

FATOR DE REATIVIDADE DOS GASES DE ESCAPAMENTO PARA FORMAÇÃO DE OZÔNIO - METODOLOGIA E RESULTADOS DE VEÍCULOS NACIONAIS COM GASOLINA E GNV

Tadeu Cavalcante Cordeiro de Melo¹, Luciana Neves Loureiro¹, Pedro Caffaro Vicentini¹,
Ednardo Moreira Santos¹ e José Claudino Souza Almeida²

¹ Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS

² Pontífice Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

E-mails: tcm@petrobras.com.br, lloureiro@petrobras.com.br,
pcvicentini@petrobras.com.br, ednardoms@petrobras.com.br e
joseclaudino.PUC@petrobras.com.br

RESUMO

Com a entrada dos veículos FLEX em 2003 no mercado nacional e com a redução dos limites do PROCONVE para NMHC (hidrocarbonetos do tipo não metano), o IBAMA autorizou o desconto da emissão de etanol não queimado das emissões de NMHC. Um estudo da CETESB publicado na AEA em 2010 mencionou a necessidade de se rever o desconto do etanol não queimado uma vez que esse composto contribui para a formação de ozônio na troposfera. Em 2012 foi criado na AEA um Grupo de Trabalho para aprofundar os estudos sobre o assunto, incluindo discussões sobre a reatividade dos gases de escapamento para a formação de ozônio da gasolina e do GNV.

Esse artigo apresenta o cálculo do potencial de reatividade das emissões de diferentes veículos e combustíveis (gasolina e GNV) utilizando a escala de reatividade MIR (*Maximum Incremental Reactivity*). Os resultados desse trabalho podem auxiliar o aprofundamento das discussões técnicas sobre o tema.

INTRODUÇÃO

Os veículos Flex foram lançados no Brasil em 2003 e em poucos anos passaram a ser o principal tipo de veículo comercializado no país, representando atualmente acima de 80% das vendas de veículos leves no Brasil. Esses veículos são homologados tanto com o uso de uma gasolina padrão com 22% de etanol anidro, como com 100% de etanol hidratado e ainda com uma mistura de 50% desses combustíveis. (ref. Melo)

A Resolução CONAMA nº 315 de 2002 [1] publicou novos limites de emissões para as fases L4 e L5 do PROCONVE, incluindo os novos limites de NMHC (hidrocarbonetos do tipo não metano) de 0,16g/km para a fase L4 e 0,05 g/km para a fase L5. Diante de uma dificuldade no atendimento desses novos limites por alguns modelos de veículos, quando do uso do etanol, o IBAMA autorizou em sua Instrução Normativa nº 54 / 2004, o desconto da emissão de etanol não queimado das emissões desse poluente. Esse desconto passou a ser importante para permitir a homologação de alguns modelos de veículos FLEX quando usando etanol hidratado.

Em 2008, foi publicado um estudo da BOSCH mostrando resultados de emissões de um veículo FLEX com uso de gasolina e etanol, e também de que forma as legislações de emissões dos EUA, Europa e Brasil tratam a emissão de hidrocarbonetos do tipo não metano [2]. Assim como no Brasil, na Europa existe limite para hidrocarbonetos do tipo não metano, porém mesmo com o uso do etanol, o limite é aplicado de forma integral ao valor direto das emissões de NMHC (não há desconto de etanol não queimado). Nos EUA existe legislação com limite de NMOG (Gases Orgânicos do tipo não metano), que considera a soma de NMHC, etanol e aldeídos. No Brasil é permitido o desconto de etanol não queimado das emissões de NMHC, reduzindo de forma considerável o valor de NMHC para ser comparado com o limite de homologação. Na Europa existe uma legislação com limites para hidrocarbonetos do tipo não metano, porém não há possibilidade de desconto do etanol não queimado. O Artigo conclui que a legislação brasileira não possui equivalente internacional.

Em 2009, foi publicado um estudo na AEA [3] mostrando que o desconto de etanol não queimado pode contribuir para um aumento da formação de ozônio na troposfera, uma vez que o etanol possui uma reatividade para formação de ozônio (MIR) acima de 1. O artigo menciona que nos EUA há limites de NMOG (Gases orgânicos do tipo não metano) que incluem o valor de emissão de etanol não queimado, além de NMHC e de aldeídos e que no Brasil existem metodologias e equipamentos que permitiriam a sua aplicação no país.

Outro estudo da CETESB, publicado na AEA em 2010 [4], também mostrou que o etanol não queimado contribui para a formação de ozônio na troposfera, pois possui uma reatividade para a formação de ozônio maior que 1. Esse mesmo estudo informa que a concentração de etanol não queimado no ar da cidade de São Paulo é muito elevada, acima de outros poluentes e conclui que é necessário rever-se o desconto do etanol não queimado das emissões de hidrocarbonetos, autorizado pelo IBAMA em 2004.

