CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

ISIS GABRIELLA DA SILVA BATISTA

DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PORTÁTIL PARA CAPTURA DE EMISSÕES DE ESCAPAMENTOS DE VEÍCULOS DO CICLO DIESEL

BELO HORIZONTE
2022

ISIS GABRIELLA DA SILVA BATISTA

DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PORTÁTIL PARA CAPTURA DE EMISSÕES DE ESCAPAMENTOS DE VEÍCULOS DO CICLO DIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Prof. Dra. Patrícia Sueli de Rezende.

Coorientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza.

BELO HORIZONTE

2022

Batista, Isis Gabriella da Silva.
B333d Desenvolvimento de amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel / Isis Gabriella da Silva Batista. – 2022.
96 f. : il.
Orientadora: Patrícia Sueli de Rezende.
Coorientador: Patterson Patrício de Souza.

Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Automóveis - Dispositivos de controle de poluição. 2. Gás de escape do motor diesel. 3. Prototipagem rápida. 4. Emissões de veículos. 5. Dióxido de carbono. I. Resende, Patrícia Sueli de. II. Souza, Patterson Patrício de. III. Título.

CDD: 629.25

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga - CRB6-3261

ISIS GABRIELLA DA SILVA BATISTA

DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PORTÁTIL PARA CAPTURA DE EMISSÕES DE ESCAPAMENTOS DE VEÍCULOS DO CICLO DIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 30 de agosto de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Profª. Drª. Patrícia Sueli de Rezende (Orientadora)

Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza (Coorientador)

Profª. Drª. Adriana Akemi Okuma

Prof. Dr. Arnaldo Freitas de Oliveira Júnior

Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos.”

Eleanor Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por estar comigo na realização deste grande sonho, o Mestrado.

Agradeço a minha mãe, ao meu irmão e ao meu namorado por todo o apoio para que eu pudesse seguir com os meus estudos.

Em especial, gostaria de agradecer a Professora Patrícia e ao Professor Patterson pela confiança, paciência e disponibilidade em me orientarem e principalmente pela busca dos melhores resultados dentre a minha pesquisa.

Agradeço a todos os colegas do INTECHLAB por me ajudarem em todos os momentos.

Agradeço também aos profissionais do Setor de Transportes do CEFET-MG pela colaboração nos testes de amostragem veicular.

No mais, gratidão por esta jornada que me fez crescer profissionalmente e pessoalmente.

RESUMO

Nos últimos anos, foi reconhecido que as emissões veiculares têm desempenhado papel fundamental nas mudanças climáticas, na poluição do ar e nas causas de doenças humanas ligadas às emissões de poluentes como: óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de carbono (CO_2), compostos orgânicos voláteis (COV), monóxido de carbono (CO), e carbono negro (BC). Essas emissões são oriundas principalmente dos veículos pesados, movidos a óleo diesel. Devido ao rápido crescimento da frota veicular no mundo e à forte dependência do modal rodoviário para transporte de cargas e passageiros, as emissões de gases em países em desenvolvimento vêm crescendo fortemente, o que está afetando negativamente muitas populações. O controle e fiscalização de emissões nesse segmento é ineficaz, visto que não há mão de obra suficiente nem o emprego de métodos analíticos capazes de identificar e quantificar todos os poluentes emitidos via escapamento veicular durante a avaliação das condições veiculares. Diante disto, este trabalho propôs o desenvolvimento de um amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel, tanto para amostragem da fração gasosa quanto da fração particulada, no intuito de permitir a identificação e quantificação dos compostos presentes em ambas as fases. Como analito modelo para o desenvolvimento e otimização das condições de amostragem, foi selecionado o gás dióxido de carbono, por ser um gás de efeito estufa e estar em alta concentração nessa emissão. A partir de pesquisa na literatura e diferentes normas de avaliação veicular, modelos para o amostrador foram desenhados até chegar a um modelo a ser prototipado segundo os preceitos da prototipagem ágil. Foram realizados testes de aplicação real com o transporte em ônibus para otimização do procedimento de aplicação. O amostrador portátil é um produto sustentável, de baixo custo, que não produz ruído, de fácil manuseio e que não necessita de energia elétrica ou de manutenções, nem calibrações para a sua operação. Foi desenvolvido um método de determinação de CO_2 por cromatografia gasosa com detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (GC/BID). Foi realizada uma varredura de compostos por meio da cromatografia gasosa bidimensional com detector com ionização de chama (GCxGC/FID) para indicar outros poluentes que podem ser estudados em sequência a este estudo, trazendo uma versatilidade à aplicação desse produto sustentável.

Palavras-chave: Amostrador veicular portátil. Prototipagem. Emissões atmosféricas. Dióxido de carbono.

ABSTRACT

In recent years, it has been recognized that vehicular emissions have perfomed a fundamental role in climate change, air pollution and the causes of human diseases linked to the emissions of pollutants such as: nitrogen oxides (NO_x), carbon dioxide (CO_2), volatile organic compounds (VOC), carbon monoxide (CO), and black carbon (BC). These emissions come mainly from heavy vehicles, powered by diesel oil. Due to the rapid growth of the vehicle fleet in the world and the strong dependence on the road modal for the transport of cargo and passengers, gas emissions in developing countries have been growing strongly, which is negatively affecting many populations. The control and inspection of emissions in this segment is ineffective, since there is not enough manpower or the use of analytical methods capable of identifying and quantifying all pollutants emitted via vehicle exhaust during the evaluation of vehicle conditions. In view of this, this work proposed the development of a portable sampler to capture exhaust emissions from diesel cycle vehicles, both for sampling the gaseous fraction and the particulate fraction, in order to allow the identification and quantification of the compounds present in both phases. As a model analyte for the development and optimization of sampling conditions, carbon dioxide gas was selected, as it is a greenhouse gas and is in high concentration in this emission. From research in the literature and different vehicle evaluation standards, models for the sampler were designed until reaching a model to be prototyped according to the precepts of agile prototyping. Real application tests were carried out with bus transport to optimize the application procedure. The portable sampler is a sustainable product, with low noise, easy cost or that does not require electrical energy for maintenance, calibrations for its operation. A method for CO_2 determination by gas chromatography with a dielectric barrier discharge ionization detector (GC/BID) was developed. A scan of compounds was performed by means of two-dimensional gas chromatography with flame ionization detector (GCxGC/FID) to indicate other pollutants that can be studied in sequence to this study, bringing versatility to the application of this sustainable product.

Keywords: Portable vehicular sampler. Prototyping. Atmospheric emissions. Carbon dioxide.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Associação Nacional do Petróleo

BC – Carbono negro

BID – Detector por ionização de descarga de barreira dielétrica

BTEX – Benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos

CAS – *Chemical Abstrats Service*

CO – Monóxido de carbono

CO_2 – Dióxido de carbono

CH_4 – Metano

C_2H_6 – Etano

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CFT – *Capillary Flow Technology*

CHO – Aldeídos

CLD – Detector por quimiluminescência

CNT – Conselho Nacional do Transporte

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CPC – Contador de partículas de condensação

DC – Carregador de difusão

DESPOLUIR – Programa Ambiental do Transporte

DOC – Catalisador de oxidação de diesel

DPF – Filtro de partículas diesel

ECD – Detector por captura de elétrons

EPI – Equipamento de proteção individual

eV – Elétron-volt

FID – Detector por ionização de chama

FISPQ – Ficha de informações de segurança de produtos químicos

FMC – Fumaça

FPD – Detector fotométrico de chama

FRX – Fluorescência de raios-x

GC – Cromatógrafo gasoso

GCxGC – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

GEE – Gases de efeito estufa

HPA – Hidrocarboneto policíclico aromático

HC – Hidrocarbonetos

HCl – Ácido clorídrico

H_2 – Hidrogênio

H_2O – Água

He – Hélio

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

INTECHLAB – Laboratório de Tecnologias Integradas

IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

IT-FEx – Dispositivo "*in tube*" de extração em fluxo

KCl – Cloreto de potássio

K_2CO_3 – Carbonato de potássio

LC – Cromatografia líquida

LIBS – Plasma induzido por laser

MP – Material particulado

MS – Espectrômetro de massas

MVP – Mínimo produto viável

MTPP – Mestrado em Tecnologias de Produtos e Processos

N – Nitrogênio

N_2 – Nitrogênio

NDIR – Detector por infravermelho não dispersivo

NDUV – Ultravioleta não dispersivo

N_2O – Óxido nitroso

NO_2 – Dióxido de nitrogênio

NO_X – Óxido de nitrogênio

NPD – Detector de nitrogênio-fósforo

O – Oxigênio

O_2 – Oxigênio

ODS – Objetivo de Desenvolvimento Sustentável

O_3 – Ozônio

P – Chumbo

Pb – Chumbo

PDMS – Polidimetilsiloxisano

PEMS – Sistemas Portáteis de Medição de Emissões

PF – Padrão de qualidade do ar final

PI – Padrões de qualidade do ar intermediários

PID – Detector por fotoionização

POC – Catalisador de oxidação parcial

PROCONVE – Programa de Controle de Emissões Veiculares

PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar

S – Enxofre

SCR – Redução catalítica seletiva

SEEG – Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa

SEST-SENAT – Serviço Nacional de Aprendizagem do Transporte

SPME – Microextração em fase sólida

SO_x – Óxidos de enxofre

SO_2 – Dióxido de enxofre

TCD – Detector por condutividade térmica

TD – Dessorção térmica

ToF – Analisador de massas

TKU – Toneladas quilômetros úteis

UI – Ultrainerte

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modais de transporte da logística brasileira 19
Figura 2 - Consumo de combustíveis nos transportes (1970 – 2020) 22
Figura 3 - Nível de CO_2 adicionado a atmosfera, causando as mudanças climáticas 26
Figura 4 - Escala de Ringelmann 32
Figura 5 - Sistema de funcionamento de um cromatógrafo 41
Figura 6 - IT-FEx utilizado na amostragem 43
Figura 7 - Processo de amostragem veicular 46
Figura 8 - Utilização de filtros junto ao amostrador 47
Figura 9 - Condições de armazenamento para transporte da amostra 47
Figura 10 - Sistema montado para reação de formação de CO_2 48
Figura 11 – Cromatógrafo Gasoso com detector de ionização por descarga de barreira dielétrica (GC/BID) Shimadzu Nexis™ GC-2030 utilizado neste trabalho 50
Figura 12 – Desenho técnico da caixa de acrílico para realização do teste de proporções 52
Figura 13 – Cromatógrafo Gasoso Bidimensional com detector de ionização por chama (GCxGC/FID) Agilent GC-8890 utilizado neste trabalho 53
Figura 14 - Amostrador pinça mola 57
Figura 15 – Amostrador pinça 58
Figura 16 - Amostrador funil vazado 59
Figura 17 - Amostrador funil 60
Figura 18 - Primeira versão do amostrador sem o filtro (a) e com o filtro (b) 61
Figura 19 - Filtro de fibra de vidro estourado pelo fluxo de escape (a) e o IT-FEx exaurido pela amostragem em questão (b) 62
Figura 20 - Amostrador com a grade protetora aberta 63
Figura 21 - Protótipo do amostrador detalhe a grade para o filtro 64
Figura 22 - Novo amostrador confeccionado 65
Figura 23 - Desenho técnico do amostrador veicular portátil 67
Figura 24 - Cromatograma do CO_2 proveniente da reação 72
Figura 25 - Cromatograma do SO_2 proveniente da reação 73
Figura 26 - Cromatograma do NO_2 proveniente da reação 73
Figura 27 - Cromatograma prévio da amostragem veicular 74

Figura 28 - Caixa de acrílico utilizado no trabalho.....75
Figura 29 – 1º cromatograma das proporções de ar e CO_2 76
Figura 30 - Cromatograma do teste de efeito memória.....77
Figura 31 - Branco do solvente 78
Figura 32 - Branco do IT-FEx.....79
Figura 33 - Varredura de compostos utilizando GCxGC/FID.....80
Figura 34 - Varredura de compostos utilizando GCxGC/FID em 3D 81
Figura 35 - Processo de amostragem veicular por meio do amostrador veicular portátil 83
Figura A1 - Análise termogravimétrica do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS.....95
Figura A2 - Espectro infravermelho do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS.....96
Figura A3 - Microscopia do revestimento interno da extremidade (A) e do meio (B) do *liner*.....
.....96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frota brasileira de caminhões 20
Tabela 2 - Limites de emissão de poluentes de acordo com as fases do PROCONVE 28
Tabela 3 - Padrões de qualidade do ar segundo a Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018 30
Tabela 4 - Triplicata de amostragem em função do tempo e área de CO_2 da emissão veicular 70
Tabela 5 - Testes estatísticos F e T 71
Tabela 6 - Temperaturas aferidas no escapamento diante da amostragem veicular 71

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1 - Panorama da utilização de amostradores de poluentes para o escapamento veicular 35
Quadro 2 - Características do protótipo do amostrador 66
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens do amostrador veicular portátil.....69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 18
3 RERERENCIAL TÉORICO 19
3.1 O panorama do setor de transporte rodoviário de cargas no Brasil 19
3.2 O consumo de óleo diesel 21
3.3 A emissão de poluentes pelo setor de transporte 23
3.4 A criação do PROCONVE para regularização das emissões dos veículos à diesel 27
3.5 Padrões de qualidade do ar 29
3.6 O controle das emissões dos veículos à diesel 31
3.7 Método alternativo de análise das emissões veiculares 34
3.7.1 Prototipagem de um amostrador portátil 37
3.7.2 Utilização da técnica da cromatografia gasosa para análise de poluentes 39
3.7.3 O aparato de captura de analitos: IT-FEx 43
4 MATERIAIS E MÉTODOS 45
4.1 Prototipagem do amostrador portátil veicular 45
4.2 Processo de amostragem do escape de diesel 45
4.3 Desenvolvimento do método de análise de CO_2 48
4.4 Aplicação da proporção de ar e CO_2 52
4.5 Análise de compostos utilizando o GCxGC/FID 53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 56
5.1 Confecção do amostrador portátil veicular 56
5.2 Amostragem veicular 70
5.3 Testes preliminares para determinação do método cromatográfico 72
5.4 Resolução de ar e CO_2 pelo novo método cromatográfico com a coluna de gases 74
5.5 Análise da varredura de compostos utilizando o GCxGC/FID 78
6 CONCLUSÃO 84
7 PERSPECTIVAS FUTURAS 86
REFERÊNCIAS 87
ANEXOS 95

1 INTRODUÇÃO

O setor de transportes é responsável por quase um quarto das emissões de gases de efeito estufa (GEEs) no mundo. O Conselho Nacional do Transporte (CNT, 2021) atribui o dado ao fato da economia mundial ser altamente dependente do modal rodoviário para prover o transporte de recursos, já que as rodovias foram instaladas há vários anos e suas manutenções apresentam menor custo em comparação aos outros modais, além de que possuir um caminhão mostra-se um investimento mais econômico do que os outros tipos de transporte.

O transporte rodoviário de cargas brasileiro é baseado no uso de veículos movidos por motores a diesel. Pelo processo de combustão, os veículos emitem dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), monóxido de carbono (CO), fuligem, óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e diversos compostos orgânicos voláteis (COVs) (STEINER, 2016).

Ainda, existem fatores que impactam nas emissões veiculares, como a dirigibilidade, condições da malha viária, tipo de combustível utilizado e o estado do óleo lubrificante, no entanto, eles não são considerados nesse processo, que podem levar a variações nos tipos e concentrações dos poluentes emitidos pela combustão incompleta do diesel, implicando negativamente na qualidade do ar final que alcança a população (CNT, 2021).

Outros fatores que igualmente influenciam essas emissões são determinados pela dirigibilidade do veículo, idade média do caminhão, condições de manutenção e funcionamento, tipo de combustível abastecido e a situação das vias utilizadas (CNT, 2018).

Nesse cenário, é preciso conhecer melhor o que é emitido pela frota de veículos brasileira, já que os limites de emissões estabelecidos pelo PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) são observados para os veículos automotores em fabricação. Em rotina, a fiscalização não é suficiente para monitorar os níveis de emissão, bem como não há método oficial abrangente qualitativo e quantitativo para essa finalidade (IBAMA, 2021).

Atualmente, a avaliação das emissões veiculares é realizada por meio de dois procedimentos: a utilização da Escala de Ringelmann e o Teste de Opacidade, ou a Avaliação Veicular Ambiental.

A Escala de Ringelmann é uma escala gráfica e colorimétrica, utilizada para identificar a densidade de fumaça, ao comparar a proporção de tons com os padrões estabelecidos pela legislação ambiental. Já o Teste de Opacidade, ou a Avaliação Veicular Ambiental, mede a densidade da fumaça preta por meio da utilização de um opacímetro (equipamento portátil de leitura óptica por meio de uma sonda). (CETESB, 2022)

Nesse sentido, os padrões de qualidade do ar no Brasil são instrumentos de gestão de qualidade do ar, que trazem as concentrações de determinados poluentes atmosféricos de acordo com um tempo de exposição, enquanto o padrão de emissão de poluentes é o limite de emissão atribuído a uma fonte de emissão (BRAGA et al., 2021).

Estes parâmetros não se convergem quanto a emissão do dióxido de carbono e/ou englobam todos os compostos nocivos e tóxicos à saúde ambiental e planetária. Faz-se necessário mais e mais estudos relacionados às emissões atmosféricas, processos de dispersão atmosférica e relação concentração-efeito de poluentes atmosféricos para fomentar a proposição/revisão de limites seguros de exposição e orientar para um controle eficaz das emissões atmosféricas relacionadas ao transporte.

As emissões de CO_2 são autorreguladas, não existe padrão de emissão desse poluente relacionado à qualidade do ar, muito menos um mecanismo versátil que analise diretamente as emissões oriundas do transporte de cargas.

Pensou-se, então, numa alternativa que mensure os poluentes atmosféricos do escape de diesel por meio do desenvolvimento de um amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos movidos pelo aludido combustível. O dispositivo permite a captura de componentes do escape e a determinação das emissões veiculares pela utilização da técnica da cromatografia gasosa.

O amostrador portátil foi construído com base nos princípios da Prototipagem Ágil e da criação de um Mínimo Produto Viável (MVP), permitindo a amostragem do material particulado (fração sólida) e dos gases da emissão veicular (fração gasosa).

Para a captura dos compostos gasosos, idealizou-se o uso do IT-FEx, que é uma peça da câmara de injeção do cromatógrafo gasoso que pode ser funcionalizada para servir como um sistema portátil de amostragem que favorece a captura dos analitos, atuando como um pré-concentrador, o qual é colocado diretamente no injetor do cromatógrafo gasoso, dispensando o uso de solventes (CALDEIRA, 2020).

Apesar de não ser utilizada uma técnica padrão para análise de emissões, a cromatografia é mais indicada por permitir maior resolução e detectabilidade em amostragem gasosa. A depender do detector associado, se apresenta como uma técnica universal, incluindo a possibilidade quantificação de CO_2 de forma objetiva, ágil e precisa, possibilitando ao estudo uma promissora solução para a quantificação do poluente no setor do transporte rodoviário de cargas.

Assim, este trabalho está em consonância ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 9 (ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura), que almeja construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação. O uso do amostrador portátil associado à cromatografia gasosa como técnica analítica instrumental, se apresenta como uma metodologia sustentável e inovadora para análise de poluentes veiculares, além de permitir aumentar o grau de informações quanto a essas emissões (tanto a nível de composição, quanto de concentração), de forma a produzir inventários de emissões mais realistas e fomentar tomada de decisões mais assertivas.

Este trabalho reflete a interdisciplinaridade do Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos (MTPP), ao propor o desenvolvimento de um amostrador portátil de emissões veiculares, bem como de um processo de utilização do mesmo para conhecer a real emissão veicular de CO_2, que permitirá ao setor de transportes a tomada de decisão técnica e sustentada para a compensação das suas emissões, um posicionamento mais confiável para o mercado e um comprometimento para o desenvolvimento sustentável do planeta.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver um amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel. Os objetivos específicos são:

- Otimizar as condições de amostragem veicular do escape de diesel.
- Desenvolver um método analítico para determinação de CO_2 de escape de diesel via cromatografia gasosa com detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (GC/BID).
- Realizar análise de varredura de compostos orgânicos oriundos do escape de diesel utilizando cromatografia gasosa bidimensional (GCxGC/FID).

3 RERERENCIAL TÉORICO

3.1 O panorama do setor de transporte rodoviário de cargas no Brasil

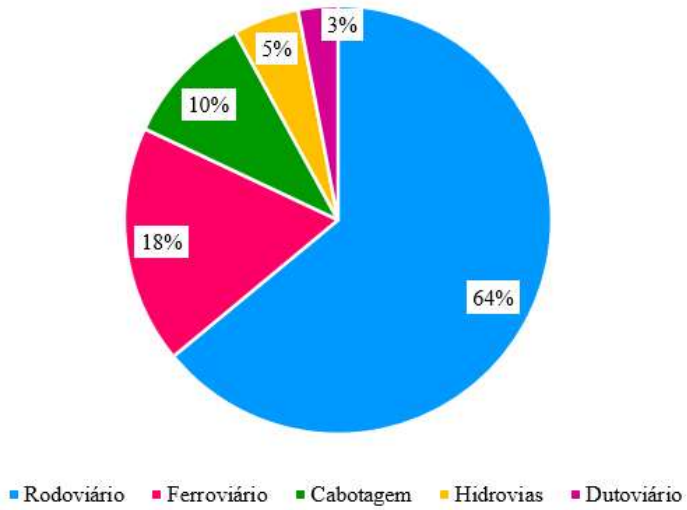
O setor de transporte de cargas abrange uma infinidade de atividades relacionadas favorável à mobilidade dos passageiros e à circulação de mercadorias e como tal, desempenha um papel importante na atividade econômica de uma sociedade (WANG et al., 2011).

