instrumento Bosch por infra-vermelho (o) Valores médios dos dados experimentais referentes às emissões de 33 veículos do ciclo Otto. (—) Regressão linear. ($Rs_{at} = 297,6 + 176,3 \text{ Log}_{10} (BC_{CO})$; CC = 0,98559)

6- CONCLUSÕES

6.1- Sistema de Detecção do Sensor

- O sistema de detecção do sensor opera com ótimas correlação ($CC = 0,99986$ em relação ao reflectômetro Perkin Elmer Lambda 9) e precisão ($RSD = 0,2 \%$ em relação às medidas simuladas em laboratório).
- O fotodiodo SD-200-12-22-041 (Silicon Detector Corporation) apresenta a melhor performance geral, para este tipo de medida, quando comparado com os outros fotodiodos, fototransistores e fotocondutores testados (páginas 41 e 48).
- Dentre os vários circuitos eletrônicos testados, o circuito divisor de tensão é o que apresenta melhor resposta quando adaptado aos fotoresistores. No caso dos fotodiodos e fototransistores, o melhor circuito é baseado no amplificador operacional CA-3140 (Harris) (página 43).
- A flexibilidade do cabo de fibras ópticas de borosilicato (Reichenbach Fibras ópticas do Brasil – 6,0 mm de diâmetro) facilita a realização das medidas, uma vez que permite boa mobilidade entre o sistema de detecção e a cela de reflectância.

6.2- Sistema para Amostragem de Fuligem

- Considerando o sistema de amostragem proposto, medidas em fluxo parcial de fuligem são mais eficientes que medidas em fluxo total. O tubo de borracha usado para a amostragem pode ser adaptado em qualquer escapamento, independente de sua posição ou de seu diâmetro
- A fita adesiva utilizada no sistema de amostragem retém a fuligem emitida em quantidade proporcional à sua concentração nos gases de exaustão.
- Depois da determinação, o rolo de fita serve como um registro da situação do veículo analisado, uma vez que a fuligem fica retida no adesivo da fita de forma reprodutiva.
- Em relação aos veículos testados, a velocidade ideal de movimento da fita é de $1,7 \text{ cm s}^{-1}$. Para o caso de veículos com altos índices de emissão este mesmo sistema de amostragem pode ser utilizado sem correr o risco de uma saturação da fita adesiva, uma vez que a velocidade de movimento da fita pode ser ajustada. Neste caso, uma nova calibração é necessária, onde esta velocidade deve ser maior para que uma menor quantidade de fuligem fique retida na fita adesiva.

6.3- Medidas de Fuligem

- As medidas são realizadas de forma rápida e simples. Considerando o método da “aceleração livre”,^{94A, 95} entre a instalação e a execução das medidas, o tempo gasto total é inferior a 2 minutos.
- O limite máximo, ainda em vigor no Brasil, é números Ringelmann 2. Considerando a figura 4.10, este valor corresponde a $R_s = 600 \text{ mV}$ ou a uma concentração de fuligem da ordem de 300 mg m^{-3} . A concentração de fuligem que corresponde a 965 mV é 20 mg m^{-3} . Desta forma, o método permite a determinação de fuligem com uma concentração 15 vezes menor que o limite máximo permitido.
- Não foi observada nenhuma relação direta entre a emissão de fuligem com o ano ou marca dos veículos testados. As emissões estão relacionadas com a regulação dos motores e, principalmente, das bombas de injeção de combustível.
- O sistema desenvolvido pode substituir o sistema baseado no cartão Ringelmann. Este cartão fornece medidas subjetivas que dependem da visão do observador, de sua posição em relação ao veículo examinado, do diâmetro dos canos de escapamentos, além de variáveis ambientais tais como da claridade do dia e da velocidade do vento, ao passo que o sensor está isento destes fatores.

6.4 - Sistema para Amostragem de Monóxido de Carbono.

- O reagente utilizado nas determinações, $\text{H}_8\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$, muda sua coloração de forma proporcional a concentração de CO, considerando um mesmo tempo fixo de contacto entre ambos.
- O sistema de amostragem desenvolvido permite que cada determinação da concentração de CO, presente nos gases de exaustão de veículos do ciclo Otto, seja realizada em um curto intervalo de tempo (60 segundos). Considerando medidas que visam a fiscalização, este é um fator importante, uma vez que um maior número de medidas podem ser realizadas.

6.5- Medidas de Monóxido de Carbono

- Em relação aos veículos testados, o tempo de 60 segundos e a concentração do reagente indicador igual a $2,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ permite a realização de medidas de CO entre 0,050 % e 15 %, considerando o regime de “marcha lenta”.^{118,119} O valor 0,050 % é 10 vezes menor que o limite máximo legal em vigor no Brasil, sendo assim, o método pode ser aplicado com vistas à fiscalização de emissão deste poluente com uma boa margem de segurança.

- Variando a concentração do reagente indicador, o tempo de exposição deste ao CO ou o volume da amostra de CO, é possível otimizar o método para a obtenção de medidas de CO abaixo de 0,05%. A possibilidade de determinações abaixo de 0,05 % v / v (confirmada nos testes preliminares) é muito importante, uma vez que, em geral, há uma tendência de redução dos níveis legais de emissão para todos os poluentes.
- Em relação aos veículos testados, de um modo geral, os veículos que operam com carburadores são os maiores emissores de CO, principalmente aqueles que se encontram com os motores desregulados. Os veículos mais novos, dotados de sistemas de injeção de combustível, normalmente emitem CO abaixo do limite de emissão legal adotado no Brasil (0,5 % v / v).

7-PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

O presente trabalho demonstrou ser possível determinar a concentração de fuligem proveniente de veículos a diesel utilizando um sensor portátil com fibras ópticas. Os mesmos componentes optoeletrônicos foram utilizados com sucesso para a confecção de um sensor para medidas de monóxido de carbono. Sistemas similares ao que foi utilizado podem ser aplicados para a determinação de outros poluentes, tais como óxidos de nitrogênio e de enxofre.

A exemplo do reagente $\text{H}_4\text{Si}[\text{Mo}_2\text{O}_7]_6$, utilizado com sucesso neste trabalho para a determinação de CO, o reagente de Saltzman^{147,148} pode ser empregado de forma similar para a determinação de NO_2 . O poluente SO_2 também pode ser determinado por este mesmo processo utilizando-se a *p*-rosanilina, que é um reagente muito apropriado para sua determinação colorimétrica.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

Os limites de emissão adotados no Brasil não levam em consideração se os veículos estão trafegando em vias urbanas ou em rodovias. Este limites também não consideram outras variáveis importantes, tais como: volume do motor, diâmetro do cano de escapamento e altitude. Um trabalho sistemático envolvendo estes parâmetros poderia fornecer subsídios para uma nova legislação bem mais específica, contendo, por exemplo, limites de emissão diferentes para cada caso.