Em 2012 foi criado na AEA um Grupo de Trabalho para aprofundar os estudos sobre o assunto, incluindo discussões sobre a reatividade dos gases de escapamento para a formação de ozônio quando do uso de diferentes combustíveis. Também estão sendo estudadas possibilidades de alteração da metodologia de cálculo de desconto de etanol não queimado atualmente praticada.

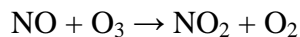
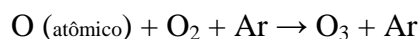
Dessa forma esse artigo visa apresentar uma metodologia baseada em procedimentos internacionais para cálculo do potencial de formação de ozônio e de uma reatividade média para formação desse poluente (MIR), referentes aos gases de escapamento de veículos usando diferentes combustíveis (Gasolina e GNV).

1. CONCEITOS TEÓRICOS

1.1 FORMAÇÃO DO OZÔNIO

Desde que foi estabelecido que os compostos orgânicos voláteis, os óxidos de nitrogênio e a luz solar ($h\nu$) são precursores na formação de ozônio (O_3) troposférico e de outros poluentes secundários, várias pesquisas têm sido conduzidas para desenvolver e aplicar estratégias de controle efetivas para reduzir a formação de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos. Os processos de formação desses compostos são muito complexos. O ozônio é um poluente regulamentado e considerado um dos mais críticos, atualmente.. Algumas rotas de formação de ozônio podem ser descritas de maneira simplificada, como a seguir:

Rota 1 – Mecanismo de Fotólise do NO₂:



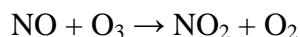
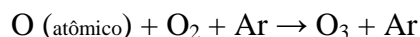
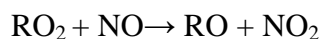
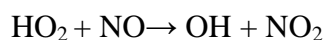
Essas reações da rota 1, resultam no foto-equilíbrio entre as espécies NO, NO₂ e O₃.

Rota 2 – Mecanismo de degradação de COVs.:

O termo compostos orgânicos voláteis (COVs ou em inglês VOCs) é utilizado para denominar uma variedade compostos orgânicos que incluem: alcanos, alcenos, álcoois, aldeídos e etc. Os COVs mais reativos no ar urbano são os insaturados, ou seja, que contém ligação dupla ou tripla, uma vez que estes podem adicionar-se a radicais livres.

A degradação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) leva a formação de radicais intermediários: alcóxi (RO₂) e hidroperóxido (HO₂), que por sua vez reagem com NO convertendo-o em NO₂. Consequentemente, aumentando a concentração do ozônio troposférico.

A seguir é representado um conjunto de reações de formação de O₃, onde R significa um radical orgânico (constituído de C e H):



Vários tipos de COVs são emitidos para atmosfera, e cada um desses compostos possuem diferentes velocidades de reação e mecanismos para a formação de ozônio, devido às diferentes estruturas dos mesmos. Consequentemente, os COVs podem diferir significativamente nos seus efeitos sobre a formação de ozônio. Essas diferenças são referidas como "reatividade" dos COVs.

Uma escala de reatividade visa, eminentemente, classificar os diferentes COVs, ou precursores, em função de seu potencial para a produção de um dado composto, ou poluente secundário. Normalmente, o composto alvo é o ozônio, poluente cujas concentrações na atmosfera são regulamentadas.

Estratégias de controle de ozônio devem levar em conta as diferenças entre os COVs em termos de reatividade. A utilização de reatividade incremental, ou mais particularmente razões de reatividade incrementais ou reatividades relativas, são formas adequadas para fazer isso. No entanto, as reatividades relativas podem variar dependendo do

ambiente e condições. Logo, os impactos do ozônio podem ser quantificados utilizando abordagens que adotam escalas individuais de reatividade sob uma variedade de condições. A disponibilidade de NO_x no meio ambiente é o fator que mais afeta nos rankings de reatividade. Isso é muitas vezes medido pela relação COV / NO_x, embora isso nem sempre seja um bom preditor de características de reatividade por causa da variabilidade de fatores que afetam as taxas de remoção de NO_x. As condições de elevado NO_x, em que os componentes COV têm o seu maior efeito sobre o ozônio, formam a base para escala de Máxima Reatividade Incremental (MIR) elaborada por Carter e colaboradores [5].

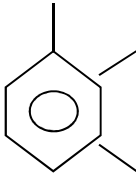
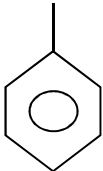
1.2 MÁXIMA REATIVIDADE INCREMENTAL (MIR) PARA A FORMAÇÃO DE OZÔNIO

A Máxima Reatividade Incremental (MIR) é definida por Carter como um valor de maior rendimento para a formação de ozônio em relação a um determinado COV reativo, e isso é dado em um cenário de condições otimizadas para a formação do mesmo (razão NO_x/COV ótima). Seu valor é adimensional, pois é definido como g de ozônio produzido por g do COV individual. Sendo assim, a característica de reatividade de cada composto orgânico recebe um valor numa escala de reatividade, o que serve como ferramenta para comparação entre os diversos COVs e/ou misturas de COVs.