O serviço engloba uma série de operações, a começar pela coleta da carga na origem, em sequência a transferência, consolidação e descarga de cargas, classificação, distribuição local e por último, a entrega ao consumidor final (SILVA et al., 2015).

O transporte rodoviário é um serviço elementar na maioria das cadeias de abastecimento e representa o mais flexível modo de transporte para o transporte continental de mercadorias (STERNBERG, 2013).

Em países de dimensões continentais, carentes de outros modais, o transporte rodoviário de cargas é responsável pela maioria dos bens transportados. Assim, de acordo com o que se vê na Figura 1, o modal rodoviário corresponde a 64% da rede brasileira de transportes (CNT, 2018).

Figura 1 - Modais de transporte da logística brasileira



Fonte: CNT, 2018.

O transporte de cargas no Brasil é altamente dependente do modal rodoviário. Esse modo vai de ponta a ponta, isso porque a malha rodoviária no país é extensa, sendo que as rodovias federais totalizam 76,4 mil quilômetros fazendo com que sua capilaridade seja superior aos modais ferroviário e hidroviário (CNT, 2018).

O transporte de cargas é favorável pela agilidade, capilaridade e a rapidez na entrega de mercadorias em viagens curtas e longas, a disponibilidade de carregar e descarregar em qualquer lugar diretamente ao cliente (BALLOU, 2010).

Em 2021, o transporte rodoviário foi responsável por 64% da movimentação de cargas, o que correspondeu a 1.548 bilhões de toneladas quilômetros úteis (TKU). Nesse sentido, é fundamental um planejamento que integre a otimização do uso de veículos pesados para maior dirigibilidade e menor emissão de poluentes. Nesse cenário, o Brasil conta com mais de 18 milhões de caminhões, assim como pode ser visto na Tabela 1 (CNT, 2021).

Tabela 1 - Frota brasileira de caminhões

Ano	Total
2001	5.428.623
2002	5.741.570
2003	6.026.189
2004	6.375.788
2005	6.742.869
2006	7.120.510
2007	7.595.123
2008	8.187.433
2009	8.833.936
2010	9.682.661
2011	10.641.090
2012	11.592.230
2013	12.597.864
2014	13.596.338
2015	14.312.328
2016	14.913.971
2017	15.542.498
2018	16.304.666
2019	16.837.238
2021	18.545.567

Fonte: CNT, 2021.

À luz das capacidades rodoviárias limitadas, estruturas fragmentadas do mercado de transporte e crescente demanda de transporte, as autoridades reconhecem a necessidade de aumentar a eficiência do transporte rodoviário (STERNBERG, 2013).

No entanto, o planejamento do transporte rodoviário de cargas tem foco principalmente na minimização de custos, mas a crescente preocupação com o ambiente levou a concentrar sua atenção nas soluções que incluem aspectos ambientais do transporte (SAWIK, 2017).

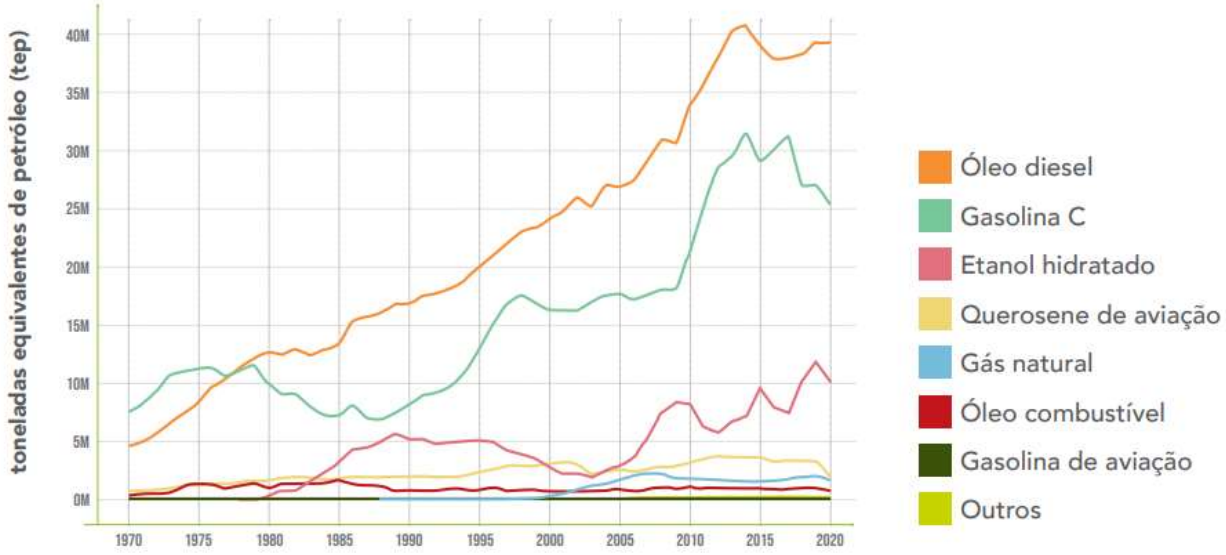
3.2 O consumo de óleo diesel

O óleo diesel ou gasóleo é um combustível fóssil oriundo da destilação do petróleo bruto, constituído por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com cadeia de 10 a 25 átomos de carbono, contendo ainda impurezas de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Comumente é utilizado em veículos de transporte rodoviário de cargas e de passageiros, em algumas embarcações marítimas, locomotivas e na indústria para a geração de energia em diversos segmentos (CETESB, 2020).

Os motores diesel são um grande produtor de energia no transporte devido à sua maior eficiência, economia, confiabilidade e durabilidade. Ao mesmo tempo, devido à combustão incompleta do óleo diesel, tornam-se grandes consumidores de combustíveis fósseis e grandes produtores de gases poluentes atmosféricos e material particulado (MP) (WANG, 2019).

O setor de transportes no Brasil é alto consumidor energético no país, tendo em vista o tamanho da malha viária concentrada no uso de caminhões movidos a diesel. Essa dependência ao combustível pode ser vista na Figura 2 (p. 22).

Figura 2 - Consumo de combustíveis nos transportes (1970 – 2020)



Fonte: SEEG, 2021.

Devido à sua composição química, os poluentes emitidos pelos motores diesel representam um risco significativo para a saúde ambiental. A exaustão do diesel é uma mistura complexa, que consiste em três partes: uma parte sólida, uma condensada (ou líquida) e uma gasosa (STEINER, 2016).

Embora haja um pós-tratamento do escapamento de diesel baseado no uso de catalisadores e filtros, como os DOCs (catalisadores de oxidação de diesel), filtros de partículas diesel (DPFs) e POCs (catalisadores de oxidação parcial), a oxidação do combustível forma vários poluentes, como partículas muito finas, cerca de 10-80 nanômetros, compostos orgânicos na fase gasosa, contendo carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, além de enxofre, zinco, fósforo, cálcio, ferro, silício e o cromo (MCCLELLAN, 1987).

A fração gasosa das emissões veiculares consiste em mais de 99% em volume de gases inorgânicos não tóxicos, como nitrogênio (N_2), água (H_2O) e oxigênio (O_2). Os gases inorgânicos tóxicos, como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxido nítrico (NO), óxidos de enxofre (SO_x) e dióxido de nitrogênio (NO_2), e uma mistura complexa de compostos orgânicos são responsáveis pelo resto. A fração orgânica apresenta os compostos: metanol, etileno, formaldeído, benzeno, naftaleno,

pireno, antraceno e os HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), dentre outros (STEINER, 2016).

No entanto, a emissão de poluentes atmosféricos depende de fatores como a composição química e tamanhos de partículas entre diferentes tipos de motores, condições de operação do motor, formulações de combustível (concentração de enxofre) e as características de lubrificação do veículo (WICHMANN, 2007).

As fontes dos componentes orgânicos de exaustão são vestígios de combustível e óleo lubrificante que resistiram à combustão, mas também compostos que não podem ser encontrados no combustível ou óleo e são recém-formados a partir de precursores parcialmente queimados (STEINER, 2016).

A exposição às emissões veiculares pode causar irritação aguda, sintomas neurofisiológicos, sintomas respiratórios, exacerbação de respostas alergênicas, sintomas semelhantes aos da asma e ao câncer de pulmão (WICHMANN, 2007).

No Brasil, o diesel é utilizado predominantemente nos veículos pesados e apresenta 10% de biodiesel e tem teor de enxofre limitado a 500 mg/kg, no chamado diesel comum (diesel S-500), e de 10 mg/kg no diesel com baixo teor de enxofre (diesel S-10) (CETESB, 2022).

Segundo a Associação Nacional do Petróleo, (ANP, 2021), em 2020 o consumo de óleo diesel no Brasil aumentou 0,3% e alcançou 57,5 milhões de m³, correspondendo a um volume de 51,1% do total do consumo de combustível no ano. Isso mostra a dependência do uso do óleo diesel como combustível essencial para a frota de veículos brasileira.

3.3 A emissão de poluentes pelo setor de transporte

O petróleo por meio do óleo diesel é a fonte de combustível dominante para o transporte, sabendo que o transporte rodoviário representa 81% do total do uso de energia pelo segmento. Esta dependência dos combustíveis fósseis torna o setor de transportes um dos principais contribuintes de gases de efeito estufa e é um dos

poucos setores industriais em que as emissões continuam crescendo (CHAPMAN, 2007).

A combustão de combustíveis à base de petróleo tem impactos adversos ao meio ambiente bem como para a saúde humana. Estima-se mais de 7 milhões de mortes anuais precoces em decorrência da má qualidade do ar ocorram no mundo (LEE e GRENSTONE, 2021).

Nos últimos anos, foi reconhecido que o transporte tem desempenhado papel fundamental nas mudanças climáticas, na poluição do ar e nas causas de doenças humanas ligadas às emissões de poluentes como: óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, monóxido de carbono e carbono negro, do inglês *black carbon* (BC) (ADAM, 2011).

O setor de transportes é um dos maiores contribuintes para as emissões atmosféricas, tanto de gases de efeito estufa quanto de poluentes atmosféricos. Representa 26% do total de emissões de GEE do mundo. As participações de poluentes (CO, COV, NO_x, SO_x, MP_{10}, $MP_{2,5}$) variam de 13,14% a 57,41%, e é o principal emissor de NO_x (FAN et al., 2018).

Essas emissões, geralmente são oriundas dos veículos pesados e ocasionam problemas de saúde. Nos últimos anos, devido ao rápido crescimento da frota veicular no mundo, as emissões de gases em países em desenvolvimento vêm crescendo fortemente, o que está afetando negativamente muitas populações (LIAQUAT et al., 2010).

A preocupação mundial das emissões antropogênicas tem se concentrado principalmente nos GEE em comparação com os poluentes atmosféricos. Os gases de efeito estufa estão sujeitos a acordos e impostos globais, enquanto os poluentes atmosféricos são regidos por legislação e políticas locais. GEE e os poluentes do ar compartilham alguns dos componentes (por exemplo, O_3 e alguns COVs), mas a perspectiva de avaliação é diferente. Poluentes do ar, como monóxido de carbono, contaminantes como o chumbo (Pb), compostos orgânicos, óxido de enxofre e óxido de nitrogênio têm um impacto instantâneo no meio ambiente e na saúde humana. Eles

contribuem para a formação de poluentes secundários como O_3, material particulado e na atmosfera causam a formação de neblina ou *smog* (FAN et al., 2018).

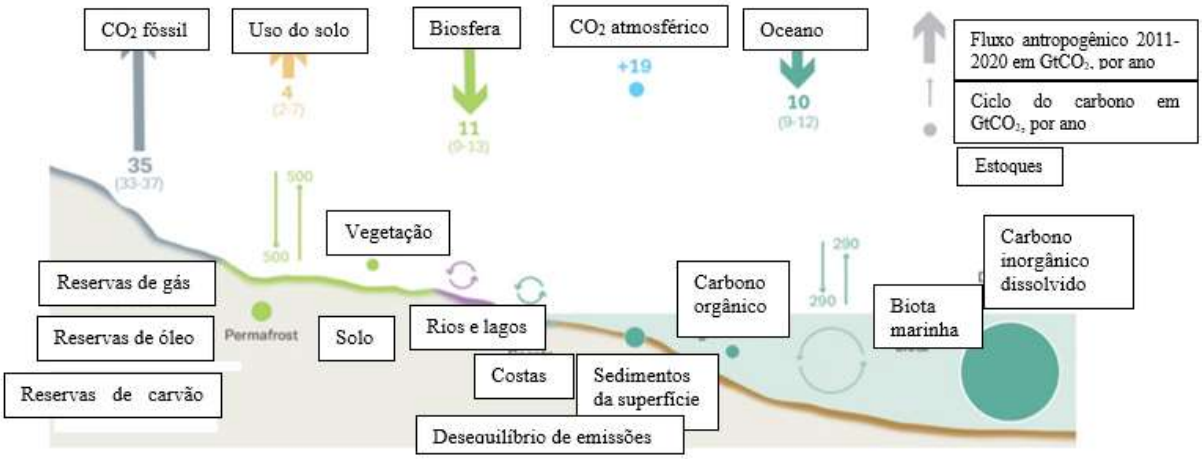
As emissões antropogênicas de gases de efeito de estufa são conhecidas por perturbar o equilíbrio radiativo da atmosfera, resultando em uma mudança nos padrões climáticos. Dados científicos alarmantes de que centenas de milhões de pessoas podem perder a vida se a temperatura média global aumentar em mais de 2°C (IPCC, 2022)

Segundo o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) de 2022, os impactos que podem ser observados pela intensificação do efeito estufa são:

- Aumento da temperatura média na maioria das regiões terrestres e oceânicas.
- Extremos de calor na maioria das regiões habitadas.
- Ocorrência de chuva intensa em diversas regiões.
- Probabilidade de seca e déficits de chuva em outras áreas.
- Elevação média global do nível dos mares.
- Perda sobre a biodiversidade, ecossistemas e suas funções e serviços aos humanos.
- Aumento de temperatura dos oceanos, associados à elevação da acidez e diminuições dos níveis de oxigênio.
- Riscos para a saúde, meios de subsistência, segurança alimentar, abastecimento de água, segurança humana e crescimento econômico.

Nesse cenário, o setor de transportes é um dos maiores emissores de dióxido de carbono, representando cerca de 24% das emissões globais de CO_2 devido à queima de combustíveis, desempenhando um papel importante na mitigação das mudanças climáticas globais, conforme pode ser visto na Figura 3 (p. 26) (SOLAYMANI, 2019).

Figura 3 - Nível de CO_2 adicionado a atmosfera, causando as mudanças climáticas



Fonte: Global Carbon Project, 2021 (adaptado).

A formação do CO_2 se dá pelo escape de gases formados pela combustão incompleta, na qual o carbono presente no diesel é queimado para gerar energia para mover o veículo (SHAPIRO; MORAN, 2013).

Segundo o Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG) de 2021, o transporte rodoviário de cargas no Brasil emitiu 101,2 $MtCO_2$ e em 2016, devido à elevada predominância do modo rodoviário no país, com a presença de caminhões como fontes emissoras de GEEs e ao enorme consumo de óleo diesel.

O desafio do combate às mudanças climáticas pode ser sanado pelo desenvolvimento resiliente ao clima, por meio da governança inclusiva, do investimento intersetorial, com acesso à tecnologia adequada. É necessário implementar a adaptação e mitigação em conjunto, levando em conta a mensuração, redução e compensação dos gases de efeito estufa para o bem-estar humano bem como a saúde do ecossistema e do planeta (IPCC, 2022).

3.4 A criação do PROCONVE para regularização das emissões dos veículos à diesel

A problemática do crescimento da frota e das emissões atmosféricas tem demandado do Brasil uma busca pela melhoria contínua da qualidade dos combustíveis, da tecnologia dos veículos, soluções para a mobilidade urbana, que alcancem os níveis de qualidade do ar compatíveis com a promoção da saúde ambiental (IBAMA, 2021).

Tendo isso, em 6 de maio de 1986, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou o PROCONVE com o objetivo de reduzir os níveis de poluentes emitidos pelos veículos para atender os padrões de qualidade do ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR) (CONAMA, 1986).

Tornou-se primordial a redução dos níveis de emissão dos principais poluentes veiculares, como o monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos (HC), material particulado, aldeídos (CHO), óxidos de enxofre, compostos de chumbo e ainda o dióxido de carbono um dos principais gases de efeito estufa (IBAMA, 2021).

O PROCONVE propôs então, a redução da contaminação atmosférica das fontes móveis, como pelos caminhões e/ou veículos pesados, pela limitação de emissão de alguns poluentes, por meio de iniciativas que unem a engenharia automobilística, melhoria da eficiência energética dos combustíveis e padronização das medições de poluentes (CETESB, 2022).

Os veículos pesados são aqueles com massa total máxima maior que 3.856 kg, ou massa do veículo em ordem de marcha maior que 2.720 kg (veículos pesados de transporte de passageiros e/ou carga) e são os principais emissores de material particulado e óxidos de nitrogênio pelo uso do combustível diesel (CONAMA, 1986).

Os limites de emissão foram estipulados por fase, de acordo também com a adoção de algumas medidas, como a CETESB (2022) aponta:

- Desuso do carburador a partir de 2000, pela adoção da injeção de diesel com controle eletrônico.

- Aplicação da tecnologia de SCR (redução catalítica seletiva, do inglês *Selective Catalyst Reduction*), responsável pela redução do principal poluente dos veículos diesel, o NO_x a partir de 2012.
- Obrigatoriedade do uso do diesel S-10 também a partir de 2012.
- Utilização gradativa de uma mistura de biodiesel (B100) ao óleo diesel, a que partir de março de 2018 a mistura passou a ser de 10%, em volume, conforme a Lei nº 13.263/2016.

Para fins de atendimento às análises das emissões, existe o direcionamento do registro da emissão de CO_2, em g/kWh, no entanto, ainda não há um padrão de emissão deste composto. Geralmente, esse poluente é analisado por um analisador de gases e sua emissão é inserida nos laudos de avaliação veicular ambiental.

A CETESB é o órgão credenciado para atuar como agente técnico e executivo do PROCONVE, tendo em vista os estudos desenvolvidos dentre as questões de qualidade do ar e emissão veicular (CETESB, 2022). Na Tabela 2 são apresentados os limites máximos por tipo de poluente aceitáveis conforme a fase do PROCONVE.

Tabela 2 - Limites de emissão de poluentes de acordo com as fases do PROCONVE

PROCONVE	EURO (Padrão europeu)	CO (g/kwh)	HC (g/kwh)	NO_x (g/kwh)	MP (g/kwh)	Norma (CONAMA)	Vigência	Opacidade m^{-1}
P1	-	14,00	3,50	18,00	-	Res. 18/85	1989 a 1993	-
P2	Euro 0	11,20	2,45	14,40	0,60	Res. 08/93	1994 a 1995	-
P3	Euro 1	4,90	1,23	9,00	0,40 ou 0,70	Res. 08/93	1996 a 1999	-
P4	Euro 2	4,00	1,10	7,00	0,15	Res. 08/93	2000 a 2005	-
P5	Euro 3	2,10	0,66	5,00	0,10 ou 0,13	Res. 315/02	2006 a 2008	0,80
P6	Euro 4	1,50	0,46	3,50	0,02	Res. 315/02	2009 a 2012	0,50
P7	Euro 5	1,50	0,46	2,00	0,02	Res. 403/08	2012 a 2021	0,50
P8	Euro 6	1,50	0,13	0,4	0,01	Res. 490/18	A partir de 2022	0,40

Fonte: Autora.

3.5 Padrões de qualidade do ar

Os padrões de qualidade do ar no Brasil são instrumentos de gestão de qualidade do ar, que trazem as concentrações de determinados poluentes atmosféricos de acordo com um tempo de exposição. Eles foram instituídos primeiramente com a Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990 e atualizados pela Resolução CONAMA Nº 491, de 19 de novembro de 2018.

Essas legislações consideram poluentes atmosféricos qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar a atmosfera imprópria para saúde ambiental.

A Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990 instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) e estipulou limites aceitáveis de qualidade para alguns poluentes atmosféricos. No entanto, os limites ficaram obsoletos tendo em vista os novos padrões da Organização Mundial de Saúde (OMS) elencados em 2005, à luz dos conhecimentos científicos adquiridos até então. Em 2018, a Resolução CONAMA 03/1990 foi revogada e substituída pela Resolução CONAMA 491/2018, que promoveu atualizações quanto aos padrões de qualidade do ar vigentes no Brasil.

Segundo a Resolução CONAMA nº 491 de 2018, define-se:

- Padrões de qualidade do ar intermediários (PI), que são os padrões temporários a serem cumpridos em etapas.

- Padrão de qualidade do ar final (PF), que são os valores guia estabelecidos pela própria OMS, como pode ser visto na Tabela 3 (p. 30).