8- REFERÊNCIAS

As referências 3; 5; 14; 28; 51; 53; 54; 94; 96; 110; 113; 114 e 120 foram doadas pelo autor desta tese para a Biblioteca do Instituto de Química – UNICAMP.

- 1) Informação obtida junto ao *Departamento de Tecnologia de Emissões de Fontes Móveis, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB*, em Novembro de 1998.
- 2) K. Levsen, *"The analysis of diesel particulate"*, *Frezenius' Zheitschrift fur Analytische Chemie*, **331** (5), 467-478, 1988.
- 3) Code of Federal Regulation - CFR, *"Uniform Air Quality Index and Daily Reposting"*, *Federal Register*, **Title 40, Part 58**, Appendix G, 1997.
- 4) Office of Air Quality Planning and Standards-OAQPS, US-EPA, *"Measuring Air Quality - The Pollutant Standards Index"* (<http://www.epa.gov/airprogran/oar/oaqps/psi.html>)
- 5) Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, <http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res> , (A)- *"Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos automotores" - PROCONVE*, *Diário Oficial da União - DOU*, Seção I, 17/06/1986; (B)- *DOU*, Seção I, 22/08/1990; (C)- <http://www.mma.gov.br/port/CONANA/re/resol95/res1895.html>
- 6) Norma NB00225 (NBR05478), *"Métodos de medição do grau de enegrecimento do gás de escapamento emitido por motor Diesel - Correlação de unidades e curva - limite"*, *Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT*, 1995. / Nota: A edição de 1985 apresenta um erro no item 7.3. A equação correta é: $c = -0,014 + 0,185 k - 0,005 k^2$, onde $0,08 \leq k \leq 5,25$.

- 7) Norma NBR-07026 (MB-01615), *"Gás de escapamento emitido por motor Diesel - Medição do teor de fuligem com amostrador por elemento filtrante"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1990.
- 8) G. M. Branco, A. Szwarc, H. Carvalho, W. Costa, *"Controle da Poluição Veicular no Brasil"*, **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologia / Departamento de Tecnologia de Emissões de Fontes Móveis**, 23 p., Março de 1992.
- 9) E. M. Murgel, A. Szwarc, D. E. Schmidt, O. M. Alvares Jr, *"Determinação das Emissões de Monóxido de Carbono por veículos Leves em Marcha Lenta"*, **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, Diretoria de pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologia / Departamento de Tecnologia de Emissões de Fontes Móveis**, 13 p., 1989.
- 10) Norma MB-03295 (NBR-11480). *"Motor Diesel - Análise dos gases de escapamento"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1990.
- 11) Norma MB-01528 (NBR-06601), *"Veículos automotores leves - Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono no gás de escapamento,"* **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1995.
- 12) W. X. Peng, K. W. D. Ledinggham, R. P. Singhal, T. McCanny, *"Urban air pollution: Detection of carbon monoxide gas"*, **Analyst** **123** (5), 1035-1039, 1998.
- 13) H. G. Riveros, J. Tejeda, L. Ortiz, A. J. Sanchez, H. R. Rosas, *"Hydrocarbons and Carbon Monoxide in the Atmosphere of Mexico City"*, **Journal of the Air & Waste Management Association**, **45** (12), 981-988, 1995.

- 14) *"Review of National Ambient Air Quality objectives for Carbon Monoxide - Desirable and Acceptable levels"*, **Federal-Provincial Advisory Committee on Air Quality**, 39p., April, 1987.
- 15) D. Mathieu, M. MathieuNolf, F. Wattel, *"Carbon Monoxide Poisonings: Present aspects"*, **Bulletin del Academie National de Medecine**, 180 (5), 965-973, 1996.
- 16) P. Haab, *"The efect of Carbon monoxide on respiratotion"*, **Experientia**, 46 (11-12), 1202-1206, 1990.
- 17) M. Senozan, J. a. Devora, *"Carbon monoxide poisoning: Some surprising aspects oh the equilibrium between hemoglobin, carbon monoxide end oxygen"*, **Journal Chemical Education**, 73 (8), 767-770, 1996.
- 18) N. Kales, *"Carbon monoxide intoxication"*, **American Family Physician**, 46 (6), 1100-1104, 1993.
- 19) F. Wateel, D. Matthieu, M. MathieuNolf, R. Niviere, N. LefebvreLebleau, *"Carbon monoxide poisoning"*, **Presse Medicale**, 25 (31), 1425-1429, 1996.
- 20) R. Harkov, *"Semi-volatile organic compounds in the atmosphere: a review."* **Journal Environmental Science Health, Part A**, 21 (5), 409-433, 1986.
- 21) C. Chan, H. Ozkaynak, J. D. Spengler, L.Sheldon, *Driver exposure to volatile organic vompounds, CO, ozone and NO₂ under different driving conditons,"* **Environmental Science & Technology**, 25 (9), 964-972, 1991.
- 22) P. Economopoulos, *"Management of space heating emission for affective abatement of urban smoke and SO₂ pollution"*, **Atmospheric Environment**, 31 (9), 1327-1337, 1997.
- 23) P. Bricker, K. C. Rice, *"Acid Rain"*, **Annual Review Earth Planetary Science**, 21, 151-174, 1993.

- 24) I. P. Shi, R. M. Harrison, "*Rapid NO₂ formation in diluted petrol-fuelled engine exhaust*", **Atmospheric Environment**, **31** (23), 3857-3866, 1997.
- 25) J. S. Bowewr, G. F. J. Broughton, J. R. Stedman, M. L. Williams, "*A winter NO₂ smog episode in the UK*", **Atmospheric Environment**, **28** (3), 461-475, 1994.
- 26) A. Oosterlee, M. Drijver, E. Lebret, B. Brunekreef, "*Chronic respiratory symptoms in childrens and adults living alone streets with the traffic density*", **Occupational and Environmental Medicine**, **53**, 241-247, 1996
- 27) G. Pershagen, E. Rylender, S. Norberg, M. Eriksson, S. L. Nordvall, "*Air Pollution involving nitrogen oxide exposure and wheeasing bronchitis in children*", **Intenational Journal of Epidemiology**, **24** (6), 1147-1153, 1995.
- 28) Departament Of Health, Advisory Group on the Medical Aspects of Air Pollution Episodes, "*Oxides of Nitrogen*", **Here Majesty's Stationary Office - HMSO**, London-UK, 1993.
- 29) E. Grosjean, D. Grosjean, "*Formation of ozone in urban air by photochemical oxidation of hydrocarbons: captive air experiments in Porto Alegre, RS*", **Journal Brazilian Chemical Society**, **9** (2), 131-143, 1998.
- 30) J. Williansom, **Fundamentals of air pollution**, Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Philppines Copyright, 455 p., 1973.
- 31) T. Stafelbach, A Neftel, A. Gut, "*Photochemical oxidation formation over southern Switzerland. 1. Results from summer 1994*", **Journal of Geophysical Research - Atmospheres**, **102** (D19), 23345-23362, 1997.
- 32) L. Sanchez, J. Sanz, "*Application of discriminant analysis to interpret the behavior of photochemical smog in an urban area*", **Atmospheric Environment**, **28** (6), 1147-1157, 1994.