A escala do MIR tem endosso da USEPA (Agência ambiental dos Estados Unidos) e do CARB (Órgão Ambiental da Califórnia) [6], sendo permanentemente atualizada, com base em dados de estudos experimentais em câmaras reacionais (*smog chambers*). Ela é atualmente adotada como escala de referência para cálculo de potencial de produção de ozônio a partir da combustão de combustíveis reformulados, para atendimento à legislação que busca minimizar a concentração média de ozônio troposférico em áreas urbanas comprometidas na Califórnia, Estados Unidos.

A Tabela 1 mostra o MIR de alguns compostos orgânicos voláteis (COVs) segundo Carter, a lista com um maior número de compostos está incluída no Anexo I. Com base nessa tabela pode ser verificado que não apenas os compostos de hidrocarbonetos contribuem para a formação de ozônio, mas os aldeídos tem elevado potencial, com valores acima de 6. O etanol apesar de não apresentar um valor muito elevado de MIR, sua contribuição pode ser significativa, caso sua concentração na atmosfera seja elevada, como no caso da cidade de São Paulo.

Tabela 1 - MIR de alguns COVs segundo Carter [6]

Nome	Fórmula Química	Tipo de composto orgânico	MIR
1,2 - propadieno	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	alcadieno	8,45
propeno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	alceno	11,66
1,2,3 trimetil benzeno		hidrocarboneto aromático	11,97
formaldeído	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	aldeído	9,46
acetaldeído	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	aldeído	6,54
etanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2 - \text{OH}$	álcool	1,53
Tolueno		Hidrocarboneto aromático	4,00
2,2,4 trimetil pentano (iso -octano)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	alcano	1,26
propano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	alcano	0,49

A fundamentação teórica da escala MIR, documentada na literatura técnica, é baseada na escala análoga de IR (Reatividade Incremental, do Inglês, “*Incremental Reactivity*”), desenvolvida por Carter e Atkinson [5], porém considera a condição de pico ou máximo de reatividade incremental, em termos de produção de ozônio por unidade de massa de composto reativo, conforme Equação 1.

$$\text{MIR} = \frac{\text{máx } \Delta \text{O}_3 \text{ (g)}}{\Delta \text{COV (g) adicionado}} \quad (1)$$

O valor de MIR reflete o aumento ou decréscimo, de produção de ozônio para cada grama de espécie orgânica reativa adicionada a uma mistura de compostos precursores de O₃.

1.3 CÁLCULO DO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO (OFP)

O Potencial de formação de ozônio (do inglês *Ozone Formation Potential* - OFP) é um método para estimar o potencial de formação do ozônio fotoquímico em função da reatividade dos COVs de origem veicular [5]. A concentração do ozônio formado a partir da reação fotoquímica entre os COVs e o NO_x é fortemente dependente da relação NO_x/COV. Além disso, Carter indica que o OFP difere em função dos diferentes COV individuais e a proporção de mistura dos mesmos. O valor de OFP é obtido a partir da somatória do produto da concentração de cada COV com seu respectivo MIR, conforme apresentado na Equação 2.

$$\text{OFP} = \sum \text{MIR}_i \cdot [\text{COV}]_i \quad (2)$$

Onde, OFP é expresso em g de ozônio por km, MIR refere-se a massa (g) de ozônio por g de COV individual e [COV]_i é a emissão de cada COV presente no gás de escapamento, dado em g.km⁻¹.

1.4 CÁLCULO DOS GASES ORGÂNICOS DO TIPO NÃO METANO (NMOG)

Os gases orgânicos do tipo não metano (NMOG) são definidos como a soma de diferentes compostos químicos, representados no caso das emissões veiculares por NMHC (C₂ a C₁₂), aldeídos, cetonas e álcool não queimado, todos precursores de ozônio. Como os compostos que constituem o NMOG apresentam uma considerável reatividade, estes são considerados responsáveis pelo aumento da concentração de ozônio troposférico. Sendo assim, pode-se considerar que o NMOG está diretamente ligado ao *Smog* fotoquímico, uma neblina de tonalidade amarela-amarronzada devido à presença no ar de pequenas gotas de água com produtos derivados de reações químicas, que propicia a redução da visibilidade e outros efeitos adversos [7].

2. METODOLOGIAS

2.1 COMBUSTÍVEIS

Nos testes realizados no CENPES, foram utilizados dois tipos de combustíveis: gás natural veicular da região do Rio de Janeiro e duas formulações de gasolina padrão emissões (ANP nº 6, 2005) [8].