Tabela 3 - Padrões de qualidade do ar segundo a Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018

Poluente	Tempo de amostragem	PI-1 (µg/m³)	PI-2 (µg/m³)	PI-3 (µg/m³)	PF (µg/m³)
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240
	Média geométrica anual	-	-	-	80
Material particulado (MP_{10})	24 horas	120	100	75	50
	Média aritmética anual	40	35	30	20
Material particulado ($MP_{2,5}$)	24 horas	60	50	37	25
	Média aritmética anual	20	17	15	10
Fumaça (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	Média aritmética anual	40	35	30	20
Dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas	125	50	30	20
	Média aritmética anual	40	30	20	-
Dióxido de nitrogênio (NO_2)	1 hora	260	240	220	200
	Média aritmética anual	60	50	45	40
Monóxido de carbono (CO)	8 horas	-	-	-	9 ppm
Ozônio (O_3)	1 hora	140	130	120	100
Chumbo (Pb)	Média aritmética anual	-	-	-	0,5

Fonte: Resolução CONAMA nº 491 (2018).

A legislação ainda estabelece os critérios para episódios agudos de poluição do ar, com os estados de atenção, alerta e emergência, de acordo com os níveis de concentração atingidos e a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes (CONAMA, 2018).

Nota-se que para efeitos de qualidade do ar, o CO_2 não é limitado, tendo em vista que o gás não é tóxico diretamente à biota. No entanto, destaca-se que o aumento das concentrações de CO_2 na atmosfera desde a Revolução Industrial traz preocupação visto sua relação com a temperatura média global e os efeitos observados dessa alteração em diferentes partes do planeta.

Vale lembrar que o padrão de qualidade do ar é diferente do padrão de emissão de poluentes. O padrão de qualidade do ar determina a concentração de um poluente na atmosfera ao modo de resguardar a saúde ambiental de forma macro, enquanto o padrão de emissão de poluentes é o limite de emissão determinado a uma fonte de emissão. Nesse sentido, o padrão de emissão de poluentes contribui para o padrão de qualidade do ar, tendo em vista que a poluição atmosférica é formada pelo somatório de várias fontes de emissão de poluentes, sendo resultante do transporte das emissões, condições meteorológicas e das reações na atmosfera (BRAGA et al., 2021).

3.6 O controle das emissões dos veículos à diesel

O atual modelo de avaliação veicular ambiental brasileiro consiste numa metodologia de aceleração e frenagem que simula a dirigibilidade do veículo. Esse processo dura em torno de 10 minutos diante do uso de um opacímetro (equipamento que mede a fumaça preta, ou a fuligem, material particulado, conforme a Resolução CONAMA nº 418 de 2009 e a Instrução Normativa do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) nº 6 de 2010.

No âmbito do transporte, existe o Programa Ambiental do Transporte (DESPOLUIR), organizado pela Confederação Nacional do Transporte (CNT) e o Serviço Social do Transporte e o Serviço Nacional de Aprendizagem do Transporte (SEST-SENAT), que realiza as avaliações ambientais veiculares de forma gratuita no país (DESPOLUIR, 2022).

Ainda se tem o método previsto na Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 6016: 2015 - Gás de escapamento de motor diesel, que dispõe sobre a avaliação de teor de fuligem, com a escala de Ringelmann. A escala gráfica impressa consiste em cinco padrões de cinza com um furo no meio, que permite ao operador comparar a densidade da fumaça preta com um dos padrões ilustrados na folha, como pode ser visto na Figura 4 (p. 32).

Figura 4 - Escala de Ringelmann



Fonte: Autora.

A escala de Ringelmann deve ser empregada em um período de 20 segundos e apresenta 5 padrões colorimétricos para se comparar à coloração da fumaça preta, em associação à concentração de particulados nela, sendo: nº 1 corresponde a 480,38 $\mu g/m^3$, nº 2 a 1289,62 $\mu g/m^3$, nº 3 a 2063,94 $\mu g/m^3$, nº 4 a 3575,54 $\mu g/m^3$ e nº 5 a 4548,24 $\mu g/m^3$. O limite para infração, é a densidade colorimétrica superior ao padrão

2 da escala de Ringelmann, ou equivalente, por mais de 5 segundos consecutivos (ABNT, 2015).

A escala de Ringelmann é um meio visual de determinar o grau de enegrecimento da fumaça, sem permitir avaliar a concentração de poluentes atmosféricos de um veículo. Ainda é um processo altamente dependente da acuidade visual de quem coleta os dados e da distância da visualização do tubo de descarga do veículo (CETESB, 1979).

Já o teste de opacidade avalia a fumaça preta emitida e prevê que inicialmente o motor deverá funcionar sem carga para a medição e registro do valor da rotação máxima por minuto em marcha lenta, por até 10 segundos e, em seguida, deve ser acelerado lentamente até atingir a rotação por minuto máxima do veículo. Esse processo de aceleração atesta a conformidade das rotações da marcha e garante que a emulsão mais concentrada de fumaça preta seja descartada (IBAMA, 2010).

Para a verificação, há uma inspeção prévia do veículo no que tange às suas condições normais de: funcionamento do motor, emissão do escapamento, se há vazamento de combustível ou qualquer outro líquido, se o veículo se encontra abastecido, bem como quaisquer anormalidades que possam interferir na sua direção (IBAMA, 2010).

A realização do procedimento completo da medição da opacidade, é feita pelo acionamento do acelerador de modo contínuo e rápido até o final do seu curso, por um tempo máximo de 5 segundos. Depois, é preciso desacionar o acelerador e aguardar a estabilização do motor. Isso é feito continuamente, de 4 a 10 vezes, para se obter a opacidade do veículo descrita na norma (IBAMA, 2010).

O certificado de aprovação do veículo é emitido conforme os limites de opacidade dos veículos do ciclo diesel, tendo em vista seu ano de fabricação e a altitude que o veículo se encontra (CONAMA, 2009).

Porém, esse é um processo moroso para o transporte de cargas. Um veículo parado por 10 minutos quer dizer perda de tempo na operacionalização de carregamento de descarga, pensando que o cliente final quer uma entrega enxuta, na maioria das vezes em até 1 dia útil.

Existe ainda um analisador de gases, empregado para analisar o escape de diesel, porém, pelo preço de mercado, é utilizado somente para os testes de fabricação dos veículos e de saúde ocupacional (CETESB, 2022).

Faz-se necessária então, uma alternativa ao processo de avaliação veicular ambiental que possa considerar a quantificação de vários poluentes, tendo em vista a necessidade de mitigação da emergência climática e da poluição atmosférica.

O desenvolvimento de um amostrador portátil capaz de uma amostragem completa, incluindo fração gasosa e particulada, combinada com o uso de técnicas analíticas que permitam identificar e quantificar um grande número de compostos é oportuno.

Desta forma, é possível conhecer as emissões o mais próximo da realidade bem como tornar viável estudos que possam elucidar os fatores que influenciam no tipo e concentração de poluentes gerados nas emissões veiculares. É necessário então, validar o processo de amostragem e os métodos de quantificação dos compostos/elementos a serem determinados. Tendo isso sido feito, essas informações tornam-se muito úteis para um melhor planejamento de ações para esse setor, bem como a proposição de medidas de mitigação mais eficazes.

3.7 Método alternativo de análise das emissões veiculares

A compreensão do cenário da amostragem das emissões veiculares é importante para se justificar a construção de uma estratégia ágil e versátil, que seja uma alternativa viável para análise multicompostos da exaustão de diesel.

A maioria dos estudos relacionados à amostragem veicular portátil se dá por meio de sistemas portáteis de medição de emissões (tradução do inglês, PEMS). Basicamente, são sistemas de amostragem a bordo, constituídos por um sensor com um medidor de vazão associados a um banco de dados que traz a emissão em tempo real. A amostragem nesse âmbito, é ativa, com o uso de equipamentos caros, robustos, que contemplam a associação de técnicas para análise de uma pequena parcela de poluentes, geralmente associados aos poluentes que interferem na qualidade do ar, como CO, CO_2, HC, NO, NO_x e NO_2, PM $_{2,5}$ e os COVs (LUJÁN et al.

(2018); MA et al. (2018); WANG et al. (2020); ZERAATI-REZAEI et al. (2020); YU et al. (2021)).

Os sistemas podem ser estacionários, para captura da pluma do escape com o veículo em movimento, ou, dinâmicos, acoplados por um tubo de exaustão ao escapamento veicular para a análise direta dos gases da emissão veicular. Essa amostragem pode acontecer com o próprio fluxo da exaustão sendo direcionado para a amostragem ou ainda, sendo impulsionado por bombas e sistemas de diluição de gases, para determinação da concentração de poluentes (GIESCHASKIEL et al., 2021).

Nessa perspectiva, Nyirő-Kósa et al. (2022) traz um amostrador mais simples, porém, movido a energia voltado à fração sólida contendo partículas magnéticas. O dispositivo tem a configuração de um funil, com um imã centralizado no dispositivo e uma bomba de vácuo acoplada. No processo de amostragem veicular as partículas magnéticas são forçadas a mudar suas trajetórias pelo campo magnético, e são depositadas nas grades para posterior análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Fora a amostragem ativa, existem pouquíssimos estudos com a amostragem passiva do escape de diesel, trazendo um *gap* do mercado, sendo esta uma oportunidade de trabalho para o desenvolvimento de um amostrador veicular portátil. Nesse sentido, pode-se resumir alguns processos mais recentes de amostragem veicular passiva presentes na literatura, dentre o panorama do Quadro 1.

Quadro 1 - Panorama da utilização de amostradores de poluentes para o escapamento veicular

Autores	**Equipamentos utilizados**	**Metodologia desenvolvida**	**Técnicas associadas para detecção de compostos**	**Poluentes analisados**
Alam et al. (2018)	Tubo de adsorção com filtros de politetrafluoretileno	Coleta direta da exaustão de diesel diluída em modo estacionário com baixa carga do motor	Cromatografia gasosa multidimensional por espectrometria de massas	Compostos orgânicos semivoláteis
Hao et al. (2019)	Sistema de amostragem de diluição de fluxo parcial MFD25	Coleta direta da exaustão de diesel diluída em modo estacionário por meio de uma câmara de diluição	Análise termo/óptica de carbono, cromatografia de íons, digestão ácida,	$MP_{2,5}$

			espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado	
Lin et al. (2019)	Tubos de diluição com filtros	Sistema de coleta da exaustão de diesel a um fluxo constante por meio de coletores em *inóx*, para direcionamento em *canisters*	Cromatografia gasosa por espectrometria de massas, detector por quimiluminescência e detector por infravermelho não dispersivo	HPAs
Lin et al. (2020)	Amostrador de material particulado com filtros Pallflex Tissuquartz 2500QAT-UP	Coleta direta da exaustão de diesel a um fluxo constante, usando vários ciclos de estado estacionário	Análises químicas e isotópicas via absorção	$MP_{2,5}$
Gonet et al. (2021)	Amostrador de material particulado com filtros de politetrafluoretileno	Coleta direta da exaustão de diesel usando um ciclo de marcha lenta.	Magnetização remanescente isotérmica de saturação a parte da análise do material particulado não é descrita	MP e magnetita

Fonte: Autora.

Como pode ser observado, não existe nenhum amostrador que possa coletar todos os compostos do escape de diesel de forma otimizada viabilizando análise posterior completa por associação de diferentes técnicas instrumentais. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho traz uma proposta inovadora, versátil, de fácil operação, com ampla aplicação, além da portabilidade. Para dar ao amostrador portátil maior potencial de aplicação é necessário que se combine com técnicas instrumentais multicompostos/multielementares de alta sensibilidade.

O produto apresenta-se como um equipamento de pré-concentração das emissões veiculares, capaz de reter compostos para a instrumentação analítica. Por meio da cromatografia gasosa, inúmeros compostos podem ser detectados simultaneamente, fazendo com que o processo de amostragem veicular seja ágil, preciso e replicável em qualquer espaço territorial. Quanto à composição inorgânica, a identificação e quantificação dos constituintes pode ser alcançada com a utilização de técnicas multielementares, preferencialmente de análise direta.

Também foi considerado no processo de desenvolvimento do produto, a escolha dos materiais que devem contribuir para um longo ciclo de vida útil, bem como a habilidade de ser reciclado como tratamento/destinação final do resíduo que possa ser gerado.

3.7.1 Prototipagem de um amostrador portátil

A prototipagem é uma parte fundamental do desenvolvimento de produtos, considerada uma aproximação tangível de uma ideia que deve ser testada e desenvolvida. O protótipo então, nada mais é, que a representação de um projeto (RIESENER et al., 2019).

A combinação destas alternativas, seu desenvolvimento e suas adaptações em um ambiente de troca dinâmico entre as equipes de *design* é que irão gerar produtos colocados no mercado com mais qualidade, menos tempo e custo de desenvolvimento (VOLPATO, 2007).

Atualmente, os protótipos são planejados de forma iterativa, em consonância à outras etapas do desenvolvimento de um produto, por exemplo, as dores do mercado devem ser sanadas junto da análise de sua viabilidade e da validação enxuta. O processo de desenvolvimento ágil de um produto consiste em quatro etapas: especificação, concepção, *design*, realização e validação (SHUH et al., 2018).

Para que o protótipo seja considerado um produto sustentável, é preciso apresentar o melhor desempenho ambiental ao longo do seu ciclo de vida, ou seja, esse aspecto, leva em conta a concepção do produto, sua produção por meio de materiais recicláveis, simples manuseio, baixa manutenção e eventualmente a sua reciclagem ou o descarte final de forma segura (TISHNER e CHARTER, 2001; YANG e SONG, 2006; CHIU e CHU, 2012; SEBRAE, 2019).

Assim, existem critérios que devem ser considerados para a idealização do protótipo, adaptado de Junior (2015), sendo eles:

1) Propósito: qual é o motivo da construção do protótipo, apontando a dor de mercado que ele vem a sanar.

2) Material: qual é o melhor material a ser empregado no protótipo de maneira sustentável e tecnológica. O melhor material neste caso, será aquele em abundância no mercado, que é também economicamente viável e tem um ciclo de vida alto, podendo ser facilmente reciclado. Dentre a sua operação, deve-se levar em conta ainda, a não utilização ou a utilização mínima de solventes, como um dos princípios da Química Verde (ZIMMERMAN et al., 2020).

3) Dimensão: qual é o tamanho do protótipo a ser criado, tendo em vista que a sua confecção tem impacto direto no tempo e no custo do mesmo.

4) Custo: qual é o dispêndio que o protótipo requer. Quanto mais barato, mais economicamente viável é a inserção do produto no mercado.

5) Tempo: qual é o tempo necessário para execução do protótipo. Para uma prototipagem ágil ou enxuta, é preciso que a produção seja rápida e possa ser executada facilmente.

6) Detalhamento: qual é a precisão de detalhes que devem ser observados para a replicação do protótipo. Quanto menos detalhes tiver, mais fácil e ágil a confecção do protótipo.

Estes critérios casam com o desenvolvimento de um MVP que é uma metodologia que desenvolve protótipos dos produtos antes de serem lançados ao mercado. O mínimo produto viável, requer o mínimo de investimento financeiro e de tempo, prevê os custos do protótipo finalizado e testa sua recepção no mercado com algumas pessoas que já representam o público-alvo (SEBRAE, 2019).

Para a confecção de um amostrador portátil de poluentes atmosféricos que seja um produto sustentável e eficaz, faz-se importante considerar o seu desempenho ambiental quanto ao seu ciclo de vida, pensando em gerar menos perdas, na utilização da reciclagem ou por ser mais durável, bem como no não-uso de substâncias que promovem poluição, como um princípio da química verde (VOLAN, et al., 2020).

Sendo assim, a confecção de um amostrador portátil que pode ser acoplado diretamente ao cano de descarga dos veículos e que possa ser utilizado no

desenvolvimento de métodos de análises de diversos poluentes atmosféricos, é de suma importância para a retenção, detecção e quantificação dos compostos presentes nas emissões veiculares.

O amostrador portátil veicular é um meio passivo e vem como uma alternativa promissora para a análise de multifrações do escape de diesel, de forma simples, com baixo custo e ágil, a depender somente da cromatografia gasosa para a detecção de compostos.

3.7.2 Utilização da técnica da cromatografia gasosa para análise de poluentes

Para a análise dos poluentes capturados pelo amostrador portátil é preciso associar uma técnica instrumental de alta sensibilidade, de preferência que atue em ampla faixa de concentração, visto que os diferentes poluentes podem estar presentes em concentrações de ordens de grandeza bem variadas. É importante que se consiga separar, identificar e quantificar os variados compostos presentes na emissão do escapamento de diesel com acurácia. Neste contexto, a cromatografia gasosa se mostra bastante promissora.

A cromatografia é o método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma das quais é estacionária enquanto a outra se move em uma direção definida (IUPAC, 2022).

Para análise instrumental de compostos orgânicos existem dois tipos de cromatografia, sendo a líquida e a gasosa. A cromatografia líquida (LC) separa os analitos dissolvidos em uma fase móvel líquida por diversos processos de interação dos analitos entre a fase estacionária e a fase móvel. Já a cromatografia gasosa (GC) separa componentes gasosos baseando-se em processos de adsorção ou partição do analito com a fase estacionária e na volatilidade dos analitos (VITHA, 2018).

Nesse sentido, a cromatografia gasosa é o método mais confiável para analisar a maioria dos gases permanentes (O_2, N_2, H_2, CO e CO_2) e hidrocarbonetos leves (CH_4

– metano e C_2H_6 - etano) por ter alta sensibilidade e seletividade para estes compostos advindos de emissões atmosféricas (JO e KIM, 2017).

A técnica apresenta ainda alta resolução, boa exatidão, precisão, e ampla faixa de concentração dinâmica. Possui crescentes aplicações inovadoras, incluindo análise de poluentes orgânicos emergentes (SANTOS, 2002).

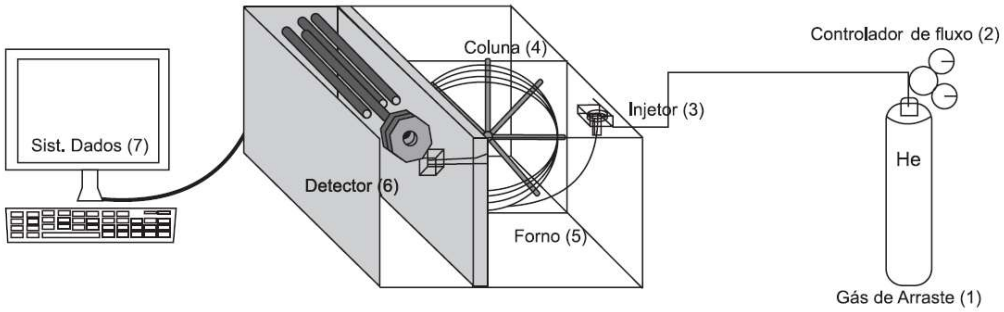
O processo com a cromatografia separa os componentes de um analito introduzindo um pequeno volume da amostra no início de uma coluna. No caso da cromatografia gasosa, esse analito é movido continuamente por um gás de alta pressão, que geralmente é o gás hélio, nitrogênio ou hidrogênio (VITHA, 2018).

Os gases podem ser identificados com o uso técnica da cromatografia gasosa, que se baseia na separação por meio das diferentes distribuições de substâncias da amostra entre uma fase estacionária (coluna) e uma fase móvel (gás de arraste), tem a função de fracionar os componentes constituintes dessa mistura dentro da coluna (NASCIMENTO, 2018).

Conforme Nascimento (2018), os compostos que são introduzidos na coluna são eluídos pelo gás de arraste até o detector, sendo eluídos, em seguida o processo se repete até a leitura da amostra. O processo é feito com o tempo hábil, mas a amostra tem de ser trabalhada analiticamente para ter afinidade com a coluna.

A técnica tem como principais componentes os itens: sistema de introdução do gás de arraste (1), controlador de fluxo (2), sistema amostrador-injetor (3), coluna (4), forno (5), detector (6) e o sistema de aquisição de dados (7). A Figura 5 (p. 41) apresenta uma representação esquemática desse sistema.

Figura 5 - Sistema de funcionamento de um cromatógrafo



Fonte: Nascimento, 2018.

À luz dessa técnica, Leißing et al. (2020) usou a cromatografia com um detector de descarga de ionização de barreira dielétrica para quantificação de $LiNi_{0.6}$, $Mn_{0.2}$, $CO_{0.2}$ e oxigênio (O_2). Zhang et al. (2018) analisou a emissão do escape de diesel por meio das técnicas de GC/FID e GC/MS e encontrou um total de 97 espécies de COVs. Pascale (2017) desenvolveu um método analítico para análise de gases de efeito estufa baseado em gás detector de descarga de barreira dielétrica, adequado para determinação simultânea de CO_2 e N_2O. E Zhang et al. (2013) utilizou a cromatografia gasosa equipada com um detector de captura de elétrons para medir óxido nitroso (N_2O) e CO_2 atmosféricos.

Existe ainda a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG ou do inglês, GCxGC), que permite maior separação de analitos pela utilização de duas colunas cromatográficas de fases estacionárias diferentes, acopladas em série e separadas por um modulador. O modulador faz a amostragem da banda cromatográfica eluída da primeira coluna e a libera para a segunda coluna, separando os componentes da fração eluída da primeira coluna (VITHA, 2018).