- 33) G. Ruizsuarez, T. Castro, B. Mar, M. E. Ruizsantoio, X. Cruz, *"Do we need an ad hoc chemical mechanism for Mexico city photochemical smog"*, **Atmospheric Environment, Part A - General topics**, 27 (3), 405-425, 1993.
- 34) S. Sillman, D.Y. He, C. Cardelino, R. E. Imhoff, *"The use of photochemical indicators to evaluate ozone-NOx-hydrocarbon sensitivity: Case studies from Atlanta, New York and Los Angels"*, **Journal of the Air & Waste Management Association**, 47 (10), 1030-1040, 1997.
- 35) N. Nakano, A. Yamamoto, K. Nagashima, *"Continuous monitoring of ozone in air by reflectometry"*, **Analyst**, 121(12), 1939-1942, 1996.
- 36) D. Oliver, J. R. Adans, E. H. Daughtrey Jr., W. A. McClenny, M. J. Young, M. A. Pardee, *"Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air"*, **Atmospheric Environment**, 30 (15), 2751-2757, 1996.
- 37) T. Korenaga, *"Indoor air pollution and its monitoring"*, **Bunseki**, (4), 315-317, 1997.
- 38) P. G. Georgopoulos, Purushothaman, R. Chiou, *"Comparative evaluation of methods for estimating potential human exposure to ozone: Photochemical modeling and ambient monitoring"*, **Journal Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, 7 (2), 191-215, 1997.
- 39) S. Cha, F. Black, F. King, *"Continuous measurement of diesel particulate emission"*, **Journal of the Air Pollution Control Association**, 38 (3), 252-257, 1988.
- 40) Y. C. Chan, R. W. Simpsons, G. H. Mctainsh, P. D. Vowles, D. D. Cohen, G. M. Bailey, *"Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ in Brisbane, Australia"*, **Atmospheric Environment** 31 (22), 3773-3785, 1997.

- 41) Norma MB02172 (NBR-09547), *"Material particulado em suspensão no ar ambiente - Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1997.
- 42) M. Harrison, A. R. Deacon, R. J. Marcus, *"Sources and process affecting concentration of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (UK)"*, **Atmospheric Environment**, **31** (24), 4103-4117, 1997.
- 43) C. Roorda-Knappe, N. A. H. Janssen, J. J. Hartog, P. H. N. Van Vliet, H. Harssema, B. Brunekreef, *"Air Pollution from traffic city districts near major motorways"*, **Atmospheric Environment**, **32** (11), 1921-1930, 1998.
- 44) R. Vincent, S. G. Bjamason, I. Y. R. Adanson, P. Kumarathasan, J. Guenette, M. Potvin, P. Goegan, L. Bouthillier, *"Acute pulmonary toxicity urban particulate matter and ozone"*, **American Journal of Pathology**, **151** (6), 1563-1579, 1997.
- 45) F. D'innocenzio, P. di Filippo, L. Lepore, A. Marconi, *"PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in urban air and size fraction distribution of toxic metals"*, **Annali di Chimica**, **88** (3-4), 281-289, 1998.
- 46) S. Monaraca, R. Crebelli, D. Feretti, A. Zanardini, S. Fuseli, L. Filini, S. Resola, P. G. Bonardeli, G. Nardi, *"Mutagens and carcinogens in size-classified air particulates of a Northern Italian town"*, **The Science of the Total Environment**, **205** (2-3), 137-144, 1997.
- 47) Norma NBR-13412, *"Material particulado em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1995.

- 48) G. A. Bishop, D. H. Stedman, *"Measuring the emissions of passing Cars"*, **Account Chemical Research**, 29, 489-495, 1996.
- 49) W. M. Pidgeon, N. Dobie, *"The IM240 Transient I/M Dynamometer Driving Schedule and The Composite I/M Test Procedure."* **Environmental Protection Agency - EPA, EPA-AA-TSS-91-1**, january1991.
- 50) Environmental Protection Agency-EPA, *"High-Tech Inspection and Maintenance Tests (Procedures and Equipment) - High Tech Tests for High-Tech Vehicles"*. **EPA 400-F-92-001**, January 1993. (<http://www.epa.gov>)
- 51) Environmental Protection Agency-EPA, 40 CFR Part 86, *"Federal Test Procedure - Final Regulations for Revisions to the Federal Test procedure for Emissions from Motor Vehicles"*, **Federal Register**, 61(205), 54851-54906, October 22, 1996.
- 52) J. Laurikko, *"Ambient temperature effect on automobile exhaust emissions: FTP and ECE test cycle responses"*, **The Science and the Total Environment**, 169 (1-3), 195-204 (1995)
- 53) European Community Emission-ECE, Regulation No. 49, European Economic Community-EEC, EEC Directive 88/77, **EEC Official Journal**, L36, 09 February, 1988; L295, 25 October, 1991; L40, 17 February, 1996.
- 54) Norma ISO-8178, *"Reciprocating internal combustion engines – Exhaust emission measurement"*; **Part 1: "Test-bed measurement of gaseous and particulate exhaust emissions"**, 1996; **Part 2: "Measurement of gaseous and particulate exhaust emissions"**, 1996; **Part 3: "Definitions and methods of measurement of exhaust gas smoke under steady-state conditions"**, 1994; **Part 4: "Test cycles for different engine application"**, 1996; **Part 5: "Test fuels"**, 1997; **Part 6: "Test report"**, 1997. **International Organization for Standardization - ISO.**

- 55) Y. Zhang, D. H. Stedman, G. A. Bishop, P. Guenther, S. P. Beaton, J. E. Peterson, *"On Road Hydrocarbon Remote Sensing in Denver Area"*, **Environmental Science Technology**, **27** (9), 1885-1891, 1993.
- 56) Y. Zhang, D. H. Stedman, G. A. Bishop, P. Guenther, S. P. Beaton, *"On-Road Evaluation of Inspection/Maintenance Effectiveness"*, **Environmental Science & Technology**, **30** (5), 1445-1450, 1996.
- 57) G. A. Bishop, J. R. Starkey, A. Ihlenfeld, W. J. Williams, D. H. Stedman, *"IR Long-Path Photometry: A Remote Sensing Tool for Automobile Emissions"*, **Analytical Chemistry**, **61** (10), 671A-677A, 1989.
- 58) D. H. Stedman, *"Automobile carbon monoxide emission"*, **Environmental Science & Technology**, **23** (2) , 147-149 (1989).
- 59) G. A. Bishop, D. H. Stedman, L. Ashbaugh, *"Motor Vehicle Emission Variability"*, **Journal of the Air & Waste Management Association**, **46** (7), 667-675, 1996.
- 60) R. D. Stephens, M. T. Giles, P. J. Groblicki, R. A. Gorse, K. J. McAlinden, D. B. Hoffman, R. James, S. Smith, *"Real World Emissions Variability as Measured by Remote Sensors"*, **Society of Automotive Engineers-SAE**, SAE Paper 940582, **SAE Transactions**, **103**, 300-307, 1994. .
- 61) M. L. Brubacker, W. B. Millington, C. C. J. French, R. C. Shmidt, R. Kamo, A. W. Carey, *"Smoke and smell reduction are major diesel exhaust problems"*, **Society of Automotive Engineering - SAE**, **SAE Journal**, **75** (9), 34-37, 1967.
- 62) A. E. Dodd, S. C. Wallin, *"The Subjective Assessment of Exhaust Smoke from Diesel-Engined Road Vehicles"*, **The Motor Industry Research Association - MIRA**, Report No. 1971/10, November, 1971.