A título de exemplo no Anexo II são apresentadas as especificações de gasolina padrão emissões tipo A e C de 2005 e a que será usada na fase L6 do PROCONVE (resolução ANP nº 21 de 2009) [9].

2.2 VEÍCULOS

Foram utilizados dois veículos da fase L3 do PROCONVE, sendo um veículo FLEX, 1.8L , 2003/2004 e outro veículo a etanol, 2.0 L, 2002, convertido para GNV com um kit de 3ª geração.

3. METODOLOGIA DE MEDIÇÃO

3.1 TESTES DE MEDIÇÃO DE POLUENTES EM VEÍCULOS

O ensaio completo em dinamômetro de chassis foi baseado na norma ABNT NBR 6601[10], o mesmo consiste de 3 fases, sendo: uma partida a frio, uma fase estabilizada e uma partida a quente, com intervalo de (10 ± 1) minutos entre a segunda e a terceira fase. Para cada fase do ensaio, o gás de escapamento diluído de forma controlada com o ar atmosférico é coletado em balões de tedlar (“bag”). O resultado final do teste em g/km é uma média ponderada dos valores de cada fase do ensaio.

Para esse estudo foram utilizados equipamentos da empresa Horiba Instruments, com analisadores de gases da série 200, software de automação e controle CDTCS e um dinamômetro Horiba de rolo duplo. A análise de hidrocarbonetos totais foi feita com um analisador do tipo FID (*flame ionization detector*).

Na Figura 1 é apresentado um esquema do sistema de medição de emissões veiculares. Nessa figura é destacado o procedimento de amostragem de COVs, em que foram utilizados dois sistemas amostragens desenvolvidos pelo CENPES: um para NMHC e etanol (canister); e outro para amostragem de carbonilas (cartucho).

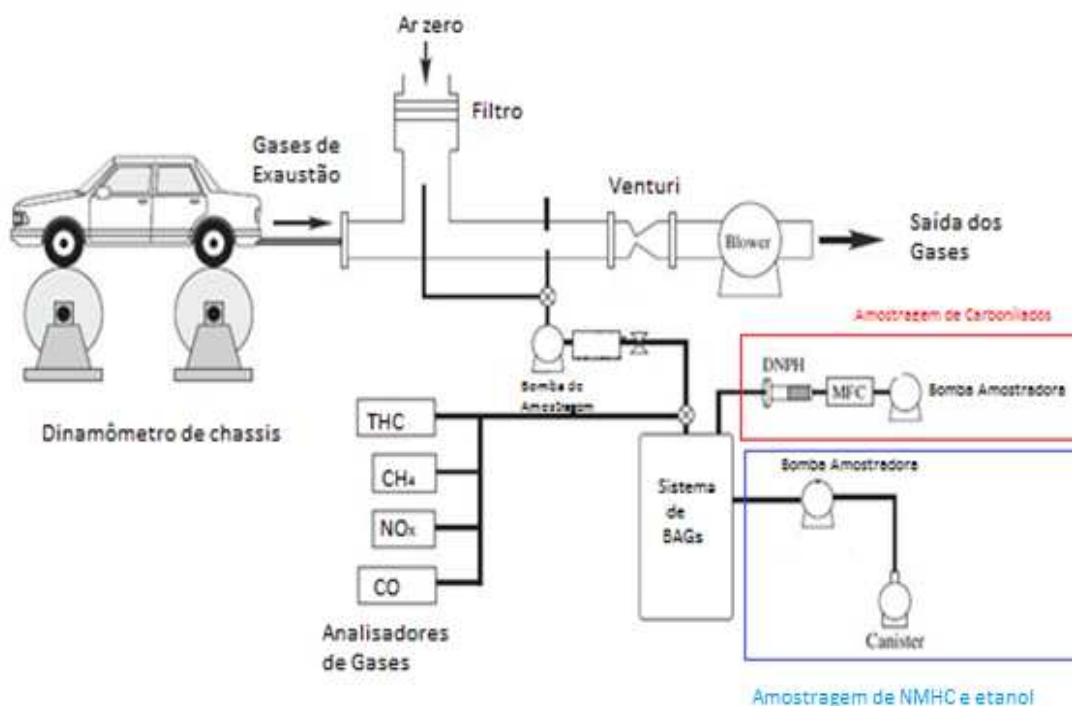


Figura 1: Esquema do ensaio completo em dinamômetro de chassi e da amostragem de COVs: NMHC e etanol e Carbonilados

3.2 PROCEDIMENTO PARA COLETA DE NMHC e ETANOL

Todas as amostras de gás exausto (emissões) e de ar (para avaliação de concentração de fundo) foram acondicionadas em *Summa canisters*® eletropolidos. Trata-se de pequeno recipiente de aço inoxidável com 850 ml de capacidade, previamente submetido a um rigoroso procedimento de limpeza interna para minimizar o risco de contaminação. Esse recipiente permanece sob vácuo controlado até o momento da abertura para coleta da amostra. O canister é alinhado a uma bomba de amostragem, por sua vez conectada ao balão de coleta de amostras que recebe as emissões gasosas diluídas em ar ambiente filtrado. Após a coleta, o canister é lacrado e enviado para análise.