Geldenhuys et al. (2022) utilizou a cromatografia gasosa bidimensional com uma câmara de dessorção térmica (TD) com analisador de massas (ToF) do tipo (TD-GCxGC-ToF/MS) para detectar hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono amostrados por desnudadores multicanais vinculados a bombas de ar em um motor de teste de um veículo movido à diesel. Liang et al. (2021) por meio da cromatografia gasosa bidimensional com analisador de massas

(GCxGC/ToF-MS) analisou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por meio de um sistema de amostragem formado por tubos de adsorção com filtros de politetrafluoretileno em um motor comercial Ford à diesel sob carga baixa. Forbes et al (2013) utilizou a cromatografia gasosa bidimensional com analisador de massas (GCxGC-ToF/MS) para identificar compostos orgânicos semivoláteis por meio de desnudadores multicanais vinculados a bombas de ar acoplados na exaustão de um veículo de passeio a diesel em marcha lenta.

Como exposto, existe uma série de detectores utilizados nessa técnica, como: o detector por ionização de chama (FID), espectrômetro de massas (MS), analisador de massas (ToF), detector por condutividade térmica (TCD), detector por captura de elétrons (ECD), detector de nitrogênio-fósforo (NPD), detector fotométrico de chama (FPD), detector por fotoionização (PID) e o detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (BID).

O detector de ionização por descarga de barreira é uma das mais recentes tecnologias de detecção usadas em cromatografia gasosa. Este sistema de detecção, gera um plasma de hélio (He) pela aplicação de alta voltagem a um tubo de quartzo, que ioniza os compostos e transforma os íons em picos com o auxílio de um eletrodo de coleta, gerando cromatogramas (WANG et al., 2014).

Já o detector por ionização de chama (FID), demonstra elevada sensibilidade para compostos contendo carbono e baixa sensibilidade para heteroátomos (tais como N, O, S, P). Este detector é bastante utilizado para detecção de compostos orgânicos voláteis e os HPAs (NASCIMENTO, 2018).

Para a análise de compostos das emissões veiculares, a utilização combinada de vários detectores faz com que a leitura de analitos seja completa, sendo possível então detectar os gases de efeito estufa, material particulado, os compostos orgânicos voláteis e dentre outras frações de poluentes atmosféricos.

3.7.3 O aparato de captura de analitos: IT-FEx

No interior do injetor do cromatógrafo gasoso encontra-se uma peça cilíndrica de vidro localizada na câmara de injeção do cromatógrafo gasoso que serve basicamente como um container para um analito e que leva a amostra vaporizada para a coluna cromatográfica, denominada *liner* (VASCONCELOS, 2015)

Em 2018, o grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Integradas (INTECHLAB) do CEFET-MG desenvolveu um dispositivo de extração empregando o *liner* revestido internamente por um polímero para captura e pré-concentração de analitos orgânicos a serem quantificados via cromatografia gasosa, o qual foi nomeado *In-Tube Flux Device Extraction* – IT-FEx, patenteado (nº BR1020180731670) e intitulado "*Dispositivo revestido internamente com fase polimérica absorvente para captura e pré-concentração de compostos orgânicos em solução*".

Este tubo de vidro de borosilicato é revestido internamente com polidimetilsiloxano (PDMS), apresenta 95 mm de comprimento, 5 mm de diâmetro externo e 3,4 mm de diâmetro interno. Serve para amostragem por pré-concentração de compostos orgânicos, capturando e concentrando o analito ao longo de sua estrutura, possibilitando a análise cromatográfica de soluções aquosas ou gasosas com alto grau de repetibilidade e confiabilidade, como pode ser na Figura 6 (CALDEIRA, 2020).

Figura 6 - IT-FEx utilizado na amostragem



Fonte: Autora.

A utilização do IT-FEx viabiliza uma gama de estudos relacionados à cromatografia gasosa. O INTECHLAB desenvolveu alguns estudos nesse âmbito, como Carmo (2018), analisou HPAs em água no modo *headspace*; Caldeira (2020) analisou hidrocarbonetos monoaromáticos, os BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos) em águas subterrâneas; Oliveira (2021) analisou ésteres de testosteronas em soluções de urina por GC/BID/FID; e por fim, Menezes (2022) analisou HPAs provenientes do escape de diesel.

A utilização deste aparato é emergente e promissora, tendo em vista o tempo de amostragem reduzido no escapamento veicular, a versatilidade da técnica cromatografia gasosa, o baixo custo de desenvolvimento do produto, bem como a confiabilidade analítica dos métodos de análise.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida no Campus Gameleira do CEFET-MG, sendo que o desenvolvimento do amostrador portátil, preparo de soluções e análises foi realizado no INTECHLAB e os testes de amostragem em escapamento contaram com o suporte da equipe do Setor de Transportes do CEFET-MG.

4.1 Prototipagem do amostrador portátil veicular

Inicialmente foi realizada uma busca nas normas e literatura para entender quais critérios o amostrador teria de atender, bem como seria uma amostragem veicular que capturasse todos os poluentes do escape de diesel.

Tendo isso, foram desenhados quatro amostradores: amostrador pinça mola, amostrador pinça, amostrador funil vazado e amostrador funil. Este último modelo foi prototipado com base na tecnologia de prototipagem ágil pensando na criação de um MVP que fosse sustentável.

Por último, algumas melhorias foram inseridas nesse amostrador com a finalidade de trazer maior autonomia e segurança na amostragem veicular.

4.2 Processo de amostragem do escape de diesel

A amostragem veicular foi realizada num veículo do CEFET-MG, do tipo micro-ônibus, da marca Volkswagen, modelo 8.140 CO, ano de fabricação 1996, movido a diesel. Dentre a frota disponível, o veículo foi escolhido por representar um modelo fabricado em fase inicial da vigência do PROCONVE e consequentemente, teria maior emissão de poluentes.

Inicialmente, planejou-se a amostragem veicular para os seguintes tempos: 30 segundos, 1, 2, 3, 4 e 5 minutos. Entretanto, durante a execução, verificou-se não ser viável realizar testes em tempos a partir de 2 minutos. Assim, foram testados os tempos 30 segundos, 1 e 2 minutos.

O procedimento criado estabeleceu o descarte da primeira aceleração do veículo e manteve os tempos de aceleração descritos pela Instrução Normativa IBAMA nº 6/2010, sendo composto pelas seguintes etapas:

1) Aceleração máxima e desaceleração do veículo.

2) Aceleração contínua do veículo.

3) Repetição das etapas anteriores por dois minutos ou até a saída total do escape de diesel mais preto.

4) Acoplagem do amostrador no cano de descarga do veículo, de modo a receber todo o escape de diesel. Nesse momento, colocou-se o IT-FEx no amostrador somente no ato da aferição, para diminuir quaisquer interferências do meio para o aparato.

5) Aceleração máxima de 5 a 6 segundos e desaceleração de 5 a 4 segundos, repetidamente por 30 segundos. A captura da emissão veicular descrita pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 - Processo de amostragem veicular



Fonte: Autora.

Foram utilizados filtros de fibra de vidro para contenção do material particulado. Um filtro de 47 mm perto da saída mais fina do amostrador e dois filtros de 15 mm no bocal do amostrador, como pode ser visto na Figura 8.

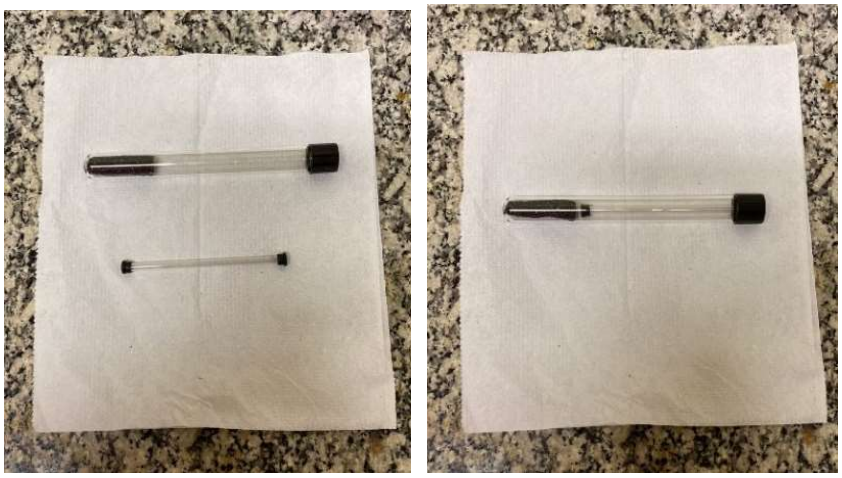
Figura 8 - Utilização de filtros junto ao amostrador



Fonte: Autora.

Após a amostragem, o IT-FEx foi fechado com duas tampas de borracha e armazenado em um tubo de vidro para ser transportado para análise dos compostos retidos. Neste tubo foi colocado um pedaço de espuma de poliestireno para conter o IT-FEx de forma segura. Essas condições de armazenamento para transporte da amostra podem ser vistas na Figura 9.

Figura 9 - Condições de armazenamento para transporte da amostra



Fonte: Autora.

Por último, foram medidas a temperatura do tubo de escape de três veículos do CEFET-MG, todos do modelo microônibus e movidos a diesel, no entanto, com anos de fabricações diferentes, datados em 1996 (Fase P-3 do PROCONVE), 2006 (Fase P-5 do PROCONVE) e 2012 (Fase P-8 do PROCONVE).

4.3 Desenvolvimento do método de análise de CO_2

As primeiras análises experimentais foram iniciadas com o uso de CO_2 obtido por meio de uma reação (USP, 2022), envolvendo o carbonato de potássio (K_2CO_3) e o ácido clorídrico (HCl), já que o laboratório não tinha o padrão de CO_2 no momento.

Nesse sentido, foi feita uma reação (Equação 1) com cerca de 15 mg de K_2CO_3 sólido e 20,0 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1}, numa câmara de reação feita de *nylon* com um único orifício para acoplar o IT-FEx que estava com sua face externa vedada por uma borracha. O esquema desse experimento pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Sistema montado para reação de formação de CO_2



Fonte: Autora.

A reação completa do processo supracitado é representada a seguir:

$$K_2CO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} + 2KCl_{(aq)}$$

Equação 1

Após 10 minutos de reação, o IT-FEx foi levado para análise cromatográfica. Na reação é possível obter uma fração gasosa, que é o CO_2 adsorvido no IT-FEx.

Em sequência, foram realizadas reações para obtenção de NO_2 e SO_2 (USP, 2022), que são outros poluentes também presentes no escape de diesel e suas análises ajudam a desenvolver a seletividade do método requerido. Ambos também foram levados para o cromatógrafo gasoso, afim de se identificar a sensibilidade da coluna para eluição de compostos e consequentemente, determinação da concentração de poluentes.

Queimou-se 10 mg de enxofre em pó, com o auxílio de uma colher de alumínio e colocou-se o utensílio para reagir por 10 minutos dentro da câmara de *nylon* com o IT-FEx acoplado para adsorção do SO_2 gasoso. A reação dessa etapa é representada pela Equação 2:

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$$

Equação 2

Assim, o enxofre é oxidado por um processo de combustão, daí se tem a formação do dióxido de enxofre gasoso, que foi adsorvido pelo IT-FEx.

Depois reagiu-se 10 mg de fio de cobre raspado com 20,0 mL de uma solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1}, para obtenção de NO_2. A reação aconteceu por 10 minutos na câmara polimérica acoplada pelo IT-FEx, conforme Equações 3 e 4:

$$3Cu_{(s)} + 8HNO_{3(aq)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

Equação 3

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$$

Equação 4

Portanto, pelas reações das Equações 3 e 4 foi possível formar dióxido de nitrogênio gasoso que também foi adsorvido no IT-FEx.

Já para a análise da emissão do escapamento veicular, o procedimento foi realizado conforme o processo de amostragem do escape de diesel abordado na seção anterior, por meio da aceleração e desaceleração do veículo por 30 segundos para captura da emissão veicular com o amostrador veicular portátil e consequentemente a análise cromatográfica do IT-FEx com os compostos adsorvidos.

O método cromatográfico para determinação dos compostos supracitados anteriormente foi adaptado dos estudos de Pascale et al. (2017), para o cromatógrafo utilizado GC/BID - *Shimadzu NexisTM BID-2030* e a coluna utilizada, HP-5MS de (5%-fenil)-dimetilpolissiloxano com a espessura de 0,25 µm, diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 30 m e faixa de temperatura de -60 °C a 325/350 °C da marca Agilent. O cromatógrafo utilizado pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 – Cromatógrafo Gasoso com detector de ionização por descarga de barreira dielétrica (GC/BID) Shimadzu Nexis™ GC-2030 utilizado neste trabalho



Fonte: Autora.

Com essa metodologia então, foram feitas análises cromatográficas utilizando o CO_2 proveniente da reação e também com a emissão do escapamento veicular, bem como para SO_2 e NO_2, em triplicatas. No entanto, com base na resolução das análises cromatográficas de CO_2, SO_2 e NO_2 foi necessário trocar a coluna para outra apropriada para gases, principalmente para o CO_2. A coluna que foi utilizada é da marca Agilent, modelo HP-PLOT Q, de sílica fundida com a espessura de 40 µm, formato de 7 polegadas, diâmetro interno de 0,53 mm, comprimento de 30 m e faixa de temperatura de -60 °C a 270/290 °C.

Assim como houve a troca da coluna, houve também a troca de um composto utilizado para análises. Dessa vez, foi utilizado um padrão analítico, o dióxido de carbono ou gás carbônico, do fabricante *Messer*, n° *CAS*: 124-38-9, comprimido em um cilindro de 30 kg, fornecido pela *Air Products*. Suas características de acordo com a sua FISPQ são: gás liquefeito, incolor, inodoro e não inflamável.

O CO_2 foi capturado pelo IT-FEx passando pelo dispositivo durante 30 segundos a um fluxo de 5L/min, utilizando o cilindro citado. Depois disso, o IT-FEx foi vedado por meio de duas borrachas e levado imediatamente para análise no cromatógrafo gasoso.

O método de análise cromatográfica foi baseado no manual de métodos da Agilent, de acordo com o documento de Processos de Análises de Gases para a coluna HP-PLOT Q, com a linha de base para resolução de ar/CO e CO_2, sendo adaptado para as condições de uso para o detector BID.

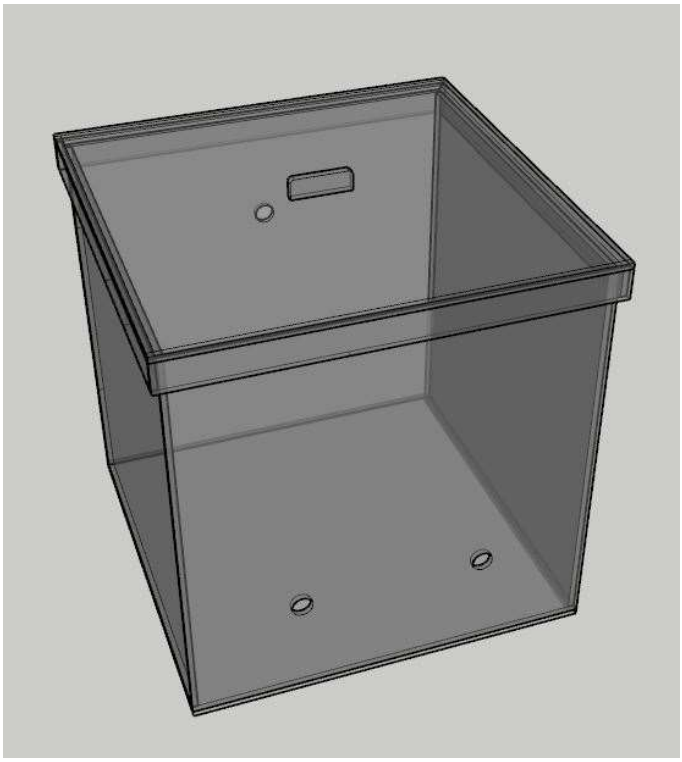
O método otimizado apresenta as seguintes condições:

- Volume de injeção de 1,0 µL; temperatura do injetor de 150 ºC; injeção automática no modo Split (20:1); modo baixa pressão de 200 kPa.
- Gás de arraste: Hélio; fluxo de 1,07 mL min^{-1}; velocidade linear de 36,0 cm s^{-1}.
- Programação de temperatura na coluna para 100 ºC.
- Temperatura do detector de 250 ºC.

4.4 Aplicação da proporção de ar e CO_2

Foi confeccionado um sistema fechado de acrílico, com volumetria de 8 dm^3 e disposição para encaixar 2 fluxômetros da marca SHLLJ na face dianteira e o IT-FEx na face posterior, como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 – Desenho técnico da caixa de acrílico para realização do teste de proporções



Fonte: Autora.

Nele, foram injetados 30 L/min de ar por uma mangueira acoplada ao cilindro do padrão para 2 L/min de CO_2 por uma mangueira acoplada ao compressor de ar da marca Big Air A 420 e esse processo foi feito em duas replicatas, para análise da sensibilidade do método em questão.

O processo de proporcionalidade foi realizado durante 15 segundos sem o encaixe do IT-FEx no sistema e depois com a amostragem do IT-FEx acoplado por 30 segundos, repetindo o tempo da amostragem veicular já apresentada.

Foi feita a amostragem veicular e a análise cromatográfica da amostra. Em sequência, o IT-FEx continuou acoplado no sistema de injeção para que fosse realizada novamente uma outra análise cromatográfica no aparato.

Realizou-se então o teste de efeito memória para confirmar que durante a análise cromatográfica, o CO_2 havia sido dessorvido completamente do revestimento de PDMS.

4.5 Análise de compostos utilizando o GCxGC/FID

O cromatógrafo gasoso utilizado é GC-8890 da Agilent, com detector do tipo FID, com ionização de chama. O cromatógrafo utilizado pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 – Cromatógrafo Gasoso Bidimensional com detector de ionização por chama (GCxGC/FID) Agilent GC-8890 utilizado neste trabalho



Fonte: Autora.

As duas colunas utilizadas são da marca Agilent, uma polar e outra apolar. Foram utilizadas a HP-INNOVAX, de polietilenoglicol, com a espessura de 0,15 µm, diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 5 m e faixa de temperatura de 40 °C a 260 °C e a HP-5MS ultrainerte (UI), de (5%-fenil)-metilpolissiloxano com a espessura de 0,25 µm, diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 20 m e faixa de temperatura de -60 °C a 360 °C.

O método de análise cromatográfica foi baseado no estudo de Lundstedt *et al.* (2014) e adaptado às condições do cromatógrafo e das colunas utilizadas. Assim, o método otimizado apresentou as seguintes condições:

- Modulação de 1 segundo, com modulador de tecnologia de fluxo capilar, em inglês, *Capillary Flow Technology* (CFT);
- Volume de injeção de 1,0 µL; temperatura do injetor de 300 ºC; injeção automática no modo *Split* (5:1) e pressão de 24,87 psi.
- Hélio de gás de arraste; fluxo de 6,00 mL min^{-1}; velocidade linear de 15,77 cm s^{-1}; modo economia de gás (*Split* 5:1).
- Programação de temperatura na coluna:
    - 90 ºC, permanecendo por 1,0 min;
    - Taxa de aquecimento de 8 ºC min^{-1} até 260 ºC, permanecendo por 40,0 minutos.
- Temperatura do detector de 300 ºC, solvente *delay* de 2,9 minutos.

Para realizar a varredura de compostos utilizando o GCxGC/FID, fez-se um branco do solvente e outro branco utilizando o IT-FEx e concomitantemente, realizou-se a amostragem veicular.

Fechou-se o IT-FEx com duas tampas de teflon, uma em cada abertura do IT-FEx. Tirou-se uma tampa do aparato e realizou-se a extração dos componentes adsorvidos pelo revestimento de PDMS.

A extração foi feita com 500 µL de diclorometano padrão analítico e depois o IT-FEx tampado preenchido pela solução foi agitado por 2 minutos.

Transferiu-se o líquido e colocou-se em um microvial de 500 µL, depois colocou-se o microvial preparado com a amostra no injetor do GCxGC/FID e por fim realizou-se a leitura da amostra no equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Confecção do amostrador portátil veicular

O amostrador foi idealizado para ser acoplado ao cano de descarga do veículo, de modo a minimizar quaisquer trepidações relacionadas à simulação da dirigibilidade do motorista, bem como ao volume de escape veicular.

Para a confecção do amostrador portátil e proposição da metodologia para captura e análise das emissões, este projeto buscou atender aos princípios da sustentabilidade. Um dos requisitos almejados era o de construir um amostrador a partir de materiais que permitam uma longa vida útil e que facilitem a reciclagem, após o fim de sua vida útil.

Para a estrutura do amostrador, pensou-se então no uso do aço inoxidável, devido as seguintes características: leveza, resistência mecânica, resistência à corrosão, reciclagem infinita e alta disponibilidade no mercado.

No entanto, por ser uma liga metálica, o mesmo tem alta condução térmica, o que pode atrapalhar a amostragem do escapamento veicular, tendo em vista que um cano de descarga pode atingir uma temperatura de 120 °C, conforme medição no processo de amostragem veicular.

Definiu-se então, a utilização do *nylon* para fixar o IT-FEx ao amostrador por ser um material leve, que tem resistência mecânica e a agentes combustíveis, absorve vibrações e suporta a temperatura da amostragem veicular.

Mediante essas condições, se fez necessário ter um amostrador no qual assegure que nenhuma interferência ocorrerá na aferição ambiental. O *liner* utilizado foi revestido por PDMS por Menezes (2022), com base na metodologia criada pelo grupo de pesquisa INTECHLAB e utilizada por Caldeira (2020).