- 63) Norma MB00916 (NBR06016), "*Gás de escapamento de motor a diesel - Avaliação do teor de fuligem com a escala Ringelmann*". **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1986.
- 64) F. A. A. Matias, W. A. de Oliveira, "*Fibre optic sensor for diesel engine smoke measurement*", **Sensors and Actuators B - Chemical**, **41** (1-3), 159-162, 1997.
- 65) F. A. A. Matias, W. A. de Oliveira "*A Comparision of Detectors Portable Optical Sensors*", **Institute Electrical Eletronics Engineers, IEEE Instrumentation and Measurements**, **45** (1), 326-328, 1996.
- 66) J. Janata, "*Principles of chemical sensors*", **Plenun Press - Plenun Publishing Corporation**, New York-USA, London-UK, 317p. 1990.
- 67) J. E. Freeman, A. G. Childers, A. W. Steele, G. M. Hieftje, "*Fibre-Optic Absortion Cell for Remote Determinatioin of Copper in Industrial Eletroplating Baths*", **Analytica Chimica Acta**, **177**, 121-128, 1985.
- 68) P. Lindberg, A. Hanning, T. Lindberg, J. Roeraade, "*Fiber-optic UV-visible absorbance detector for capillary electrophoresis, utilizing focusing optical elements*", **Journal of Chromatography A**, **809** (1-2), 181-189, 1998.
- 69) S. A. Momim, R. Narayanaswamy, "*Optosensing of Chlorine gas Using a Dry Reagent Strip*", **Analytica Chimica Acta**, **244**, 71-79, 1991.
- 70) J. Burck, M. Mensch, K. Kramer, "*Field experiments with a portable fiber optic sensor system for monitoring hydrocarbons in water*", **Field Analytical Chemistry and Technology**, **2** (4), 205-219, 1998.
- 71) K. M. Leonard, "*Development of a fiber optic chemical sensor for multicontaminant monitoring of environmental systems*", **Sensors and Actuators B - Chemical**, **25** (1-3), 458-461, 1995.

- 72) S. T. Vohra, F. Bucholtz, G. M. Nau, K. J. Ewing, "Remote detection of trichloroethylene in soil by a fiber optic infrared reflectance probe", **Applied Spectroscopy**, **50** (8), 985-990, 1996.
- 73) W. R. Seitz, "Chemical Sensors Based on Fiber Optics", **Analytical Chemistry** **56** (1), 16A-34A, 1984.
- 74) W. R. Seitz, "Chemical Sensors Based on Immobilized indicators and Fiber Optics", **CRC Critical Review in Analytical Chemistry**, **19** (2), 135-173, 1988.
- 75) R. A. Lieberman, "Recent Progress in Intrinsic Fiber Optic Chemical Sensing II", **Sensors and Actuators B - Chemical**, **11** (1-3), 43-55, 1993.
- 76) J. O. W. Norris, "Current Status and Prospects for the use of Optical Fibres in Chemical Analysis- A Review", **Analyst**, **114**, 1359-1372, 1989.
- 77) W. F. Giozza, E. Conforti, H. Waldman, "Fibras Ópticas - Tecnologia e Projeto de Sistemas", Makron Books do Brasil, McGraw-Hill, São Paulo, Brasil, 1991.
- 78) C. Pasaquini, I. M. Raimundo Jr, "Um Fotômetro Simples para Injeção em Fluxo", **Química Nova**, **7** (3), 24-28, 1984.
- 79) C. Bordier, P. Ryter, "Hand-Held photometer for Quantitative Dot-Immunobinding Assays", **Analytical Biochemistry**, **152** (1), 113-118, 1986.
- 80) J. A. Chaves, J. A. Ortega, M.A. Perez, M. J. Garcia, "Low-cost and minimal-conditioning interface for a PbSe Photoconductor array", **Institute Electrical Eletronics Engineering-IEEE, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, **46** (4), 817-821, 1997.

- 81) D. Betteridge, E. L. Dagless, B. Fields, N. F. Graves, "*A Highly Sensitive Flow-Trough Phototransducer for Usegmented Continuous-Flow Analysis*", **Analyst**, **103**, 897-908, 1978.
- 82) H. E. Posche, O. S. Wolfbeis, J. Pusterhofer, "*Optical and Fibre-Optic Sensors for Vapours of Polar Sovents*", **Talanta**, **35** (2), 89-94, 1988.
- 83) A. J. Makynen, J. T. Costamovaara, T. E. Rahkonen, "*CMOS photodetectors for industrial position sensing*", **Institute Electrical Eletronics Engineers, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, **43** (3), 489-492, 1994.
- 84) A. J. Guthrie, R. Narayanaswamy, N. A. Welti, "*Solid-State Instrumentation for use with Optical-Fiber Chemical Sensor*", **Talanta**, **35** (2), 157-159, 1988.
- 85) Z. J. Zhang, Z. Shakhsher, W. R. Seitz, "*Animated Polystyrene membranes for a Fibre Optic pH Sensor based on Reflectance Changes*", **Mikrochim. Acta**, **121** (1-4), 41-50, 1995.
- 86) Y. Shimazaki, F. Fujioka, M. Iwatsuki, "*A portable colorimeter using light emitting diodes and photodiodes with fast-Fourier-transformed*", **Field Analytical Chemistry and Technology**, **2** (3), 173-178, 1998.
- 87) M. Tischler, "*Optoeletronics fiber Optics and Lasers - A Text Book Manual*", 2th. ed., McGraw Hill Ed., Lakke Forest, IL, USA, 300p., 1992.
- 88) B. Culshaw, "*Photodetectors and Photodetection*", **Sensors and Actuators**, **10** (3-4), 263-285, 1986
- 89) A. Kumar, D. N. Bose, "*Compound semicinductor photodetectors: a review*", **Institute Eletronics Telecommunications Engineers, IETE Journal of Research**, **43** (2-3), 257-265, 1997.