3.3 PROCEDIMENTO PARA COLETA DE CARBONILADOS (REF)

Para identificação analítica de compostos carbonílicos, utilizou-se o procedimento de coleta em consonância com a metodologia de referência para carbonilas, método 11 A, da USEPA.

As amostras de gás exausto e de ar foram coletadas em cartucho (Fase: C18 (Octadecil), Base: Silica) impregnado com DNPH (Dinitrofenilidrazina), colocado em série com outro cartucho (“scrubber”), eliminador de compostos oxidantes.

A coleta dos compostos carbonílicos foi realizada com uso de uma bomba de amostragem composta de um orifício crítico, um medidor de vazão calibrado e um tubo de Teflon. Após a coleta, o sistema é então desmontado e o cartucho é adequadamente embalado para análise posterior em laboratório.

3.4 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DE NMHC e ETANOL

Tomando como base nas metodologias, TO-14 A [11] e TO-15 [12], da USEPA, foram identificados quantitativamente 80 (oitenta) compostos orgânicos voláteis nas coletas realizadas, incluindo, além de hidrocarbonetos especiados, o metano (CH₄), o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂) e o etanol. No caso do CH₄, CO e CO₂, as medições foram feitas por meio de um cromatógrafo de fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC).

A detecção foi realizada por um cromatógrafo de fase gasosa, acoplado a um espectômetro de massas (CG-EM). A biblioteca de dados de espectro de massas adotada foi a do *National Technical Information Service* (NIST). A quantificação das concentrações é possível através do uso de um padrão de referência externa (NIST benzeno SRM 245 ppbv) e de um padrão interno de trabalho (neo- hexano, 220 ppbv).

3.5 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DE CARBONILADOS

Tomando como base a metodologia da TO-11 A [13] da USEPA e outros protocolos, como IP- 6A [14] e os métodos da Agência de Proteção Ambiental da Califórnia (CARB), foram identificados quantitativamente 64 compostos carbonílicos nas coletas realizadas.

O procedimento de coleta da amostra compreende o bombeio da amostra de ar ou de emissões em condições médias de vazão variando 0,1 a 1,5 l/min e com tempos de amostragem nas faixas de 5 a 30 min (para emissões). A amostra passa através de cartucho de Sílica Gel impregnado com dinitrofenilhidrazina (DNPH). A análise físico-química foi realizada

adotando cromatografia líquida de alta performance acoplada à espectrometria de massa, utilizando-se detector de diodo na faixa do UV visível e ionização química à pressão atmosférica (HPLC/MS-DAD–APCI ou HPLC-DAD-APCI-MS).

Os cartuchos contendo a amostra foram submetidos a processo de extração com acetonitrila de alta pureza, livre de traços carbonílicos. A eficiência de extração com acetonitrila varia na faixa de 99 a 100%. Foram identificadas e quantificadas cerca de 64 espécies carbonílicas nas emissões de gases de combustão, provenientes de exausto veicular, além de amostras coletadas para controle (“*background*” ou concentração de fundo).

4. RESULTADOS DE ENSAIOS DE EMISSÕES

Os poluentes foram medidos em concentração e foram convertidos para massa utilizando os dados de volume total de escapamento obtidos do AVC (amostrador de volume constante). A distância percorrida em km foi fornecida pelo sistema de automação do ensaio de emissões veiculares.

O cálculo do NMOG foi feito com base na análise de especiação do escapamento considerando a soma dos hidrocarbonetos, dos aldeídos, das carbonilas e do etanol não queimado. O MIR e o OFP foram calculados segundo a metodologia apresentada anteriormente, baseada nos trabalhos de Haskeew *et al.* [15] e Kar *et al.* [16].

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de THC (HC total medido com analisador FID), NMOG, MIR e OFP em g/km para o Veículo 1 com o uso de duas gasolinas padrão diferentes. Para o Veículo 2 os resultados foram obtidos com o uso do GNV.

Cabe ressaltar que a Gasolina Padrão 1 foi usada no veículo 1 em ensaios de emissões e de especiação do ano de 2003 e que a Gasolina Padrão 2 foi usada em ensaios de emissões de 2005. Sendo assim, diferenças no MIR desses ensaios podem ser atribuídas não só a variações de composição dos combustíveis, como também a possíveis mudanças de comportamento das emissões do veículo 1 ao longo do tempo, a despeito do mesmo ser de uso exclusivo do laboratório e ter baixa quilometragem.