De forma a confirmar a identidade do polímero de revestimento interno do *liner*, a solução de PDMS foi submetida à espectroscopia na região do infravermelho. Esta

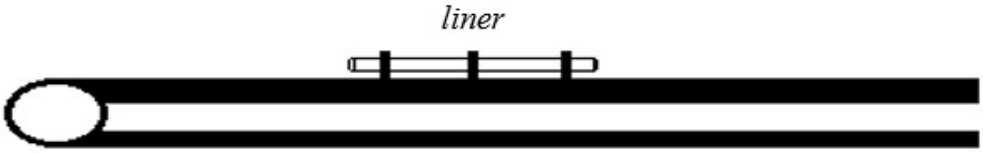
solução também foi submetida à análise termogravimétrica para definição das temperaturas de trabalho sem riscos de degradação do polímero.

A espessura do recobrimento interno do *liner* por PDMS foi averiguada ao microscópio com ampliação de 10 vezes. Essas análises de caracterização do PDMS e revestimento interno do *liner* foram realizadas por Menezes (2022), por isso são incluídas neste trabalho como Anexo (p. 95). Com isso, foi possível elucidar que a temperatura de degradação inicial do PDMS é de 300 ºC, a qual encontra-se acima da temperatura praticada nas análises deste trabalho, garantindo-se um uso sem interferências do polímero nas identificações cromatográficas (Anexo – Figura A1). Isso demonstra que não há perda do polímero dentre as amostras realizadas. As bandas obtidas no espectro infravermelho apontam que o filme analisado é, de fato, composto por PDMS (Anexo – Figura A2). Por fim, verificou-se a espessura do revestimento polimérico interno ao *liner*, sendo esta de aproximadamente 29 µm (Anexo – Figura A3), valor o qual está de acordo com as espessuras de fibras de microextração em fase sólida (SPME) presentes no mercado.

Foram esboçados quatro modelos para este amostrador, que são elencados e ilustrados a seguir. Sendo eles: amostrador pinça mola, amostrador pinça, amostrador funil vazado e amostrador funil.

O amostrador pinça mola foi desenhado para acoplar o IT-FEx na parte superior do equipamento, cuja pegas da pinça seriam içadas por uma mola. Ele seria feito de aço inoxidável, a ser fixado na parte inferior do cano de descarga, ao modo de encaixar nas mais variadas bordas dos escapamentos veiculares. O modelo desse amostrador pode ser visto na Figura 14.

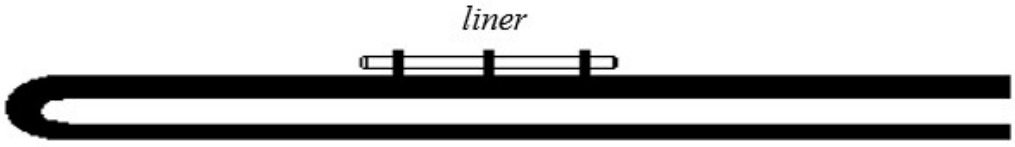
Figura 14 - Amostrador pinça mola



Fonte: Autora.

Já o amostrador pinça era idêntico ao primeiro, no entanto, a ideia era que o amostrador fosse feito de forma inteiriça, sem nenhuma parte a ser montada como o sistema de uma mola. Isso, para aumentar o ciclo de vida do produto, facilitando então a sua reciclagem pós uso. O modelo desse amostrador está ilustrado na Figura 15.

Figura 15 – Amostrador pinça



Fonte: Autora.

Os amostradores do tipo pinça (Figura 14, p. 57 e Figura 15, p. 58) foram descartados pois não contemplariam a amostragem ideal do cano de descarga. Isso porque, o fluxo direcionado ao IT-FEx não poderia ser estimado, o que impossibilita a estimativa das emissões para elaboração de inventários de emissões dos veículos avaliados.

Nesses formatos, o IT-FEx ficaria completamente exposto e sua integridade poderia ser comprometida. Além de causar danos ao IT-FEx, reduzindo sua vida útil ou mesmo inutilizando-o, também haveria riscos de danos para o cromatógrafo, devido à fuligem que sai normalmente do veículo.

Com o amostrador sendo elaborado totalmente por um metal, ele poderia queimar a mão de quem fosse manusear o equipamento. Isto porque, o cano de descarga se aquece quando o veículo está sob aceleração e/ou está passando pela avaliação veicular ambiental.

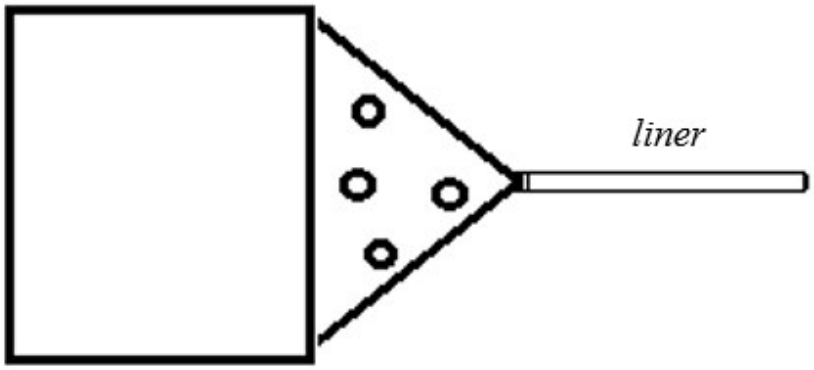
Para isso, pensou-se na utilização associada de equipamentos de proteção individual (EPIs) como as luvas citadas anteriormente, bem como no desenvolvimento de um método ágil, ao modo de não chegar a esquentar o amostrador utilizado e o operador do equipamento.

Na sequência, foi idealizado o amostrador funil vazado (Figura 16, p. 59) para conter toda a emissão do escapamento veicular, a ser encaixado diretamente no cano de

descarga. Nesse modelo, o funil teria alguns furos para que o encaixe do equipamento não exaurisse o IT-FEx.

A saída do amostrador seria delimitada por um tarugo de *nylon*, material bem resistente a altas temperaturas já previstas pela amostragem e que facilitaria o encaixe do IT-FEx nesse bocal. O tarugo tem 10 cm de comprimento, 2 cm de diâmetro e um furo central de 0,6 cm de diâmetro para acoplar o IT-FEx. O modelo desse amostrador está na Figura 16.

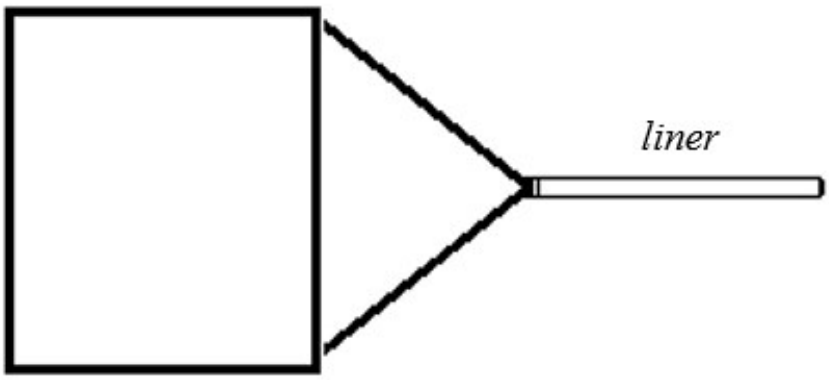
Figura 16 - Amostrador funil vazado



Fonte: Autora.

O amostrador funil foi baseado no mesmo modelo acima, porém todo fechado para conter o fluxo completo do escapamento veicular. Este foi escolhido para ser prototipado e pode ser esquematizado como mostrado na Figura 17 (p. 60).

Figura 17 - Amostrador funil



Fonte: Autora.

O amostrador funil é uma adaptação a um funil doméstico feito de aço inoxidável, com um bocal de 15 cm de diâmetro e sua saída menor de 1,5 cm. Na saída menor, tem-se o tarugo de *nylon*, com um furo de 0,6 cm de diâmetro, dispositivo que ajuda a deslizar o IT-FEx de vidro e não repassa qualquer calor da amostragem.

Esta primeira versão foi desenhada ao modo de ter uma abraçadeira de aço inoxidável, encaixada no funil com hastes de couro para poder acoplar nos canos de descarga de forma autônoma.

Este dispositivo foi projetado para reter o material particulado e os gases do escape de diesel, sendo possível então, analisar todos os compostos advindos do escapamento veicular. O amostrador funil tinha um anteparo no bocal maior para que fosse encaixado um filtro de fibra de vidro, uma barreira como se fosse uma grade, também de aço inoxidável. Nele, cano de descarga ficava completamente encostado no filtro, como pode ser visto na Figura 18 (p. 61).

Figura 18 - Primeira versão do amostrador sem o filtro (a) e com o filtro (b)



Fonte: Autora.

O amostrador funil vazado deixava escapar o fluxo contínuo do escape veicular, devido aos furos localizados na parte côncava do funil. Já o amostrador funil, foi prototipado por conseguir dar passagem a toda emissão do escape veicular.

Com o uso desse amostrador, o processo de colocar e retirar o equipamento do escapamento ficou muito moroso pelo fato da abraçadeira ser mais rígida e isso estava comprometendo a amostragem veicular, já que o amostrador estava ficando acoplado por mais de 30 segundos. Além disso, o ato de colocar e retirar a grade do amostrador por uma pinça dificultava a sua montagem, tendo em vista que os filtros de fibra de vidro são sensíveis ao manuseio.

Pelo escapamento estar diretamente conectado ao amostrador, a vazão de gases do escape corrompia o filtro de fibra de vidro, fazendo com que o material particulado adentrasse ao IT-FEx, danificando irreversivelmente o mesmo, como pode ser visto na Figura 19 (p. 62).

Figura 19 - Filtro de fibra de vidro estourado pelo fluxo de escape (a) e o IT-FEx exaurido pela amostragem em questão (b)



Fonte: Autora.

Esse amostrador tinha uma grade em formato de um anel mais maleável, feito de alumínio, o que fez com o que o fluxo do escape de diesel rompesse rapidamente os filtros de fibra de vidro. Nesse modelo haviam imãs que conectavam essa grade à barreira dos filtros, que se perderam pela vazão da emissão veicular.

Tendo isso ocorrido, houve uma adaptação ao amostrador funil, de modo que o filtro de fibra de vidro não ficasse tão exposto ao escapamento veicular. Foi retirada a abraçadeira que conectava o amostrador ao escapamento, pois ela não dava segurança para autonomia da amostragem.

Um outro amostrador foi confeccionado com uma grade mais segura de aço inoxidável, feita de tela de grelha e aberta para receber todo o escape de diesel, como

pode ser visto na Figura 20. No entanto, o problema de rompimento dos filtros apareceu novamente.

Figura 20 - Amostrador com a grade protetora aberta



Fonte: Autora.

Foi confeccionada outra grade cobrindo todo o funil, para servir como barreira ao fluxo da emissão veicular, já que os filtros utilizados eram bem sensíveis à ruptura. O modelo desse amostrador está ilustrado na Figura 21 (p. 64).

Figura 21 - Protótipo do amostrador detalhe a grade para o filtro



Fonte: Autora.

Logo no amostrador final, essa grade foi replicada, com uma parte soldada a uma espécie de abraçadeira, o que fez com o que o uso de pinças para a retirada da barreira fosse abolido.

Vale ressaltar que nos amostradores citados anteriormente, as grades eram encaixadas manualmente, já que elas não tinham nenhuma conexão com o funil. Pensando nisso e em outras melhorias, foi desenvolvido outro equipamento com as seguintes características.

- Pintura térmica, para dar um acabamento visual ao produto, já que com o calor o aço inoxidável tende a escurecer e o mesmo não ficaria esteticamente comercial.

- Grade soldada no funil com anteparo para abertura e acoplagem do filtro de fibra de vidro, como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Novo amostrador confeccionado



Fonte: Autora.

A ideia é apresentar um amostrador mais robusto, de fácil manuseio e seguro para o mercado. Ele foi confeccionado em aço inoxidável e recebeu uma pintura térmica, de

tinta em *spray* para pintura de partes externas de objetos ou superfícies metálicas, expostas às altas temperaturas, apresentando resistência até 900 °C.

A grade foi mantida, agora com furos menores, que conseguem segurar os filtros utilizados e serve como barreira para minimizar a turbulência devido à vazão da emissão veicular. Ela foi soldada numa ponta do funil e conectada a uma abraçadeira do outro lado, de forma a otimizar a inserção de filtros sem precisar do manuseio de uma pinça para colocar e retirar os filtros e as grades.

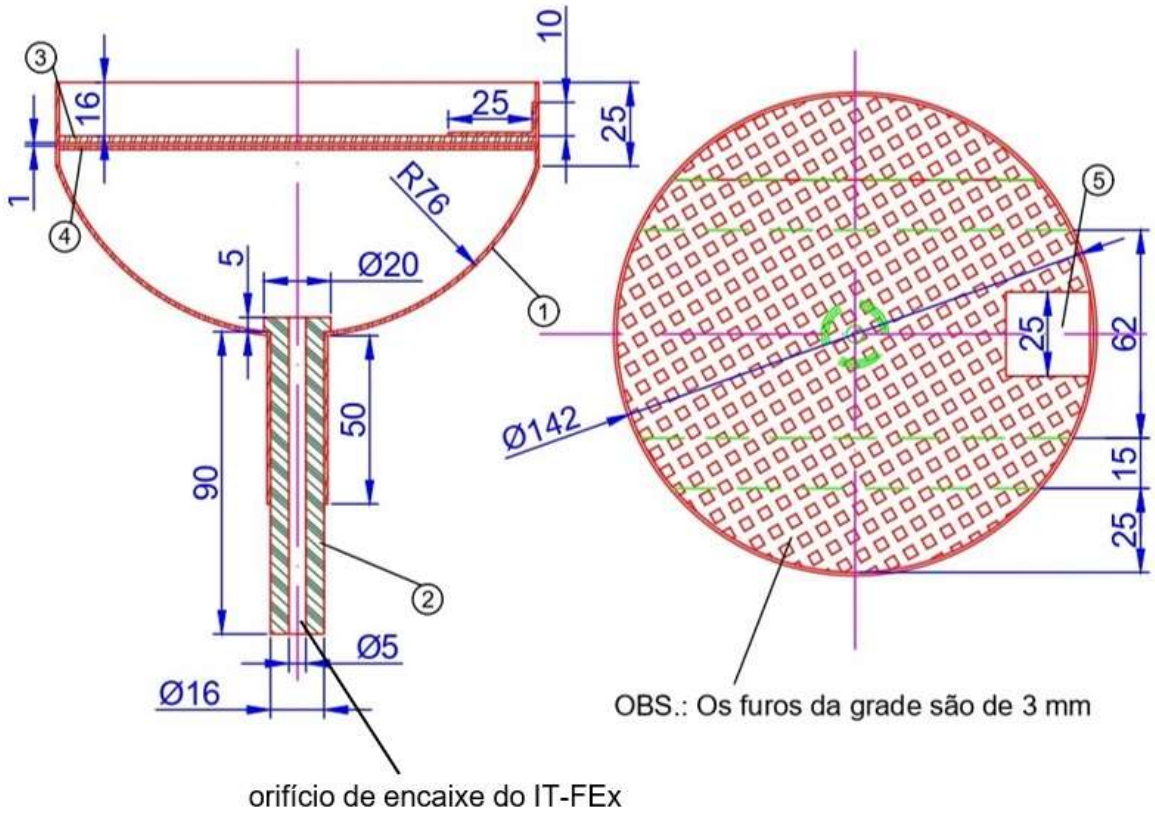
O dispositivo que segura o filtro na parte de baixo foi mantido de forma a fixar melhor os filtros utilizados. Também foi mantido o tarugo de *nylon* para acoplar o IT-FEx no final do bocal menor do funil. Além disso, foram considerados os aspectos apontados no Quadro 2 para a sua prototipagem. O desenho técnico deste amostrador pode ser visto na Figura 23 (p. 67).

Quadro 2 - Características do protótipo do amostrador

Aspecto	**Ordem**
Propósito	Capturar os poluentes do escape de diesel para viabilizar uma análise confiável como uma alternativa para o correto levantamento de emissões atmosféricas de veículos
Material	O amostrador foi feito de aço inoxidável e *nylon* em consonância a criação de um produto sustentável, por favorecer a economia circular, pela utilização de insumos recicláveis e mais duráveis que tenham um ciclo de vida alto
Dimensão	Pequeno, portátil, tendo: 20 cm de comprimento e 15 cm de largura
Custo	O custo médio da confecção de um amostrador é de R$ 41,00, sendo: R$ 25,00 o valor do funil, R$ 3,00 o valor do tarugo, R$ 5,00 o valor da usinagem do tarugo, R$ 5,00 o valor da soldagem do funil, R$ 3,00 o valor da pintura térmica
Tempo	2 horas para a confecção
Detalhamento	A grade para o filtro tem 14 cm de diâmetro, de modo a comportar o filtro de fibra de vidro que vai reter materiais particulados, impedindo que alcancem o IT-FEx
Acabamento superficial	Pintura térmica preta fosca que faz com que o amostrador seja esteticamente comercial, livre de marcas de uso e de exposição ao calor

Fonte: Autora.

Figura 23 - Desenho técnico do amostrador veicular portátil



5	1	Dobradiça	25 x 1 mm	Aço Inoxidável
4	2	Chapa de apoio	15 x 1 mm	Aço Inoxidável
3	1	Grade filtradora	Ø 142 x 2 mm	Aço Inoxidável
2	1	Tarugo coletor	Ø 16 x 95 mm	Nylon
1	1	Funil coletor	Ø 142 x 1 mm	Aço Inoxidável

Fonte: Autora.

Observando esses pontos, podemos apontar a criação de um mínimo produto viável, simples, versátil, sustentável, que pode ser replicado com uma quantidade mínima de esforço e investimento em recursos ambientais e financeiros.

O uso do *liner* com revestimento interno de PDMS possibilita a retenção de muitos compostos, isso pode ser comprovado pelos trabalhos do INTECHLAB já concluídos que o empregaram em pré-concentração. A alta área recoberta pelo polímero no IT-

FEx permite aumentar o fator de pré-concentração, o que aumenta a sensibilidade de detecção de analitos até mesmo em baixas concentrações.

A utilização do filtro de fibra de vidro, serve como barreira física para proteger o IT-FEx da fuligem, bem como para retê-la, permitindo que esta fração também possa ser analisada. O material particulado retido no filtro pode ser analisado tanto em termos de compostos orgânicos menos voláteis retidos na fase particulada, bem como em termos de composição elementar. O filtro contendo a fase particulada retida pode ser submetido a preparo de amostra apropriado para determinação dos poluentes, a qual pode empregar extração com solventes, digestão ácida ou análise direta, a depender do analito.

Os compostos orgânicos da fase particulada podem ser dessorvidos termicamente, sem uso de solventes, capturados via *headspace* ou mesmo com o IT-FEx e, posteriormente, analisados também por cromatografia gasosa.

Já para avaliação da composição elementar, pode-se submeter o filtro a uma digestão ácida, com subsequente análise por uma técnica multielementar. Há ainda a possibilidade de análise direta, sem uso de reagentes adicionais, com o emprego de Fluorescência de Raios-X (FRX) ou de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para análise de metais, por exemplo, o que seria uma alternativa ideal, mantendo a sustentabilidade ambiental desde a amostragem até o fim das análises, visto que seria possível um processo completo sem qualquer uso de solventes.

Como a captura da amostra pelo amostrador consegue atender a diferentes técnicas instrumentais, isto traz uma maior versatilidade de aplicação devido a gama de compostos que podem ser analisados simultaneamente, fazendo com que todos os compostos oriundos dos escapamentos veiculares possam ser identificados e quantificados. Além disso, pode-se citar algumas vantagens e desvantagens do uso deste equipamento, como exposto no Quadro 3 (p. 69).

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens do amostrador veicular portátil

Equipamento	Vantagens	Desvantagens
Amostrador veicular portátil	- Custo muito baixo - Muito simples de operar - Não depende de energia elétrica - Pode ser usado em grande número - Alta eficiência - Não exige manutenção ou calibração - Amostragem direta na fonte - Pode ser aplicado para todos os poluentes do escape de diesel	- Exige trabalho de desenvolvimento e análise cromatográfica - Resultados medidos não imediatos

Fonte: Autora.

O amostrador veicular portátil é um dispositivo pequeno, leve, de custo baixo, que não necessita de eletricidade para realizar a coleta de poluentes e pode ser facilmente transportado, instalado e operado, diferentemente dos dispositivos presentes na literatura.

É uma proposta que atende a análise dos compostos elucidados por trabalhos anteriores, como CO, CO_2, HC, NO, NO_x e NO_2, PM $_{2,5}$ e os COVs, e contempla todos os outros poluentes do escape de diesel, como os óxidos de enxofre, nitro-HPAs, amônia, formaldeído, N_2, H_2O, O_2, metanol, etileno, formaldeído, benzeno, naftaleno, pireno, antraceno, carbono negro, carbono elementar, metais e dentre outros compostos gasosos, sólidos e semi-sólidos.

Assim, a maior diferenciação do amostrador veicular portátil para as tecnologias mais atuais presentes no mercado, é a possibilidade de leitura de todos os compostos do escape de diesel de forma segura por combinação de diferentes técnicas instrumentais e independentemente do uso de energia, como os PEMS requerem.