- 90) P. N. J. Dennis, *"Photodectors - An Introduction to Current Technology"*, Plenum Press - Plenum Publishing Corporation, New York-USA and London-UK, 176 p., 1987.
- 91) W. A. de Oliveira, *"Uncertainty in the Sensitivity of Thermistor Ebullioscopes"*, **Review Science Instrumentation**, **48** (10), 1278-1280, 1977.
- 92) D. H. Stedman, G. A. Bishop, P. Aldrete, R. S. Slott, *"On-Road Evaluation of an Automobile Emission Test Program"*, **Environmental Science & Technology**, **31** (3), 927-931, 1997.
- 93) D. M. Roessler, F. R. Fraxvog, *"Opacity of Black smoke: calculated variation with particle size and refractive index"*, **Applied Optics**, **18** (9), 1399-1403, 1979.
- 94) Economic Commission for Europe-ECE, *"Exhaust Gases Determination" ECE Regulation No. 24*, 47-157, Edition 06/10/1986, 1986. (A)- *"Test under free acceleration"*, **Annex-5**, 92 - 92.1. (B)- *"Characteristics of Opacimeters"*, **Annex-8**, 92.12 - 92.17.
- 95) Norma MB01454 (NBR06065), *"Determinação do grau de enegrecimento do gás de escape emitido por veículos equipados com motor Diesel pelo método da aceleração livre"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT**, 1980.
- 96) Norma BSAU-141a, **British Standards Automobil Series - BSAU**, United Kingdom, 1971.
- 97) F. J. Hills, T. O. Wanger, D. K. Lawrence, *"CRC Correlation of Diesel Smokemeter Measurements"*, **Society of Automotive Engineers-SAE**, SAE Paper 690493, 1969.
- 98) H. Stoll, H. Bauer, *"Exhaust Smoke Determination on Diesel Engines"*, **Motortechnische Zeitschrift**, **18** (5), 127-131, 1957.

- 99) R. C. Yu, S. M. Shahed, *"Effects of injection timing and exhaust gas recirculation on diesel engine"*, **Society of Automotive Engineers-SAE**, SAE Paper 811234, **SAE Transactions**, **90**, 3873-3883, 1981.
- 100) A. W. Carey Jr, F. J. Hills, T. O. Wagner, D. K. Lawrence, J. Spiers, *"Diesel Smokemeter Correlations Established in Steady State"*, **Society of Automotive Engineers-SAE**, **SAE Journal**, **77** (7), 59-62, 1969.
- 101) N. Tokura, K. Terasaka, S. Yasuhara, *"Process Through which Soot Intermixes into Lubricating Oil of a Diesel Engine"*, **Society of Automotive Engineers-SAE**, SAE Paper 820082, 1982.
- 102) A. E. Dodd, Z. Holubecki, *"THE MEASUREMENT OF DIESEL EXHAUST SMOKE"*, **The Motor Industry Research Association - MIRA**, Report No. 1965/10, 28 p., 1965.
- 103) F. Pinolini, J. Spiers, *"Diesel Smoke - A comparison of test methods and smokemeters on engine test bed and vehicle (Report of Diesel Smoke Subcommittee of the Coordinating European Council - CEC)"*, **Society of Automotive Engineers - SAE**, SAE Paper 690491, 1969.
- 104) Y. Matsui, T. Kamimoto, S. Matsuoka, *"Formation and Oxidation Processes of Soot particulates in a D. I. Diesel Engine - An Experimental Study via the Two color method"*, **Society of Automotive Engineers - SAE**, SAE Paper 820464, **SAE Transactions**, **91**, 1923-1925, 1982.
- 105) T. Kurabayashi, T. Nakazawa, T. Karazawa, *"On Measurement of Smoke Density by the Paper Filtering Smoke Meter"*, **Journal of Society of Automotive Engineers of Japan**, **24** (4), 341-343, 1970.
- 106) A. C. Alkildas, *"Relationships Between Smoke Measurements and Particulate Measurements"*, **Society of Automotive Engineers - SAE**, SAE Paper 840412, **SP-578**, 85-93, 1984.

- 107) F. P. Malschaert, "*Diesel exhaust smoke density measurement*", **Mechanical Power**, **58**, 201-205, 1962.
- 108) W. T. Lyn, "*Correlation of methods of diesel smoke measurement*", **Mechanical Power**, **59**, 52-53, 1963.
- 109) P. Kubelka, "*New Contributions to the Optics Intensely Light-Scattering Materials. Part I*", **Journal of the Optical Society America**, **38** (5), 448-457, 1948.
- 110) The Australian Design Rule - ADR, "*Diesel Engine Exhaust Emissions*", **ADR 30/00**, Appendix 4, 8 p., December, 1986.
- 111) Norma MB01616 (NBR 07027), "*Gás de escapamento emitido por motores diesel - Determinação do teor de fuligem em regime constante*", **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1981.
- 112) Norma NBR12897, "*Emprego do opacímetro para medição do teor de fuligem de motor a Diesel - Método da absorção da luz*" **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1993.
- 113) M. Ringelman, "*Méthode D'Estimation des Fumées - Produites par les Foyers Industriels*", **La Revue Technique**, **19**, 268-271, 1898.
- 114) Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, "*Cartão - índice de fumaça tipo Ringelmann reduzido*"
- 115) L. S. Marks, "*Inadequacy of the Ringelmann Chart*", **Mechanical Engineering**, **59**, 681-685, 1937.
- 116) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, "*Fundamentals of Analytical Chemistry*", **Saunders College Publishers**, 7th Edition, Philadelphia, 870 p., 1996.

- 117) W. B. Seasholtz, L. E. Pence, O. A. Moe Jr., *"Determination of Carbon Monoxide in Automobile Exhaust by FTIR Spectroscopy"*, **Journal Chemical Education**, 65 (9), 820-823, 1988.
- 118) Norma MB03163 (NBR10972 *"Veículos rodoviários automotivos leves - Medição da concentração de monóxido de carbono no gás de escapamento em regime de marcha lenta - Ensaio de laboratório"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1989.
- 119) Norma MB03344 (NBR 12013), *"Veículos rodoviários automotivo leves - Medição da concentração de monóxido de carbono no gás de escapamento em regime de marcha lenta - Ensaio de campo"*, **Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT**, 1990.
- 120) Society of Automotive Engineering - SAE, SAE-Handbook, Warrendale-USA, *"Measurement of carbon dioxide, carbon monoxide and oxides of nitrogen in diesel exhaust"*, **25-Emissions, Engines, Fuels, Lubrigficants and Noise, SAE J177, 3, 25.01-25.11, 1996.**
- 121) Society of Automotive Engineering - SAE, SAE-Handbook, Warrendale-USA, *"Instrumentation and techniques for exhaust gas emissions measurement"*, **25-Emissions, Engines, Fuels, Lubrigficants and Noise, SAE J254, 3, 25.84-25.97, 1996.**
- 122) H. Cadle, R. D. Stephens, *"Remote Sensing of Vehicle Exhaust Emissions"*, **Environmental Science & Technology**, 28 (6), 258A-264A, 1994.
- 123) S. D. Stephens, *"Remote Sensing Data and a Potential Model of Vehicle Exhaust Emissions"*, **Journal of the Air & Waste Management Association**, 44, (11), 1284-1292, 1994.
- 124) D. Schurmann, J. Staab, *"On the road measurements of automotive emissions"*, **The Science of the Total Environment**, 93, 147-157, 1990.