Tabela 4 – Resultados de THC, NMOG, MIR e OFP em g/km para os veículo 1 e 2, para gasolina padrão e GNV.

Veículo 1	Combustível	Fases do ensaio (Bag)	Leitura FID	Resultado obtido da especiação		
			THC (g/km)	NMOG (g/km)	MIR médio	OFP(g/km)
	Gasolina Padrão1 E22	1	0,218	0,203	4,24	0,859
		2	0,069	0,048	2,98	0,142
		3	0,033	0,018	2,60	0,047
		W	0,09	0,072	3,69	0,265
	Gasolina Padrão2 E22	1	0,251	0,214	3,42	0,736
		2	0,085	0,067	2,58	0,173
		3	0,061	0,031	2,58	0,081
		W	0,113	0,088	3,01	0,265
Veículo 2	GNV	1	0,94	0,143	2,08	0,298
		2	0,805	0,057	1,15	0,065
		3	0,271	0,024	1,30	0,031
		W	0,687	0,066	1,58	0,104

Com base na Tabela 4, pode ser verificado que com o uso das Gasolinas Padrão (1 e 2) no Veículo 1, os valores de MIR equivalente das emissões ponderadas (W) variaram de 3,69 a 3,01 e o OFP foi 0,265gO₃/km nos dois casos. A partir do trabalho de Haskew *et al* [11], com o uso de uma Gasolina E32 (32% v/v etanol, 3,3% v/v hc olefínicos e 8,8%v/v hc aromáticos), em 4 veículos TIER 2, foram calculados, descontando-se a emissão de CH₄, valores de 3,23 a 3,93 para o MIR equivalente. Ressalta-se que no trabalho de Haskew *et al*. [15] foram caracterizados um menor número de espécies (aproximadamente 60).

Com relação ao uso do GNV, foram encontrados valores mais baixos de MIR e OFP (1,58 e 0,104, respectivamente) devido à composição do GNV de ser principalmente de metano e da baixa reatividade dos gases que compõe o NMOG emitido.

Ainda na Tabela 4, observa-se em todos os casos que na fase 1 não só ocorrem as maiores emissões de NMOG como também o MIR equivalente é maior, resultando em um valor de OFP bem superior ao das outras fases. Isso pode ser explicado pelo fato de, nos primeiros segundos após a partida do veículo, o catalisador ainda não ter atingido sua máxima eficiência. Dessa forma, durante este período, espécies mais reativas podem não ter sido oxidadas pelo catalisador, resultando em um MIR mais elevado.

Na Figura 2 é apresentado um detalhamento dos gases de escapamento do Veículo 1 com a Gasolina Padrão 1, cuja composição era de 27% de HC aromáticos, 9% de HC olefínicos, 42% de HC saturados e 22% de etanol, em termos de contribuição das diferentes famílias de poluentes para o NMOG e OFP. Cabe ressaltar que a composição deste combustível em termos dos teores de aromáticos e olefinas atende à especificação atual estabelecida pela ANP para gasolina comercial (vide Anexo II).