O amostrador veicular portátil viabiliza o seu uso para a quantificação de poluentes na fração gasosa e na particulada, dentre as emissões dos escapamentos veiculares. Por meio da utilização dele, é possível mensurar os gases de efeito estufa,

possibilitando ao transporte de cargas brasileiro, um levantamento mais preciso para o inventário de emissões atmosféricas das empresas, e, contribuindo consequentemente para estratégias mais direcionadas para redução e compensação de emissões.

Ele é um produto com um custo-benefício interessante para o mercado, já que poucos materiais foram empregados na construção do equipamento fazendo com que o seu valor seja baixo. Mesmo com a utilização praticamente infinita, o amostrador pode ser reciclado por completo, trazendo um aspecto de sustentabilidade à essa inovação.

Não obstante, a confecção do amostrador de acordo com a prototipagem ágil traz a possibilidade do invento ser produzido em larga escala, de forma rápida, fácil e eficaz. A utilização de aço inox e *nylon* é estratégica nesse quesito, já que o manuseio desses materiais é menor em comparação a confecção dos amostradores disponíveis no mercado.

5.2 Amostragem veicular

Para 30 segundos e 1 minuto a resposta do analito no cromatógrafo deu-se eficiente, no entanto, a partir de 1 minuto o amostrador começou a esquentar a mão da operadora, trazendo insegurança para a amostragem.

Além disso, observou-se que para uma amostragem de 30 segundos, a área do analito no cromatograma não teve uma variação estatística significativa, se comparado a 1 minuto, como pode ser visto pelos dados apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Triplicata de amostragem em função do tempo e área de CO_2 da emissão veicular

	Área	
IT-FEx	**30 segundos**	**1 minuto**
1	44541804	49384817
2	42920757	36594920
3	39499302	34560537

Fonte: Autora.

Tabela 5 - Testes estatísticos F e T

Variância	0,09306463	Possuem variância iguais
Média	0,68309296	Possuem médias iguais

Nível de significância: 95%.

Fonte: Autora.

Com 2 minutos o IT-FEx foi danificado, devido à alta concentração de fuligem que alcançou o tubo, comprometendo a utilização dele, tendo em vista que houve passagem de material particulado atingindo o IT-FEx, sendo que o material particulado se aderiu ao PDMS do aparato de forma irreversível, mesmo com várias tentativas de limpeza do tubo.

A amostragem aqueceu o amostrador, implicando em riscos ao operador. Isto pois o escapamento veicular sofre aquecimento, o qual se verificou que depende da eficiência operacional do tipo de motor do veículo, que é dependente da tecnologia disponível na data de sua fabricação.

A variação de temperatura no cano de descarga foi verificada pela medição em três veículos de diferentes anos de fabricação por triplicatas, conforme registrado na Tabela 6. Em face disso, determinou-se a utilização de EPIs (equipamentos de proteção individual), como luvas térmicas conjugadas a luvas nitrílicas e luvas de raspa para uma amostragem segura.

Tabela 6 - Temperaturas aferidas no escapamento diante da amostragem veicular

Ano de fabricação do veículo	Temperatura inicial da amostragem	Temperatura final da amostragem
2012	30 ºC	50 ºC
2006	60 ºC	80 ºC
1996	100 ºC	120 ºC

Fonte: Autora.

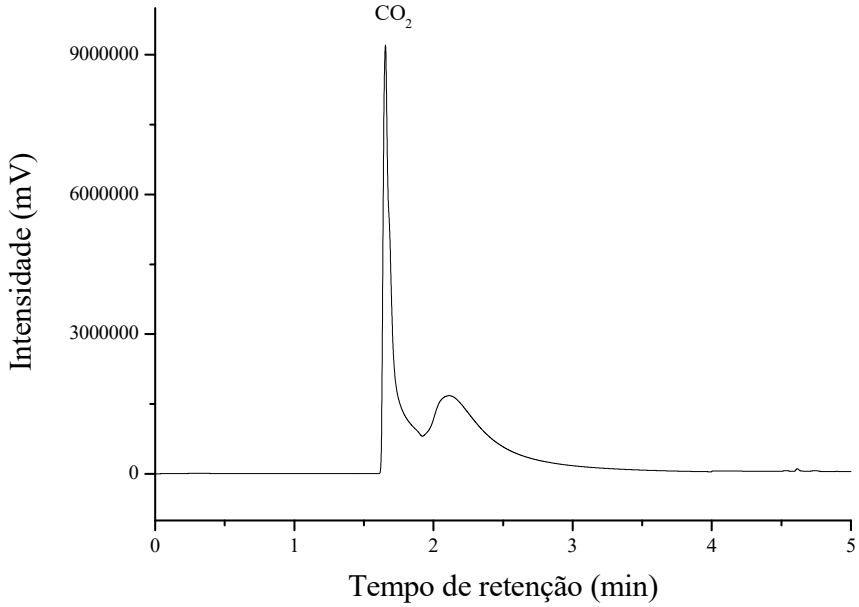
Então, pensando na otimização do método e no atendimento à operacionalização do transporte de cargas, a amostragem *in loco* ficou determinada em 30 segundos. Isso é interessante, pois o veículo a ser amostrado, pode estar sendo carregado ou

descarregado em transportadoras, atendendo ao conceito de entrega ágil ou enxuta. Se for para ser analisada a conformidade ambiental, pode-se amostrar o veículo ao mesmo tempo em que se atestam as condições de dirigibilidade do motorista.

5.3 Testes preliminares para determinação do método cromatográfico

Com a metodologia de Pascale (2017) foi possível detectar o CO_2, como pode ser visto na Figura 24.

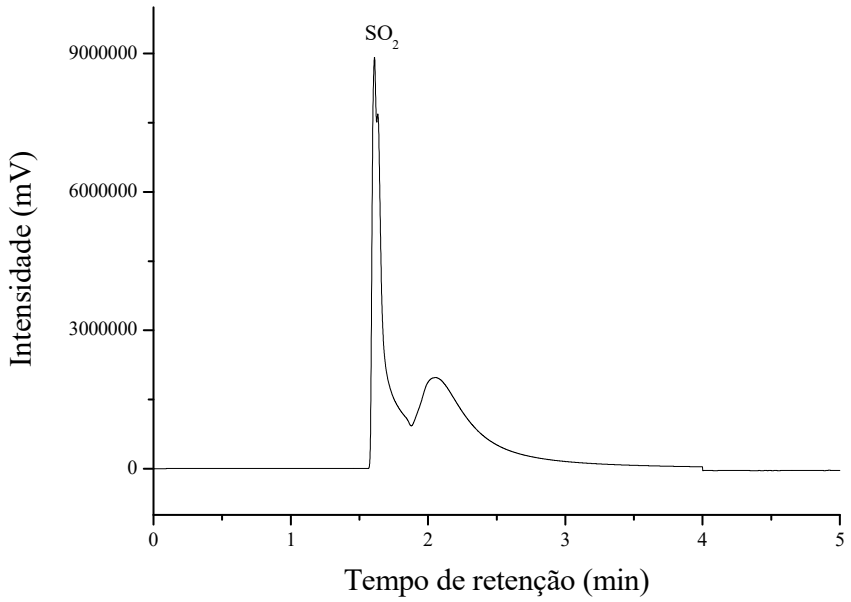
Figura 24 - Cromatograma do CO_2 proveniente da reação



Fonte: Autora.

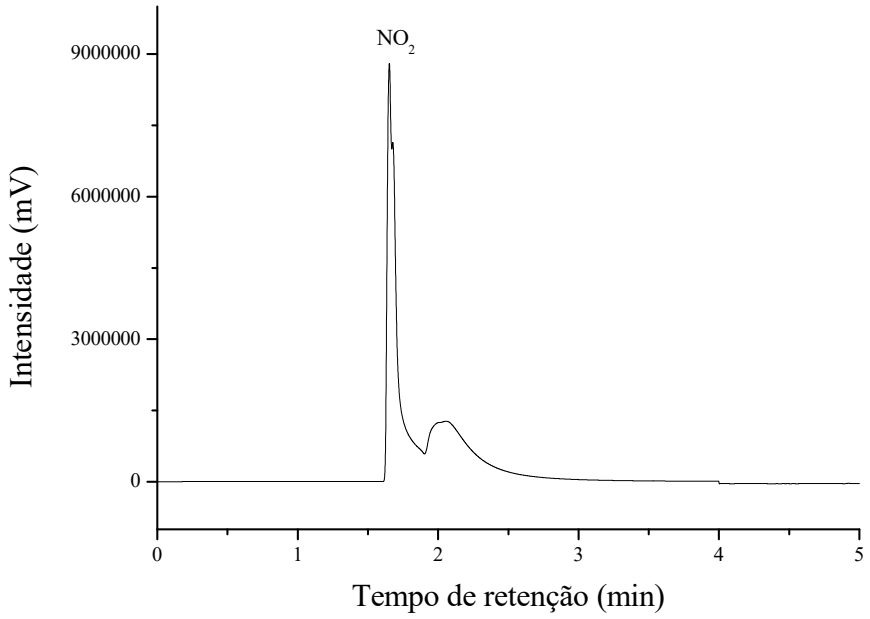
Os testes preliminares para determinação do método cromatográfico foram eficientes, mostrando a adsorção de CO_2 e da emissão do escapamento veicular ao IT-FEx. No entanto, os cromatogramas sequentes apresentaram tempos de retenção para o SO_2 (Figura 25 p. 73) e o NO_2 (Figura 26, p. 73) iguais, não sendo possível identificar a seletividade dos compostos analisados.

Figura 25 - Cromatograma do SO_2 proveniente da reação



Fonte: Autora.

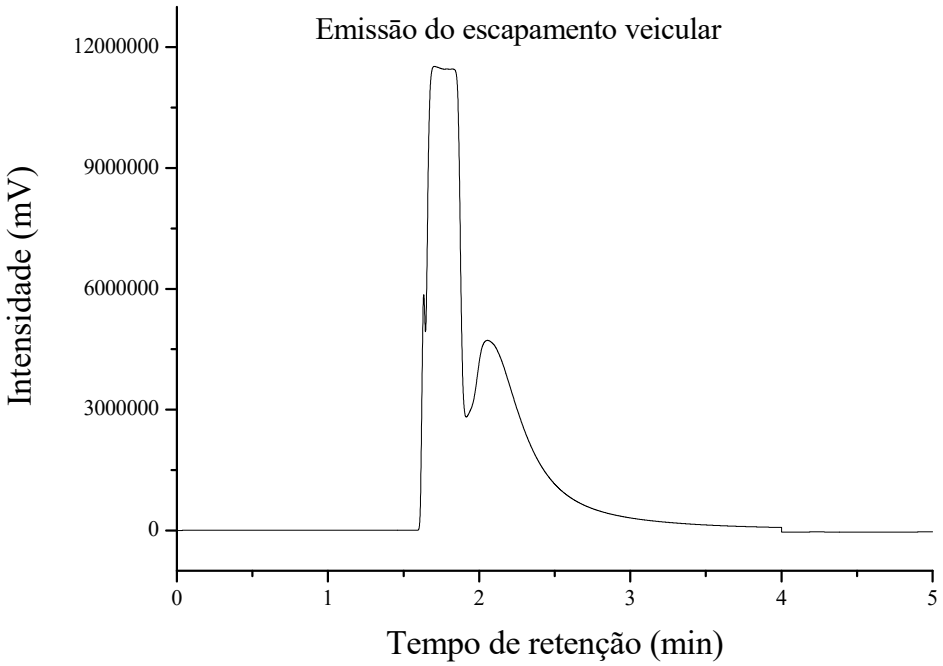
Figura 26 - Cromatograma do NO_2 proveniente da reação



Fonte: Autora.

Ainda, ao realizar a análise cromatográfica da emissão veicular (Figura 27, p. 74), foi possível apontar que ambos analitos apresentaram um tempo de retenção também semelhante, e ainda que a coluna utilizada não conseguia separar os compostos gasosos, coeluindo o CO_2, SO_2 e NO_2 a outros componentes do escape de diesel.

Figura 27 - Cromatograma prévio da amostragem veicular



Fonte: Autora

Estas análises foram importantes para apontar que a coluna utilizada não conseguia separar os óxidos gasosos e que o método utilizado tinha baixa resolução para CO_2. O que se fez necessário o ajuste da metodologia para utilização de uma coluna específica para gases.

Sendo assim, foi feita a troca da coluna para a HP-PLOT-Q, desenvolvida para a separação de compostos polares e não polares, sendo utilizada especialmente para CO_2, CH_4, ar/CO, óxidos de enxofre e nitrogênio, que são compostos advindos do escape de diesel.

5.4 Resolução de ar e CO_2 pelo novo método cromatográfico com a coluna de gases

Foi confeccionado um sistema fechado para poder verificar a capacidade do cromatógrafo de produzir áreas proporcionais às diferentes concentrações de CO_2. Foi realizada uma amostragem para misturas de ar e CO_2.

Em seguida, o IT-FEx foi removido da caixa e levado até o cromatógrafo para análise com base no método da Agilent para resolução de ar/CO e CO_2 por meio de duas replicatas. O sistema montado pode ser visto na Figura 28.

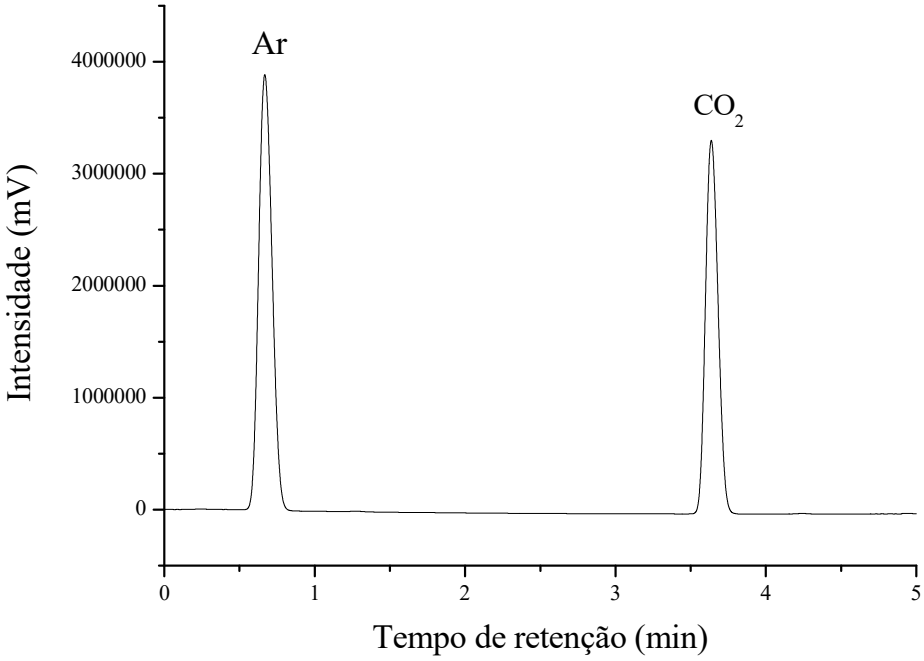
Figura 28 - Caixa de acrílico utilizado no trabalho



Fonte: Autora.

O método proposto pela Agilent, fabricante da coluna utilizada, prevê a saída da mistura ar/CO antes do que o CO_2. Com isso, trouxe uma expectativa para a separação desses gases diante da amostragem realizada com o sistema de ar e CO_2. O ensaio apontou boa separação do pico de CO_2, com uma boa resolução dos picos como pode ser visto na Figura 29 (p. 76).

Figura 29 – 1º cromatograma das proporções de ar e CO_2

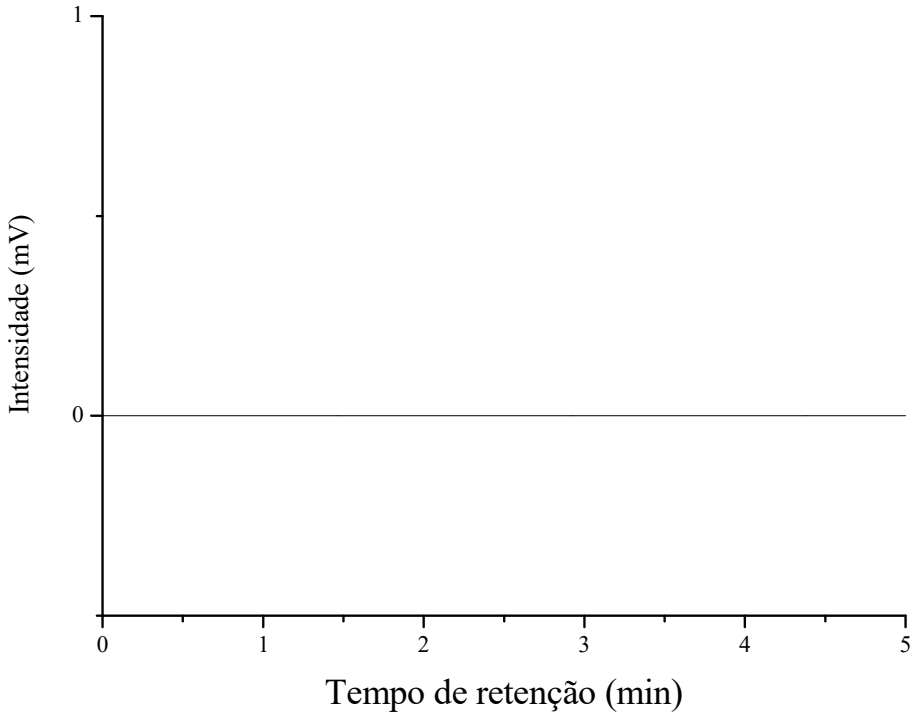


Fonte: Autora.

As replicatas apresentaram a mesma ordem de saída de analitos e tempo de retenção iguais para o ar e o CO_2. Com a metodologia ajustada para as condições do cromatógrafo, os mesmos picos podem ser observados em consonância a ordem de saída dos gases. Sendo assim, existe uma sensibilidade no uso do IT-FEx para adsorção de CO_2 e consequentemente, é possível separar CO_2 da mistura diante do método construído.

Para apontar que a amostragem sequencial pode ser realizada sem interferências dos analitos, já que o ar e o CO_2 podem ser adsorvidos pelo IT-FEx e consequentemente dessorvidos com o processo de análise no cromatógrafo gasoso, foi realizado o teste de memória, conforme a Figura 30 (p. 77).

Figura 30 - Cromatograma do teste de efeito memória



Fonte: Autora.

O cromatograma realizado pela purga da Figura 30 não apresentou quaisquer sinais de possíveis interferentes na análise, o que demonstra que o processo de dessorção de ar e CO_2 é eficiente. Entretanto, é preciso dar continuidade aos testes de proporcionalidade para a construção de uma curva de calibração e consequentemente desenvolver a validação analítica com as figuras de método regulamentadas pelo Manual de Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2016).

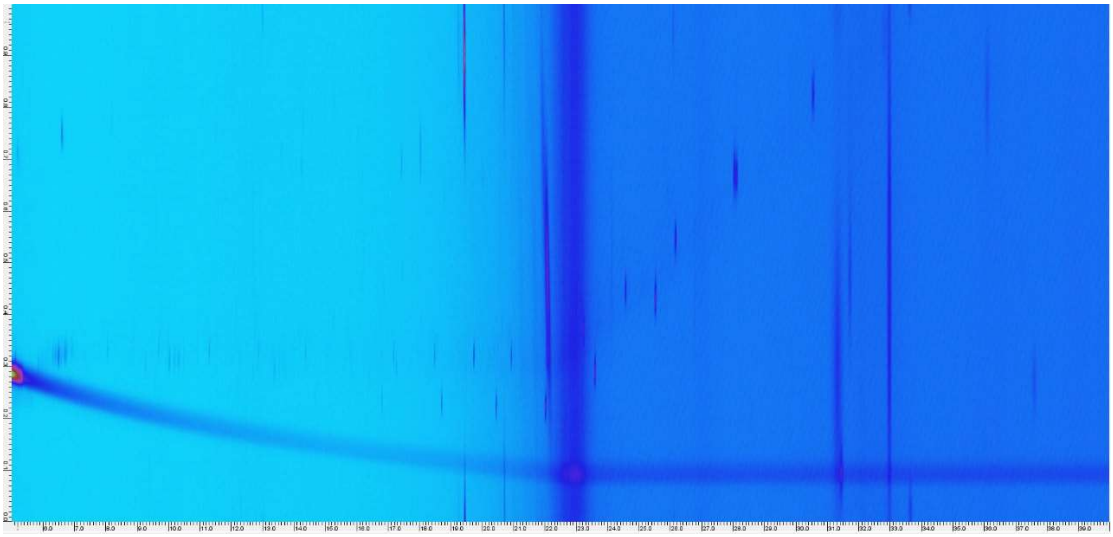
O BID é um detector universal diante de cromatografia gasosa, capaz de detectar uma gama de compostos orgânicos e inorgânicos, como H_2, O_2, N_2, CH_4, CO, CO_2 e SO_2. A sua energia de ionização fornecida pelo plasma de He de 17,7 eV (elétron-volts) faz com que toda espécie ionizável a essa energia, possa ser detectada pelo aparelho. A técnica permite que compostos em baixíssimas concentrações possam ser identificados e possui menor variação da relação de sinal e ruído, fazendo com que as respostas das análises da amostragem veicular possa ser reprodutíveis, mesmo

com o uso prolongado do detector. Por fim, a utilização do GC-BID é um diferencial, já que o BID é um dos detectores mais novos para utilização da cromatografia gasosa (WANG et al., 2014).