- 125) R. D. Stephens, M. Giles, K. McAlinden, R. A. Gorse, *"An analysis of Michigan and California CO remote sensing measurements"*, **Journal of the Air & Waste Management Association**, **47** (5), 601-607, 1997.
- 126) A. Sjodin , On-road emission performance of late-model two-cars as measured by remote sensing, **Journal of the Air & Waste Management Association**, **44** (4), 397-404, 1994.
- 127) M. Muncaster, R. S. Hamilton, D. M. Revitt, *"Remote sensing of carbon monoxide vehicle emissions"*, **The Science and the Total Environment**, **189-190**, 149-153, 1996.
- 128) L. Sadler, N. Jenkins, W. Legassick, R. S. Sokhi, *"Remote sensing of vehicle emissions on British urban roads"*, **The Science and the Total Environment**, **189-190**, 155-160, 1996.
- 129) W. A. de Oliveira, P. R. Saliba, *"Optosensing of carbon monoxide through paper impregnated with palladium(II) chloride"*, **Journal of Brazilian Chemical Society**, **5** (1), 39-42, 1994.
- 130) C. L. Walters, *"Determination of carbon monoxide with palladium chloride"*, **Microchemical Journal**, **27**, 116-123, 1982.
- 131) J. C. Lambert, P. A. Hamlin, *"A new colorimetric method for Carbon monoxide"*, **Analytical Letters**, **4** (11), 745-750, 1971.
- 132) G. Glover, *"Improved Sensitivity of the Iodine Pentoxide Method for Estimation of Carbon Monoxide"*, **Mikrochimica Acta**, **1**, 5-10, 1955.
- 133) H. E. Toma, E. Giesbrecht, J. L. Malin, *"Quantitative spectrophotometric determination of small amounts of dissolved carbon monoxide, cyanide and sulfoxides in aqueous solution"*, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, **48** (1), 41-46, 1976.

- 134) A. Corsini, A. Chan, H. Mehdi, "*Spectrophotometric determination of carbon monoxide with ruthenium(II) octaethylporphyrin*", **Talanta**, **31** (1), 33-38, 1984.
- 135) T. Pal, A. Ganguly, D. S. Maity, "*Silver-gelatin method for the determination of trace amounts of carbon monoxide in air*", **Bulletin of the Chemical Society Japan**, **60**, 3001-3004, 1987.
- 136) D. R. Bell, K. D. Reiszner, P. W. West, "*A permeation method of average concentrations of carbon monoxide in the atmosphere*", **Analytica Chimica Acta**, **77**, 245-254, 1975.
- 137) D. A. Levaggi, M. Feldstein, "*The colorimetric determination of low concentrations of carbon monoxide*", **American Industrial Hygiene Association Journal**, **25**, 64-66, 1964.
- 138) M. Shepherd, "*Rapid determination of small amounts of carbon monoxide*", **Analytical Chemistry**, **19** (2), 77-81, 1947.
- 139) M. Shepherd, S. Shuhmann, M. V. Kilday, "*Determination of carbon monoxide in air pollution studies*", **Analytical Chemistry**, **27** (3), 380-383, 1955.
- 140) H. I. Feinstein, "*Detection of carbon monoxide in tobacco smoke using molybdosilicate*", **Journal Chemical society**, **58** (8), 633, 1981.
- 141) P. W. McConnaughey, Elmer S. McKee, I. Pritts, "*Passive colorimetric dosimeter tubes for ammonia, carbon monoxide, hydrogen sulfide, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*", **American Industrial Hygiene Association Journal**, **46** (7), 357-362, 1985.
- 142) R. H. Hill, D. A. Fraser, "*Passive dosimetry using detector tubes*", **American Industrial Hygiene Association Journal**, **41**, 721-729, 1980.
- 143) V. E. Rose, J. L. Perkins, "*Passive dosimetry - state of art review*", **American Industrial Hygiene Association Journal**, **43**, 605-621, 1982.

- 144) Informação obtida junto ao laboratório de adesivos da **3M do Brasil Ltda**, Rodovia Anhanguera km 110, Sumaré-SP, em Outubro de 1997.
- 145) B. H. Weigl, O. S. Wolfbeis, "*Capillary Optical Sensors*", **Analytical Chemistry**, **66** (20), 3323-3327, 1994.
- 146) J. Stockham, H. Betz, "*Study of Visible Exhaust Smoke from Aircraft jet Engines*", **Society of Automotive Engineering - SAE**, SAE Paper 710428, **SAE Transactions**, **80**, 1545-1561, 1971.
- 147) B. E. Saltzman, "*Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere*", **Analytical chemistry** **26** (12), 1949-1955, 1954.
- 148) E. Yamada, D. Yoshida, L. C. Hu, T. Yamada, "*A simple measurement method of atmospheric NO₂*", **Bunseki Kagaku** **45** (12), 1083-1088, 1996.
- 149) P. W. West, G. C. Gaeke, "*Fixation of SO₂ as Disulfitomercurate (II) and Colorimetric Estimation*", **Analytical Chemistry** **28** (12), 1816-1819, 1956.
- 150) R. V. Nauman, P. W. West, F. Tron, "*A Espectrophotometric Study of the Schiff Reaction as Applied to the Quantitative Determination of Sulfur Dioxide*", **Analytical Chemistry** **32** (10), 1307-1311, 1960.
- 151) K. Irgun, "*Pararosaniline Colorimetric Determination of Sulfur Dioxide Stabilized with Ethanediol*", **Analytical Chemistry** **57** (7), 1335-1338, 1985.
- 152) K. Eckschlager, "*Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis*", Van Nostrand Reinhold Company LTD, London S. W. 1, UK, 155 p., 1972.
- 153) A. Ringbom, "*Über die Genauigkeit Colorimetrischen Analysenmethoden*", **Frezenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, **115**, 332-343, 1939.
- 154) G. H. Ayres; "*Evaluation of Accuracy in Photometric Analysis*", **Analytical Chemistry**, **21** (6), 652-657, 1949.