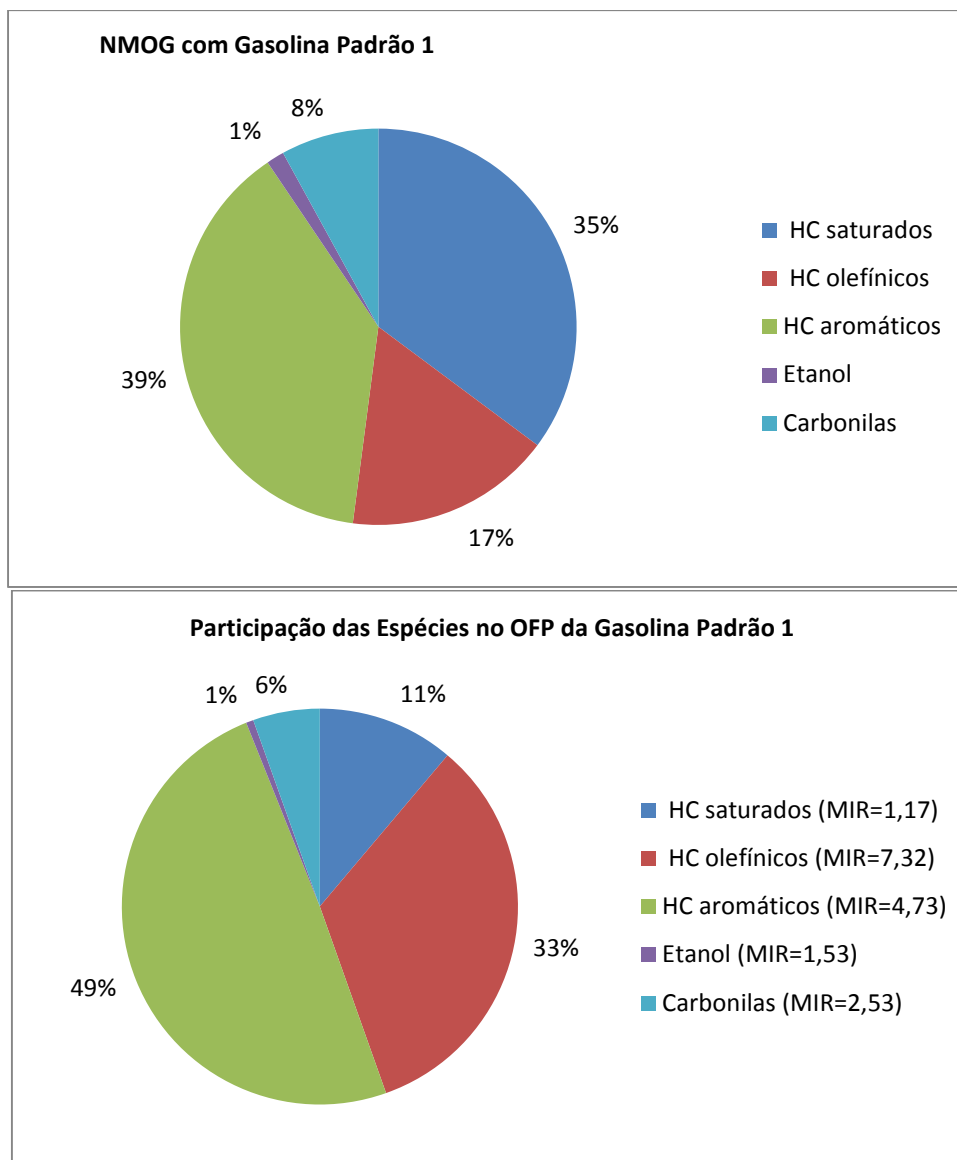


Figura 2 - Detalhamento da contribuição das diferentes famílias de COV's no gás de escapamento para o OFP e o NMOG

Comparando-se a composição do NMOG no escapamento com a da gasolina, observa-se um aumento da participação dos HC aromáticos e dos olefínicos, com redução dos HC saturados e do etanol. Com relação ao potencial de formação de ozônio, observa-se que as famílias de HC's aromáticos e olefínicos, por sua maior participação e reatividade (MIR de 4,73 e 7,32, respectivamente), contribuíram com 82% do OFP.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresenta as principais definições e metodologias adotadas para o cálculo do fator de reatividade e do potencial de formação de ozônio, segundo normas internacionais. Com base na literatura estudada, depreende-se que o MIR equivalente dos compostos resultantes da combustão dos combustíveis veiculares deve ser calculado com base na composição dos gases de escapamento.

Foi verificado que com o uso de Gasolina Padrão, com uma formulação próxima à atual, os valores de MIR equivalente das emissões ponderadas variaram de 3,01 a 3,69, valores estes compatíveis com a literatura (25). Levando em consideração que mais de 80% de sua composição é metano, o MIR equivalente encontrado para o GNV foi bem inferior (1,58). Também foi observado que o MIR equivalente do gás de escapamento da fase 1 do ensaio FTP-75 em todos os casos foi superior aos das fases 2 e 3, o que foi atribuído a menor eficiência do catalisador durante a partida a frio.

Com relação à contribuição das diferentes famílias de hidrocarbonetos na composição do gás de escapamento foi constatado que a mesma não encontra uma relação direta com a composição do combustível líquido original. Em termos de potencial de formação de ozônio, os HCs aromáticos foram os que tiveram maior peso no OFP calculado, seguidos pelos HCs olefínicos.

A metodologia apresentada nesse trabalho pode ser útil para as discussões técnicas sobre o tema de emissões do tipo NMOG e sobre potencial de formação de ozônio da queima dos combustíveis veiculares.