5.5 Análise da varredura de compostos utilizando o GCxGC/FID

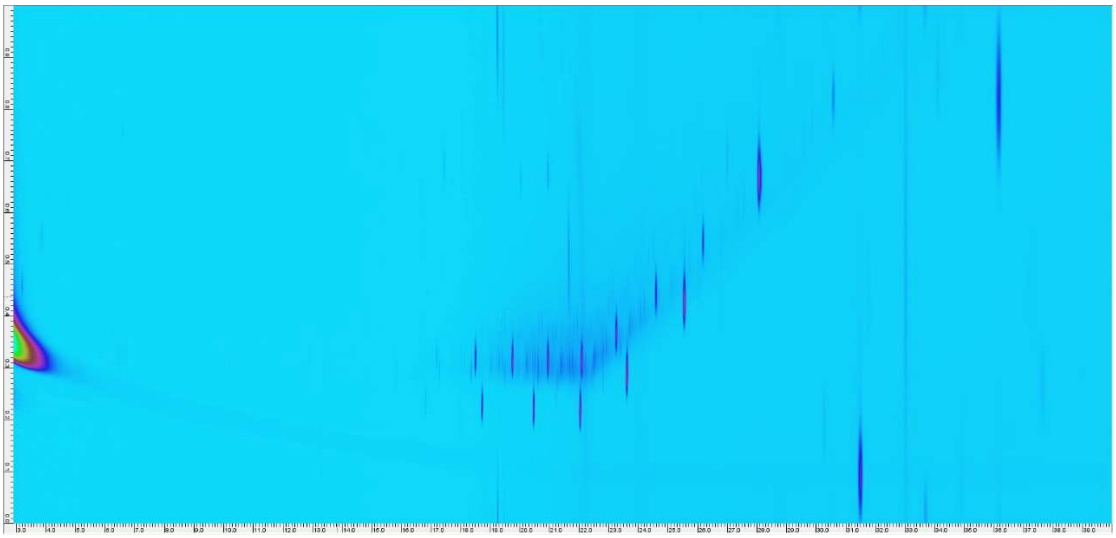
A Figura 31 apresenta o cromatograma obtido pela injeção apenas do diclorometano, sendo este o branco do solvente puro. As Figuras 31 e 32 (p. 79), contudo, apresentam os cromatogramas referentes às análises de extração no dispositivo IT-FEx, sendo a Figura 31 referente ao branco da extração (exclusivamente diclorometano) e a Figura 32 (p. 79), referente à extração pós amostragem no veículo à diesel.

Figura 31 - Branco do solvente



Fonte: Autora.

Figura 32 - Branco do IT-FEx

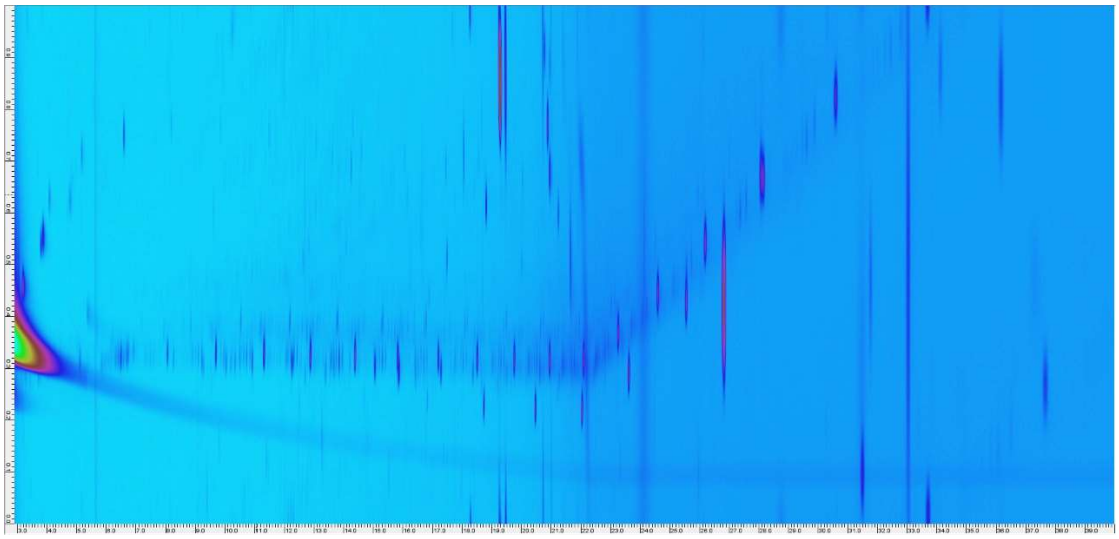


Fonte: Autora.

As Figuras 31 (p. 78) e 32 apresentam picos em tempos de retenção iguais, que indicam a presença de mesmos compostos nas duas amostras. Por meio da Figura 32, é possível apontar a capacidade de pré-concentração do IT-FEx, já que os picos obtidos tiveram maior intensidade, indicando que o dispositivo adsorveu e concentrou as impurezas do solvente.

O método de análise junto ao GCxGC/FID consegue detectar diferentes analitos, como pode ser visto na Figura 33. Pode-se observar inúmeros picos, resultantes da alta sensibilidade do FID para detecção de compostos orgânicos, além do ganho da técnica GCxGC.

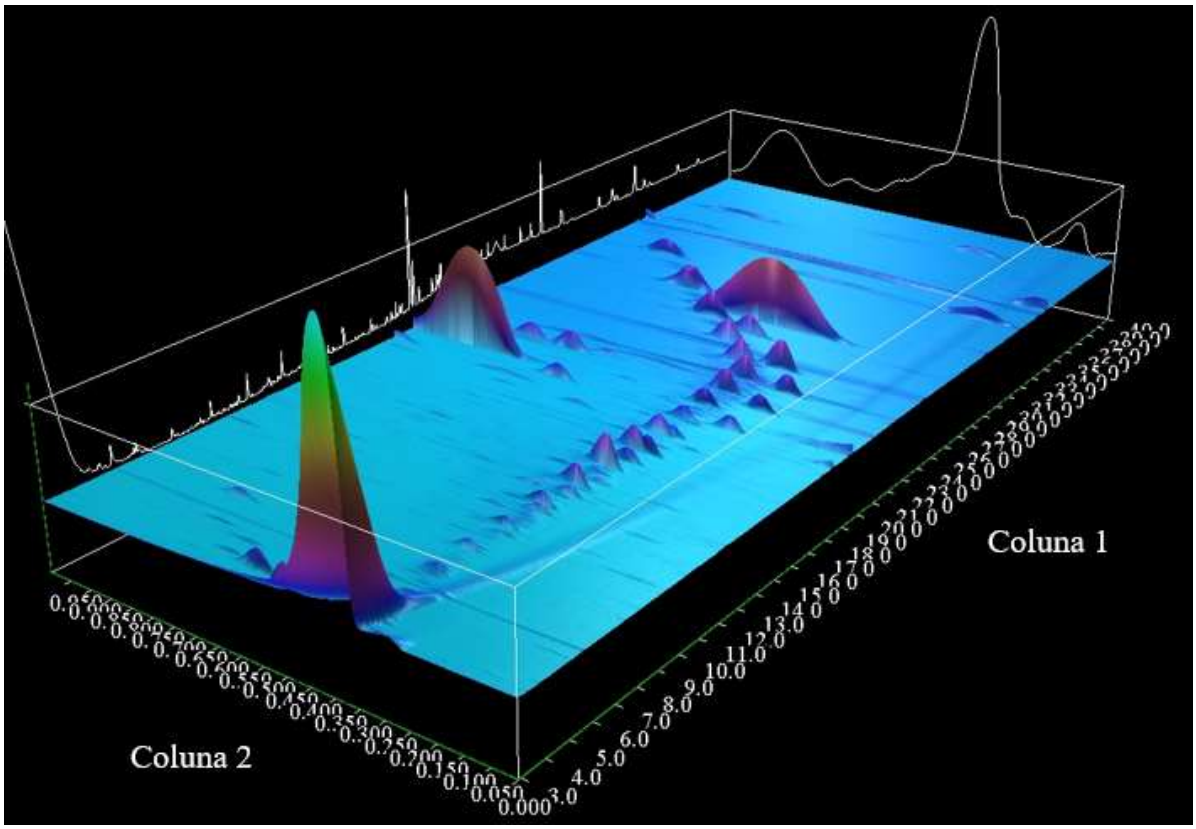
Figura 33 - Varredura de compostos utilizando GCxGC/FID



Fonte: Autora.

Para melhorar a percepção da grande quantidade de compostos emitidos no escapamento amostrado e que foram capturados pelo IT-Fex, conforme visto no cromatograma da Figura 33, foi alterada a configuração para o modo 3D, que pode ser visto na Figura 34 (p. 81). Com o cromatograma 3D, é possível ver a diferença na intensidade dos picos dos compostos orgânicos da emissão de diesel, demonstrando a presença de vários compostos provenientes da emissão do veículo amostrado, que foram adsorvidos no IT-FEx e detectados no GCxGC/FID. Destaca-se que devido ao tipo de detector empregado, somente os compostos orgânicos são visualizados neste cromatograma.

Figura 34 - Varredura de compostos utilizando GCxGC/FID em 3D



Fonte: Autora.

Os picos que estão presentes na Figura 33 (p. 80) e não estão evidentes nas Figuras 31 (p. 78) e 32 (p. 79) elucidam os compostos oriundos do escape de diesel e são melhor visualizados na Figura 34.

Dentre a análise da emissão do escapamento veicular, é gerada uma gama de poluentes, que impactam diretamente na qualidade do ar, dentre os quais diversos COVs, que são precursores de componentes secundários do ar, ao exemplo do ozônio na troposfera.

Zhang et al. (2018) analisou a emissão do escape de diesel por meio das técnicas de GC/FID e GC/MS e encontrou várias espécies de COVs, sendo 28 alcanos, 11 alcenos, 1 alcino, 16 aromáticos, 22 halocarbonos, 14 COVs oxigenados e 5 não identificados. É factível a presença desses compostos na análise cromatográfica, no entanto, é preciso associar a técnica de GC/MS para identificação exata de cada

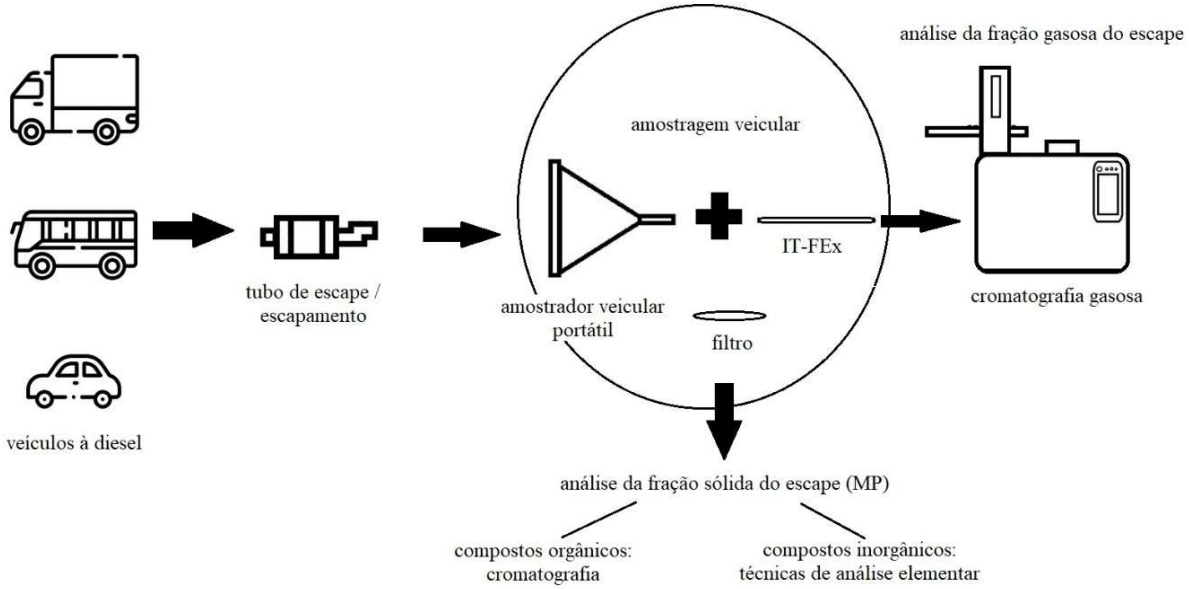
poluente veicular ou utilizar os padrões analíticos de cada poluente veiculado a amostra.

A varredura de compostos utilizando o GCxGC/FID é essencial, porque o FID é muito estável para compostos orgânicos, possui ampla faixa linear, boa resolução e alta sensibilidade para hidrocarbonetos e a sua utilização para detecção de compostos da emissão veicular traz a capacidade de ionizar e detectar todas os compostos com ligações C-H, sabendo que estes, também formam o escape de diesel por meio da queima incompleta do combustível (NASCIMENTO, 2018).

Em suma, o trabalho desenvolvido (Figura 35, p. 83) contempla a amostragem de veículos movidos a diesel pelo tubo de escape / escapamento veicular, independente do diâmetro do acessório. A amostragem veicular é realizada por um amostrador veicular portátil, do tipo passivo, onde é acoplado o dispositivo IT-FEx para pré-concentração de compostos gasosos advindos da exaustão de diesel.

O processo acontece durante 30 segundos por meio da simulação das condições de dirigibilidade conforme a Instrução Normativa IBAMA nº 6/2010 em tempos de aceleração e desaceleração. Sendo o objetivo analisar CO_2, o método desenvolvido para GC-BID fornece o resultado em 5 minutos. A fração sólida retida nos filtros do amostrador pode ser analisada para determinação de material particulado, permitindo análises de composição, tanto orgânicas como inorgânicas.

Figura 35 - Processo de amostragem veicular por meio do amostrador veicular portátil



Fonte: Autora.

6 CONCLUSÃO

O amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel é um produto sustentável que apresenta uma versatilidade quanto à captura de poluentes das emissões veiculares, podendo ser aplicável para amostragem de compostos orgânicos, óxidos gasosos, dentre eles, o CO_2 e também de material particulado.

A construção do protótipo é ágil, de baixo custo, eficaz e comercialmente interessante, se comparado aos amostradores utilizados no mercado, já que o custo de produção de cada amostrador foi de R$ 41,00, nos dias atuais, isto porque, poucos materiais foram empregados na construção do equipamento e este pode ser reutilizado muitas vezes, e posteriormente ao fim de sua vida útil, pode ser reciclado.

Nesse sentido, o amostrador veicular portátil é uma espécie de amostrador passivo, por se tratar de um equipamento que direciona o fluxo da emissão do escapamento para o IT-FEx, fazendo que o mesmo adsorva os compostos do escape de diesel. Bem como por ser caracterizado como um produto sustentável, de baixo custo, que não produz ruído, de fácil manuseio e que não necessita de energia elétrica ou de manutenções, calibrações para a sua operação.

No que tange às emissões de gases de efeito estufa, o amostrador veicular portátil poderá ser empregado como instrumento de mensuração do CO_2 equivalente, para a correta elaboração do inventário de carbono das empresas, para análise de ações de melhoria que visam a redução da emissão e consequentemente na compensação mais justa deste poluente.

O amostrador portátil veicular é um produto sustentável e está relacionado à materialidade do ODS 9 – Industria, Inovação e Infraestrutura, junto a meta 9.4 pela maior adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos (ONU BRASIL, 2022).

A utilização do IT-FEx demonstra alta sensibilidade para adsorção de compostos gasosos, o que faz com que esse aparato seja adequado para a amostragem de

poluentes do escape de diesel. O IT-FEx não apresenta efeito memória para o CO_2 e o ar, apontando que já com a primeira dessorção no cromatógrafo gasoso é possível dessorver todos os analitos adsorvidos pelo PDMS. Isso é importante para garantir a repetibilidade da amostragem e reduzir os custos e o tempo de operação do amostrador.

As condições de amostragem veicular do escape de diesel foram otimizadas para um processo oportuno, tendo em vista o curto tempo de operação e a possibilidade de análises diretas multielementares ou multicompostos em um menor espaço de tempo, quando se comparado a metodologias de aferição do escape veicular.

Ainda, a amostragem veicular pode ser útil para elaboração de inventário de emissões atmosféricas veiculares, incluindo poluentes previstos nos padrões de qualidade do ar e também para outros gases não legislados.

O método analítico para determinação de CO_2 de escape de diesel via cromatografia gasosa com detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (GC/BID) permitiu a obtenção de picos cromatográficos para ar e CO_2.

A varredura de compostos orgânicos oriundos do escape de diesel utilizando cromatografia gasosa bidimensional (GCxGC/FID) possibilitou a detecção de vários compostos orgânicos, provenientes de emissão de veículo a diesel. A utilização do amostrador veicular portátil permite que esses compostos possam ser quantificados para maior controle da qualidade do ar e consequentemente, para garantir a saúde ambiental do nosso meio.

De forma geral, o desenvolvimento do amostrador veicular portátil junto ao seu processo de amostragem *in loco* e cromatográfico é uma inovação tecnológica sustentável e multidisciplinar, que envolve a prototipagem e a química analítica, à luz das mais recentes tecnologias, como a prototipagem ágil e a cromatografia gasosa.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante da perspectiva de poucas literaturas envolvendo a criação de um amostrador veicular portátil junto ao seu processo de amostragem *in loco* combinado a análises abrangentes, existe a necessidade do desenvolvimento de mais trabalhos científicos envolvendo o aprimoramento do tema. É possível apontar uma gama de possibilidade de estudos, que podem ser desenvolvidos a partir do presente trabalho, que são elencados abaixo:

- Validação da metodologia cromatográfica proposta para identificação de CO_2 com a utilização do GC/BID.
- Prototipagem do amostrador via impressão 3D.
- Aplicação da metodologia para todos os gases da emissão veicular.
- Elaboração da pegada de carbono diária por tipo de veículo.
- Desenvolvimento mais justo do Escopo 1 do Inventário de GEEs de acordo com a frota veicular.
- Realização do teste de estabilidade das amostras para correto manuseio e transporte sem interferência do ambiente ao decorrer do tempo.
- Mensuração da vazão veicular por meio de um tubo de acoplamento.
- Identificação dos compostos da varredura pelo GCxGC.
- Validação do método cromatográfico da varredura de compostos com a utilização do GCxGC/FID.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 6016: Gás de escapamento de motor diesel. Avaliação de teor de fuligem com a Escala Ringelmann.** Rio de Janeiro, 2015.

ADAM, T. W., CHIRICO, R. CLAIROTTE, M., ELSASSER, M., MANFREDI, U., MARTINI, G., SKLORZ, M., STREIBEL, T., HERIGA, M. F., DECARLO, P. F., BALTENSPERGER, U., DE SANTI, G., KRASENBRINK, A., ZIMMERMANN, R., PREVOT, A. S. H., ASTORGA, C. **Application of modern online instrumentation for chemical analysis of gas and particulate phases of exhaust at the European Commission Heavy-Duty Vehicle Emission Laboratory**. Analytical Chemistry. V. 83, p. 67-76, 2011.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis.** 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>. Acesso em 12 de abr. de 2022.

AGILENT. **Baseline resolution of air/CO, CO_2 and methane in a natural gas sample.** Estados Unidos, 2003.

ALAM, M. S., ZERAATI-REZAI, A. M. S., LIAMG, Z., STARK, C., XU, H., MACKENZIE, A. R., HARRISON, R. M. **Mapping and quantifying isomer sets of hydrocarbons in diesel exhaust, lubricating oil and diesel fuel samples using GC × GC-ToF-MS.** Atmospheric Measurement Techniques. V. 11, p. 3047–3058, 2018.

BALLOU, R. H. **Logística Empresarial: transporte, administração de materiais e distribuição física.** V. 1, 2010.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L., MIERZWA, J. C., BARROS, M. T. L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S., GALLARDO, A., BONNECARRE, J., SOUZA, T., CONTRERA, R. **Introdução à engenharia ambiental.** 3ª edição. 2021.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 6 de 8 de junho de 2010.** Dispõe sobre estabelecer os requisitos técnicos para regulamentar os procedimentos para avaliação do estado de manutenção dos veículos em uso. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

BRASIL. **PROCONVE: Programa de controle de poluição do ar por veículos automotores.** 2021. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>. Acesso em 02 de fev. de 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986 que institui o PROCONVE.** Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores – PROCONVE. Conselho Nacional do Meio Ambiente

(CONAMA). Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=41>. Acesso em 02 de fev. de 2022.
BRASIL. **Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990.** Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: https://www.ibram.df.gov.br/images/resol_03.pdf. Acesso em 02 de fev. de 2022.

BRASIL. **Resolução nº 418 de 25 de novembro de 2009**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=115400>. Acesso em 02 de fev. de 2022.

BRASIL. **Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018.** Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603>. Acesso em 02 de fev. de 2022.

CALDEIRA, G. S. **Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas.** Trabalho de Dissertação (CEFET-MG). 2020.

CARMO, G. P. **Prototipagem para análise de voláteis em Headspace por cromatografia gasosa.** Dissertação de Mestrado (CEFET-MG). 2018.