9 - APÊNDICE

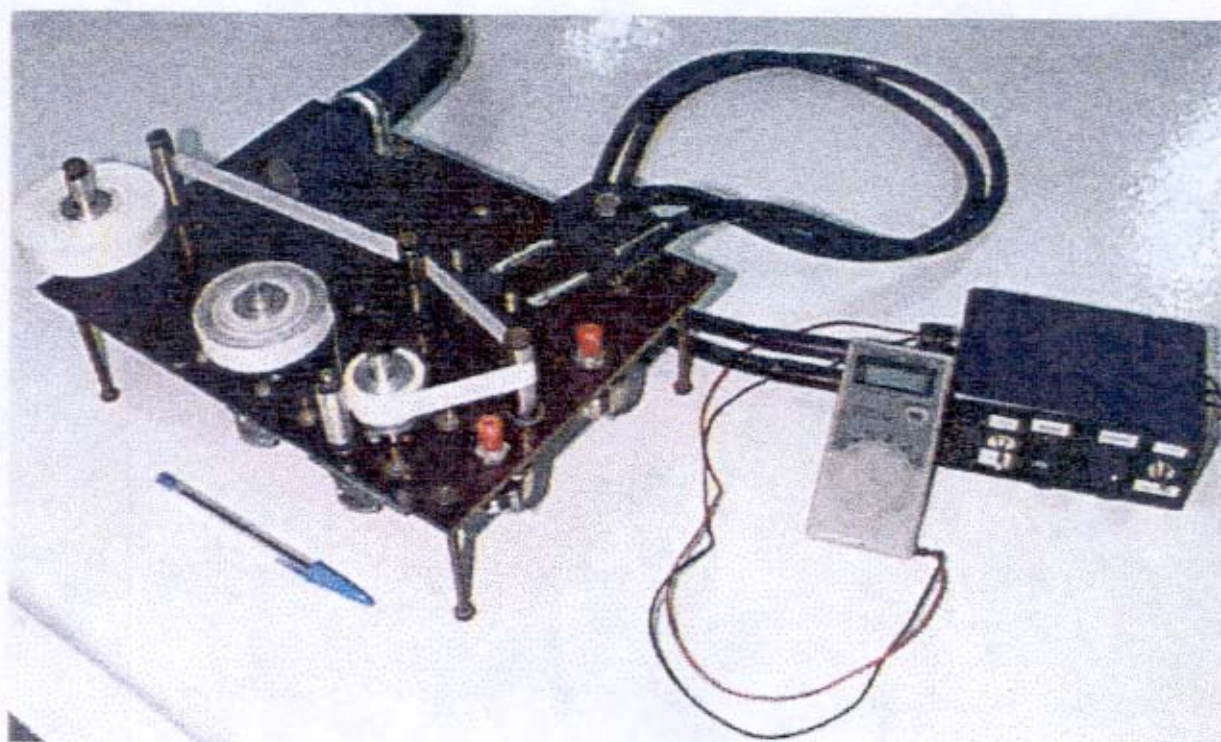


Figura 9.1: Instrumento desenvolvido para amostragem e determinação quantitativa de fuligem emitida por veículos automotores do ciclo diesel. Formado por um sensor (pequena caixa preta) acoplado a um chassi para amostragem da fuligem através de um par de fibras ópticas. O chassi de amostragem é composto por uma base de fenelit, um rolo de fita adesiva, um par de potenciômetros para ajuste da velocidade dos dois motores (um para movimentar a fita adesiva e outro para enrolar a fita já utilizada), uma celda para medidas de reflectância, polias e um tubo de borracha para coleta de um fluxo parcial da fuligem desde o escapamento do veículo até a superfície adesiva da fita. (Comparar com a figura 3.4 da página 64).

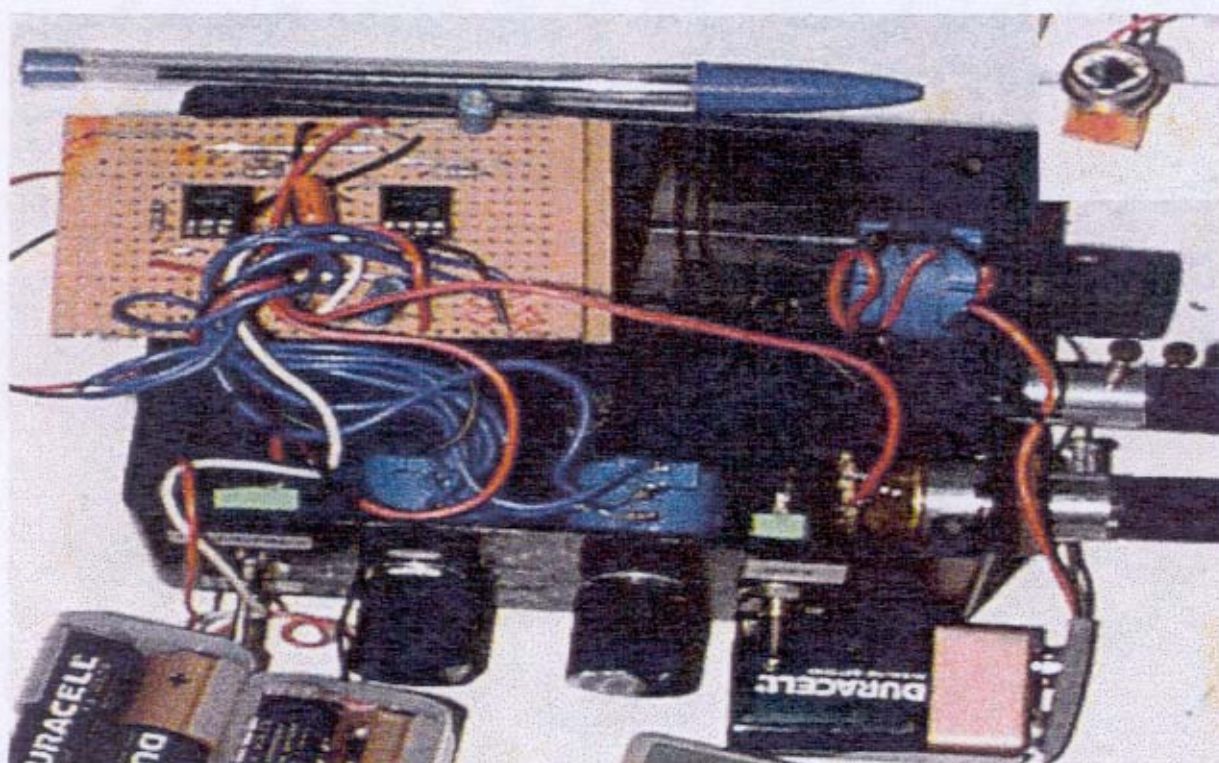


Figura 9.2: Parte interna do sensor desenvolvido. Em destaque estão o circuito eletrônico com seus 2 amplificadores operacionais, os 3 potenciômetros (de cor azul – sendo um para controle da potência luminosa do LED, um para ajuste do “zero” e outro para ajuste do “ganho” do circuito), o fotodiodo (lado superior direito) e as pilhas de alimentação.