CETESB. **Ficha de informação Toxicológica do Diesel.** Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Diesel.pdf>. Acesso em 12 de abr. de 2022.

CETESB. **Laboratório de Emissão Veicular**. 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/laboratorio-de-emissao-veicular/>. Acesso em 12 de abr. de 2022.

CETESB. **Determinação do grau de enegrecimento da fumaça emitida por fontes estacionárias utilizando a escala de Ringelmann reduzida.** Método de ensaio. 1979.

CETESB. **PROCONVE.** 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/proconve/>. Acesso em 10 de abr. de 2022.

CHAPMAN, L. **Transport and climate change: a review**. Journal of Transport Geography. Journal of Transport Geography. V. 15, p. 354-367, 2007.

CHIU, M. C., CHU, C. H. **Review of sustainable product design from life cycle perspectives.** International Journal Of Precision Engineering And Manufacturing. V. 13, p. 1259-1272, 2012.

CNT. **Plano CNT de Transporte e Logística.** Confederação Nacional do Transporte. 2018.

CNT. **Anuário CNT do Transporte: Estatísticas Consolidadas**. Confederação Nacional do Transporte. 2021.

DESPOLUIR. **Apresentação.** CNT e SEST-SENAT. 2022. Disponível em: https://www.despoluir.org.br/paginas/apresentacao. Acessado em 12 de abr. de 2022.

FAN, Y. V., PERRY, S., KLEMES, J. J., LEE, C. T. **A review on air emissions assessment: Transportation.** Journal of Cleaner Production. V. 194, p. 673-684, 2018.

FORBES, P. B. C., GENDENHUYS, G-L, NSIBANDEM S. A., ROHWER, E. R., ZIMMERMANN, R. **Characterisation of atmospheric semi-volatile organic compounds.** Clean Air Journal. Vol. 23, p. 3-6, 2013.

GALLUS, J., KIRCHNER, U., VOGT, R., BENTER, T. **Impact of driving style and road grade on gaseous exhaust emissions of passenger vehicles measured by a Portable Emission Measurement System (PEMS).** Transportation Research Part D: Transport and Environment. V. 52, p. 215-226, 2017.

GELDENHUYS, G., WATTRUS, M., FORBES, P.B.C. Forbes. **Gas and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbon emission factors from a diesel vehicle engine: Effect of operating modes in a developing country context**. Atmospheric Environment: X. V. 13, p. 1-10, 2022.

GIECHASKIEL, B., CASADEI, S., ROSSI, T., FORLONI, F., DOMENICO, A. **Measurements of the Emissions of a "Golden" Vehicle at SevenLaboratories with Portable EmissionMeasurement Systems (PEMS).** Sustainability. V. 13, p. 1-13, 2021.

GLOBAL CARBON PROJECT. **Emissions 2021.** 2021. Disponível em: <https://www.globalcarbonproject.org/global/images/carbonbudget/Infographic_Emissions2021.pdf>. Acesso em 13 de dez. 2021.

GONET, T., MAHER, B. A., KUKUTSCHOVÁ, J. **Source apportionment of magnetite particles in roadside airborne particulate matter.** Science of The Total Environment. V. 752, p. 1-12, 2021.

HAO, Y., GAO, C., DENG, S., YUAN, M., SONG, W., LU, Z., QIU, Z. **Chemical characterisation of $PM_{2.5}$ emitted from motor vehicles powered by diesel, gasoline, natural gas and methanol fuel.** Science of The Total Environment. V. 674, p. 128-139, 2019.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos.** Coordenação Geral de Acreditação. 2016.

IPCC. **Climate Change 2022: Impacts, adaptation, and vunerability**. Summary of policymakers. 2022. Disponível em: <https://report.ipcc.ch/ar6wg2/pdf/IPCC_AR6_WGII_FinalDraft_FullReport.pdf>. Acesso em 02 de mar. 2022.

IUPAC. **Pure and Applied Chemistry.** V. 94, 2022.

JO, S-H.; KIM, K-H. **The applicability of a large-volume injection (LVI) system for quantitative analysis of permanent gases O_2 and N_2 using a gas chromatograph/barrier discharge ionization detector**. Environ Monit Assess. V. 189, p. 316-326, 2017.

JUNIOR, O. C., JUNIOR, A. S., SANT'ANNA, A. M. O. **Método de decisão dos processos de prototipagem rápida na concepção de novos produtos.** Gestão da Produção. São Carlos, 2015.
LEE, K., GREENSTONE, M. **Air Quality Life Index®.** Energy Policy Institute. University of Chicago. 2021.

LEIßING, M., WINTER, M. WIEMERS-MEYER, S. **A Method for Quantitative Analysis of Gases Evolving During Formation Applied on $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}CO_{0.2}O_2$ II Natural Graphite Lithium Ion Battery Cells Using Gas Chromatography - Barrier Discharge Ionization Detector.** Journal of Chromatography A. V. 1622, p. 1-7, 2020.

LIANG, Z., SALEHI, F., YU, Z., WANG, C., CHEN, L. **Characterizing the gaseous and particulate SVOC emissions of a commercial light-duty compression ignition engine via GCxGC-ToF-MS**. Fuel. V. 284, p. 1-11, 2021.

LIAQUAT, A. M., KALAM, M. A., MASJUKI, H. H., JAVED, M. H. **Potential emissions reduction in road transport sector using biofuel in developing countries.** Atmospheric Environment. V. 44, p. 3869-3877, 2010.

LIN,Y-C., LI, LI, Y-C., AMESHO, K. T. T., CHOU, F-C, CHENG, P-C. **Characterization and quantification of PM2.5 emissions and PAHs concentration in PM2.5 from the exhausts of diesel vehicles with various accumulated mileages.** Science of The Total Environment. V. 660, p. 188-198, 2019.

LIN,Y-C., LI, LI, Y-C., AMESHO, K. T. T., SHANGDIAR, S., CHOU, F-C, CHENG, P-C
Chemical characterization of PM2.5 emissions and atmospheric metallic element concentrations in PM2.5 emitted from mobile source gasoline-fueled vehicles. Science of The Total Environment. V. 739, p. 1-9, 2020.

LUJÁN, J. M., BERMÚDEZ, V., DOLZ, V., MONSALVE-SERRANO, J. **An assessment of the real-world driving gaseous emissions from a Euro 6 light-duty diesel vehicle using a portable emissions measurement system (PEMS).** Atmospheric Environment. V. 174, p. 112-121, 2018.

LUNDSTEDT, S., BANDOWE, B. A. M., WILCKE, W., BOLL, E., CHRISTENSEN, J. H., VILA, J., GRINFOLL, M., FAURE, P., BIACHE, C., LORGEOUX, C., LARSSON,

M., FRENCH IRGUM, K, IVARSSON, P., RICCI, M. **First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil.** Trends in Analytical Chemistry. V. 57, p. 83-92, 2014.

MA, C., ZHUANG, T., ZHANG, Z., WANG, J., YANG, F., QIAO, C., LU, M. **Tailpipe emission characteristics of PM2.5 from selected on-road China III and China IV diesel vehicles.** Aerosol Science and Technology. V. 52, p. 799–808, 2018.

MCCCLELLAN, R. O. **Health Effects of Exposure to Diesel Exhaust Particles**. Annual Review of Pharmacology and Toxicology. P. 279–300, 1987.

MENEZES, H. G. P. **Desenvolvimento de metodologia de captura de HPAs em combustão veicular utilizando o dispositivo IT-FEx para análise por GC-BID.** Dissertação de Mestrado (CEFET-MG). 2022.

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A., BARBOSA, P. G. A., SILVA, V. P. A. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza, 2018.

NYIRŐ-KÓSA, I., AHMAD, F., HOFFER, A., PÓSFAI, M. **Nanoscale physical and chemical properties of individual airborne magnetic particles from vehicle emissions.** Atmospheric Environment: X. V. 15, p. 1-9, 2022.

ODUNLAMI, O. A., ODERINDE, O. K., AKEREDOLU, F. A., SONIBARE, J. A., OBANLA, O. R., OJEWUMI, M. E. **The effect of air-fuel ratio on tailpipe exhaust emission of motorcycles**. Fuel Communications. V. 11, p. 1-4, 2022.

OLIVEIRA, J. B. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de esteroides em soro por GC/BID/FID.** Dissertação de Mestrado (CEFET-MG). 2019.

ONU BRASIL. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). **ODS 9.** 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/9>. Acessado em 05 de junho de 2022.

PASCALE, R**.,** CAIVANO, M., BUCHICCHIO, A., MANCINI, I. M., BIANCO, G., CANIANI, D. **Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system.** Journal of Chromatography. V. 1480, p. 62-69, 2017.

RIESENER, M, REBENTISCHE, E., DOLLE, C., SCHLOESSER, S., KUHN, M., RADERMACHER, J., SCHUH, G. **A model for dependency-oriented prototyping in the agile development of complex technical systems.** Procedia CIRP. V. 84, p. 1023-1028, 2019.

SANTOS, F. J., GALCERAN, M. T. **The application of gas chromatography to environmental analysis. Trends in analytical chemistry.** Trends in Analytical Chemistry. V. 21, p. 672-685, 2002.

SAWIK, B., FAULIN, J., PÉREZ-BERNABEU, E. **Multi-Criteria Optimization for Fleet Size with Environmental Aspects.** Transportation Research Procedia. V. 27, p. 61-68, 2017.

SEBRAE. **Mínimo Produto Viável.** 2019. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/ufs/pe/artigos/conheca-o-minimo-produto-viavel-mvp-e-aplique-no-seu-negocio,199a9475fab9c610VgnVCM1000004c00210aRCRD>. Acessado em 12 de abr. de 2022.

SEEG. **Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil.** Observatório do Clima. Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA). 2021.

SHAPIRO, H. N., MORAN, M. J. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. V. 7, 2013.

SHIMADZU. **Nexis™ GC-2030: Sistema de Cromatografia Gasosa**. 2022. Disponível em: <https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/gc/gc-2030-2.shtml#:~:text=O%20detector%20de%20ioniza%C3%A7%C3%A3o%20por,%C3%A0%20um%20tubo%20de%20quartzo>. Acesso em 13 de dez. 2021.

SCHUH, G., DOLLE, C., SCHLOESSER, S. **Agile Prototyping for technical systems–Towards an adaption of the Minimum Viable Product principle.** Proceedings of Nord*Design*. Nord*Design*. V. 91, p. 14 – 17, 2018.

SILVA, M. R., BORGES, I., R., PEREIRA, G. M., BORCHARDT, M., SELITTO, M. A. **Cocriação de valor no transporte rodoviário de carga fracionada: um estudo de caso.** Production. V. 25, p. 454-464, 2015.

SOLAYMANI, S. **CO_2 emissions patterns in 7 top carbon emitter economies: The case of transport sector.** Energy. V. 168, p. 989-1001, 2018.

STEINER, S., BISIG, C., PETRI-FINK, A., ROTHEN-RUTISHAUSER, B. **Diesel exhaust: current knowledge of adverse effects and underlying cellular mechanisms.** Arch Toxicol. V. 90, p. 1541-1553, 2016.

STERNBERG, H., GERMANN, T., KLASS-WIKKING, T. **Who controls the fleet? Initial insights into road freight transport planning and control from an industrial network perspective**. International Journal of Logistics Research and Applications. V. 16, p. 5-7, 2013.

TISCHNER, U., CHARTER, M. **Sustainable Product Design.** Sustainable Solutions. Routledge. V. 1, p. 1-21, 2001.

USP. **Laboratório de Química Ambiental.** 2022. Disponível em: <http://www.usp.br/qambiental/>. Acesso em 12 de abr. de 2022.

VICHI, F., IMPERIALI, A., FRATTONI, M., PERILLI, M., BENEDETTI, P., ESPOSITO, G., CECINATO, A. **Air pollution survey across the western Mediterranean Sea: overview on oxygenated volatile hydrocarbons (OVOCs) and other gaseous pollutants.** Environmental Science and Pollution Research. V. 26, p. 16781-16799, 2019.

VITHA, M. F. **Cromatography: Principles and Instrumentation.** John Wiley & Sons, Inc. 2018.

VOLAN, T., MATOS, C. R., VAZ, C. R., MALDONADO, M. U. **Mapeamento do desenvolvimento de novos produtos sustentáveis – Uma análise bibliométrica.** Anais do Congresso Internacional de Administração. V. 1, p. 1-16, 2020.

VOLPATO, N. **Prototipagem rápida.** Edgard Blutcher. São Paulo. 2007.

WANG, Z. M., LOCK, N., WHITNEY, R., TAYLOR, C. M. **New Applications Using GC BID Detector.** Shimadzu Corporation, v. 1, p. 1-6, 2014.

WANG, W. W., ZHANG, M., ZHOU, M. **Using LMDI method to analyze transport sector CO_2 emissions in China.** Energy. V. 36, p. 5909-5915, 2011.

WANG, X., WANG, Y., YUANQI, B., WANG, P., ZHAO, Y. **An overview of physical and chemical features of diesel exhaust particles.** Journal of the Energy Institute. V. 92, p. 1864-1888, 2019.

WANG, M., LI, S., RENCHENG, Z., RUIGIN, Z., LEI, Z., YUNJING, W., XIAOFENG, B. **On-road tailpipe emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline, diesel and liquefied petroleum gas fueled vehicles.** Atmospheric Environment. V. 223, p.1-9, 2020.

WICHMANN, H. E. **Diesel Exhaust Particles.** Inhalation Toxicology. V. 19, p. 241-244, 2007.

YAN, Q., SONG, B. **Eco-*Design* for Product Lifecycle Sustainability.** International Conference on Industrial Informatics. V. 4, p. 548-553, 2006.

YU, Q., YANG, Y., XIONG, X., SUN, S., LIU, Y., WANG, Y. **Assessing the impact of multi-dimensional driving behaviors on link-level emissions based on a Portable Emission Measurement System (PEMS).** Atmospheric Pollution Research. V. 12, p. 414-424, 2021.

ZERAATI-REZAI, A. M. S., ALAM, M. S., BEDDOWS, D. C., XU, H., HARRISON, R. M. **Size-resolved physico-chemical characterization of diesel exhaust particles and efficiency of exhaust aftertreatment.** Atmospheric Environment. V. 222, p. 1-49, 2020.

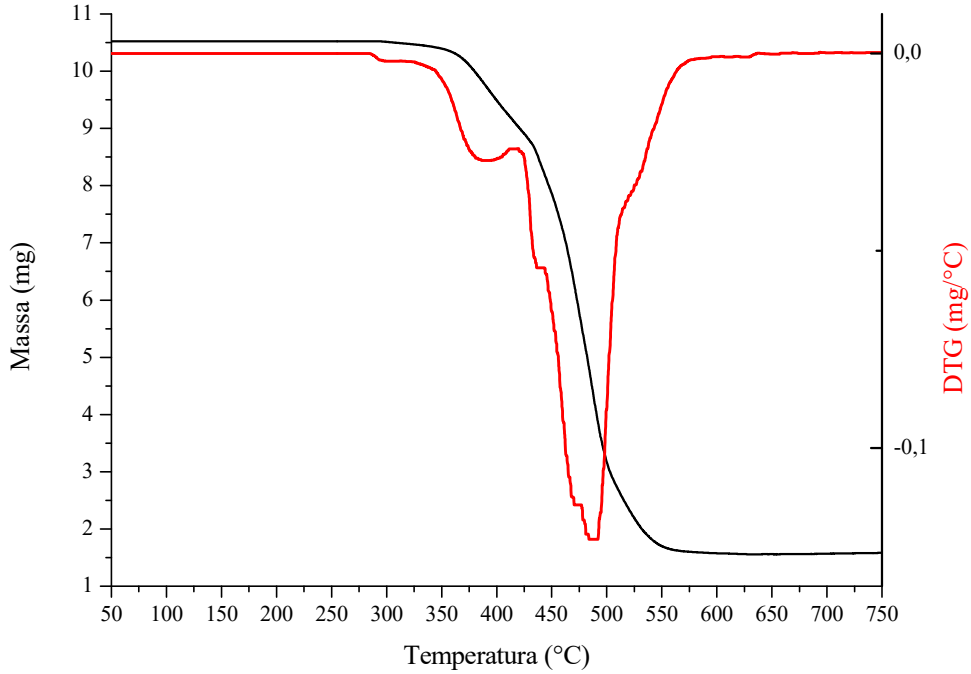
ZHANG, Y., MU, Y., FANG, S., LIU, J. **An improved GC-ECD method for measuring atmospheric N_2O.** Journal of Environmental Sciences. V. 25, p. 547-553, 2013.

ZHANG, Q., WU, L., FANG, X., LIU, M., ZHANGA, J., SHAO, M., LU, S., MAO, H. **Emission factors of volatile organic compounds (VOCs) based on the detailed vehicle classification in a tunnel study. Science of The Total Environment**. V. 624, p. 878-886, 2018.

ZIMMERMAN, J. B., ANASTAS, P. T., ERYTHROPEL, H. C., LEITNER, W. **Designing for a green chemistry future.** Science. V. 367, p. 397-400, 2020.

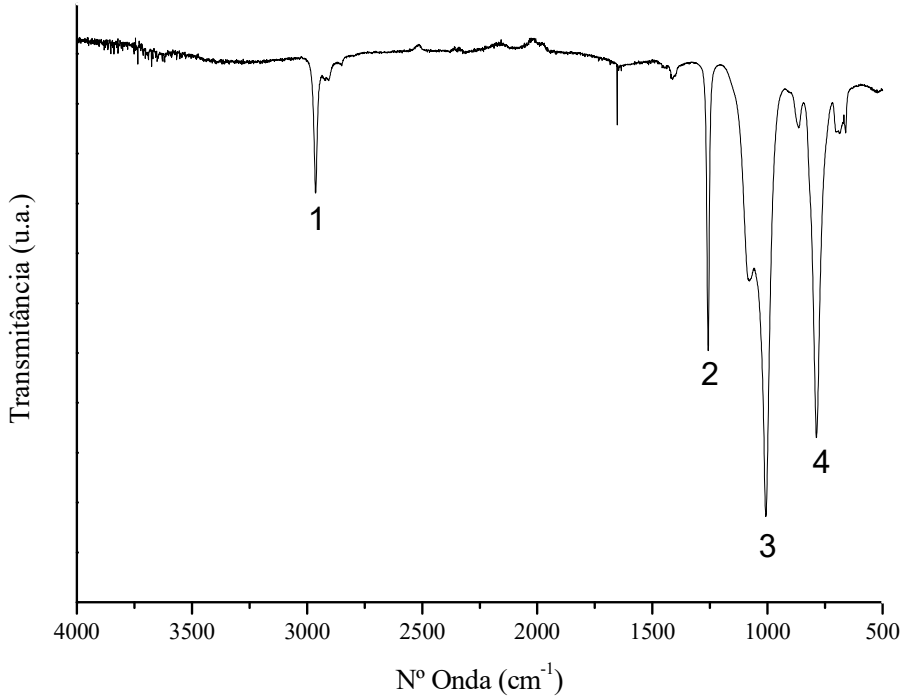
ANEXOS

Figura A1 - Análise termogravimétrica do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS



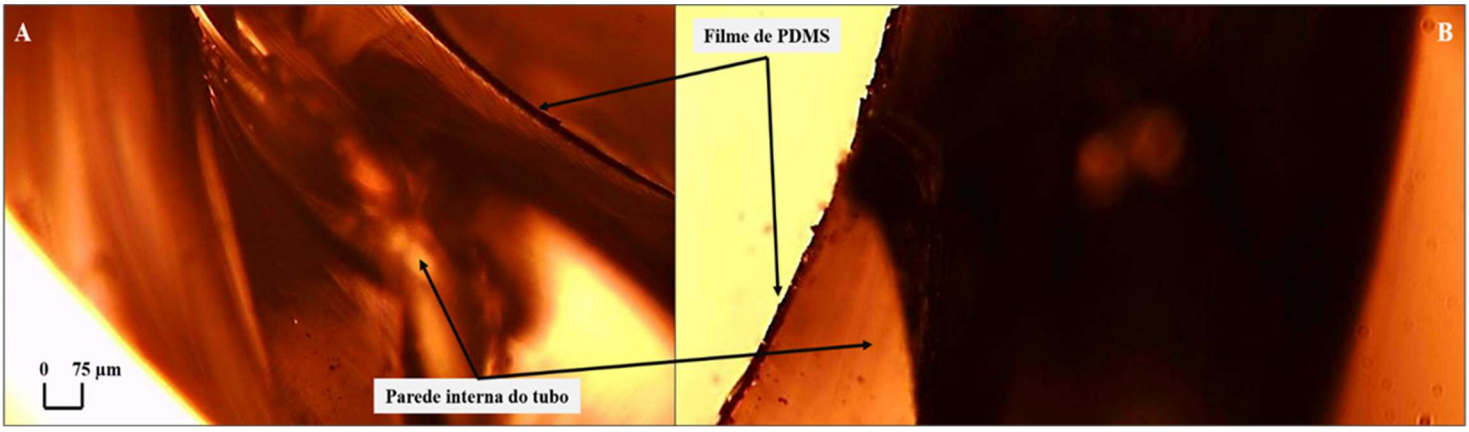
Fonte: Menezes (2022).

Figura A2 - Espectro infravermelho do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS



Fonte: Menezes (2022).

Figura A3 - Microscopia do revestimento interno da extremidade (A) e do meio (B) do *liner*



Fonte: Menezes (2022).