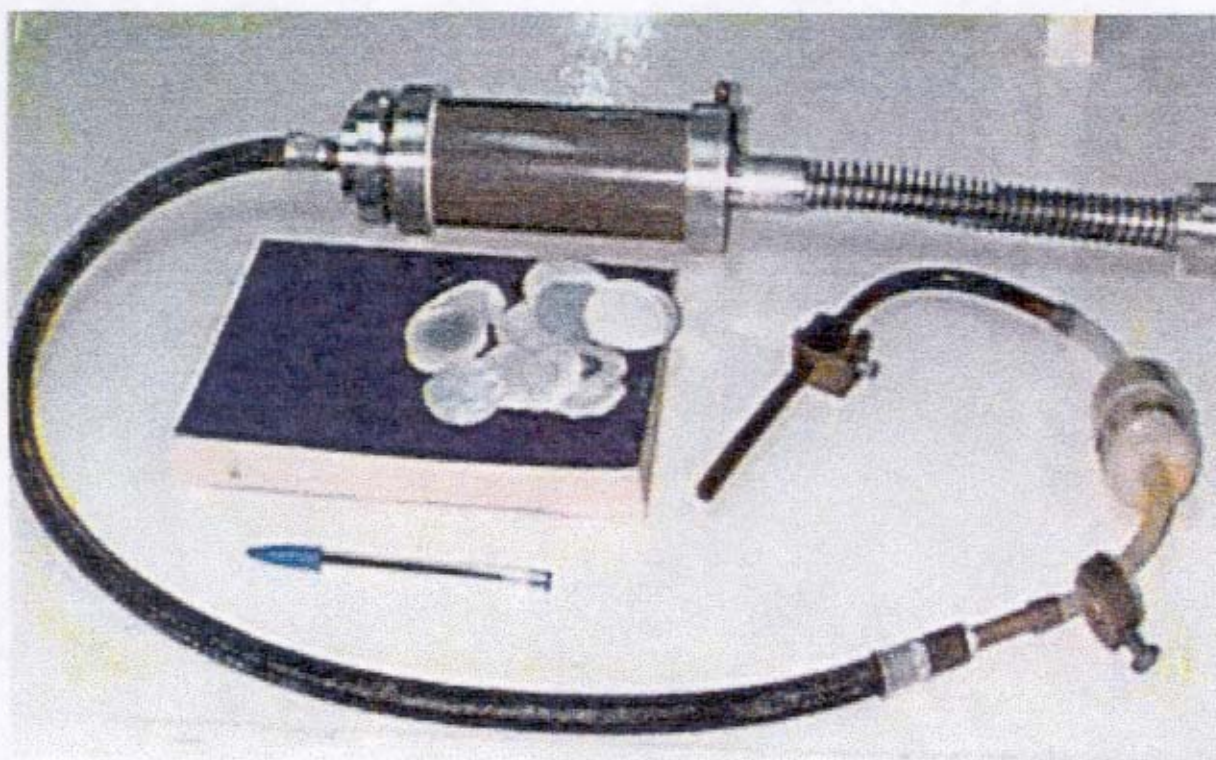


Figura 9.3: Sistema para amostragem dos gases de exaustão emitidos por veículos automotores do ciclo Otto com vistas à determinação quantitativa de monóxido de carbono. Composto por uma bomba de sucção, um tubo de borracha, uma válvula reguladora do fluxo dos gases coletados, filtro para retenção de partículas sólidas e fixador para acoplar a sonda no interior do escapamento dos veículos. (Comparar com a figura 5.6 da página 121).

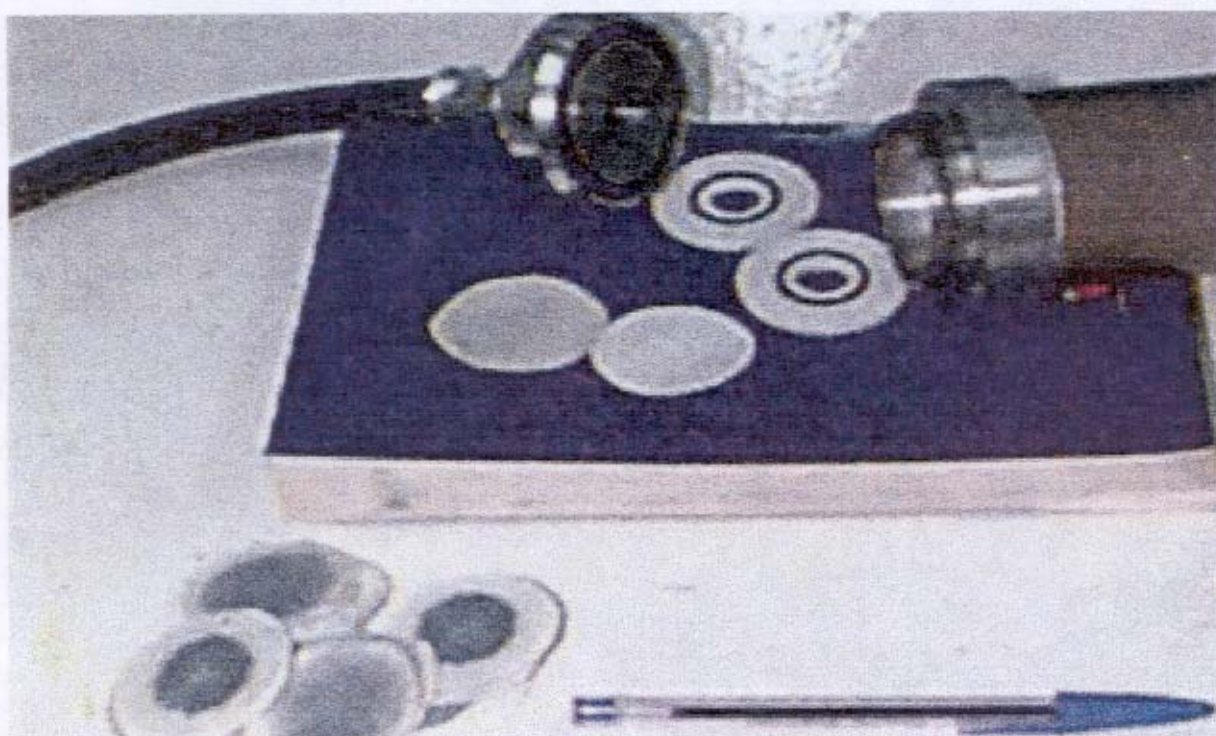


Figura 9.4: Compartimento da bomba de sucção onde ocorre a reação entre o monóxido de carbono e o reagente indicador MoX. Na parte superior estão em destaque 2 discos de TEFLON[®] para vedação, 2 discos de papel de filtro impregnados com uma solução do reagente. Na parte inferior estão em destaque alguns discos de papel de filtro já utilizados. (Comparar com a figura 5.7 da página 122).