6. REFERÊNCIAS

- [1] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 315, de 29 de outubro de 2002, Diário Oficial da União, 20 de novembro de 2002.
- [2] POMALESKI, D. M.; CONTI, E. W. Emissão de Compostos Orgânicos por Veículos Flex Fuel de Acordo com Diferentes Regulamentações. SAE, SP, 2008.
- [3] MELO, T. C. C, COLNAGO, K., LOREIRO, L., N., 'Implantação dos gases orgânicos do tipo não metano (NMOG) no Brasil, SIMEA 2009, AEA SP
- [4] ABRANTES, RUI, "ÁLCOOL NÃO QUEIMADO – PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO DE OZÔNIO, SEMIANRIO DE TECNOLOGIA E EMISSÕES NÃO CONVENCIONAIS NO ÂMBITO DO MERCOSUL, 2010, AEA, SP
- [5] CARTER, W.P. L, Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. Journal of the Air and Waste Management Association, vv. 44, pp. 881-899, 1994.
- [6] CARTER, W.P. L, Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mir2009.htm, acessado em junho/2013.
- [7] BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre, Ed. Bookman, 2002.
- [8] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Resolução nº 06, 2005, Especificações da gasolina automotiva utilizada como padrão nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares.
- [9] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Resolução nº 21, de junho de 2009, Especificações da gasolina automotiva utilizada como padrão nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares para a fase L-6 do PROCONVE
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Veículos Rodoviários Automotores Leves - Determinação de Hidrocarbonetos, Monóxido de Carbono, Óxidos de Nitrogênio e Dióxido de Carbono no Gás de Escapamento – ABNT NBR 6601, Janeiro/2001.
- [11] USEPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Compendium Method TO – 14A – Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially-Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/625/R-96/010b; 1999. 90 p
- [12] - USEPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Compendium Method TO – 15 – Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analysed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (CG/MS). Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/625/R-96/010b; 1997, 90 p.
- [13] - USEPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Compendium Method TO – 11A – Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology Chromatography]; Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/625/R-96/010b; 1999. 56 p.
- [14] - USEPA, 1990 – United States Environmental Protection Agency – Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Method IP- 6A- Determination of Formaldehyde and Other Aldehydes in Indoor Air Using Solid

Adsorbent Cartridge; Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/600/4-90-010; 1990- 20 p.

- [15] HASKEW ,H. M., Liberty, T.F, Exhaust and Evaporative Emissions Testing of Flexible-Fuel Vehicles, CRC Report No. E-80 2011
- [16] KAR, K, CHENG, W. K., Speciated Engine-Out Organic Gas Emissions from a PFISL. SAE International, 2009-01-2673

ANEXO I – REATIVIDADE DE ALGUNS COMPOSTOS SEGUNDO ESCALA MIR **[6]**

Composto	MIR	Composto	MIR	Composto	MIR
1,3-butadieno	12,61	2-metil-hexano	1,19	Formaldeído	9,46
1-buteno	9,73	2-metil-pentano	1,50	Acetaldeído	6,54
1-hexeno	5,49	3-etil-hexano	1,57	Acetona	0,36
1-penteno	7,21	3-metil-hexano	1,61	Acroleína (2-propanal)	7,45
2,4,4-trimetil-1-penteno	3,34	3-metil-pentano	1,80	Propanal	7,08
2-metil-1-buteno	6,40	ciclohexano	1,25	Crotonaldeído (2-butenal)	9,39
2-metil-1-penteno	5,26	ciclopentano	2,39	Metil vinil cetona	9,65
2-metil-2-buteno	14,08	etano	0,28	Metacroleína (Isobutenal)	6,01
2-metil-2-penteno	11,00	i-pentano	1,45	2-Butanona (MEK)	1,49
3-metil-1-buteno	6,99	iso-butano	1,23	Cyclopentanona (TENT)	1,15
4-metil-1-penteno	5,68	metil-ciclohexano	1,70	Butanal/Isobutanal	5,97
acetileno	1,25	metil-ciclopentano	2,19	Benzaldeído	0,00
alfa-pineno	4,51	n-butano	1,15	Isopentanal	4,97
ciclopenteno	6,77	n-decano	0,68	2-Pentanona	2,81
cis-2-buteno	14,24	n-heptano	1,07	Glyoxal (etanodial)	12,50
cis-2-hexeno	8,31	n-hexano	1,24	Pentanal	5,08
cis-2-penteno	10,38	n-nonano	0,78	Acetofenona	-0,40
etileno	9,00	n-octano	0,90	2-metil-benzaldeído	0,00
iso-buteno	6,29	n-pentano	1,31	3-metil-benzaldeído	0,00
isopreno	10,61	propano	0,49	4-metil-benzaldeído	0,00
propeno	11,66	1,2,3-trimetil benzeno	11,97	Indanona	0,87
trans-2-buteno	15,16	1,2,4-trimetilbenzeno	8,87	4-Metil-2-Pentanona (MIBK)	3,88
trans-2-hexeno	8,62	1,3,5-trimetil-benzeno	11,76	Metil Glioxal (metil etanodial)	16,56
trans-2-penteno	10,56	benzeno	0,72	Hexanal	4,35
2,2,4-trimetil-hexano	1,26	estireno	1,73	2,5-Dimetil benzaldeído	-0,48
2,2,4-trimetil-pentano	1,26	etil-benzeno	3,04	2,4-Dimetilbenzalaldeído/ISM	-0,48
2,2-dimetil-butano	1,17	isopropil-benzeno	2,52	DMBZ ISM #2	-0,48
2,3,4-trimetil-pentano	1,03	m-etil-tolueno	7,39	2-Oxobutanal	20,73
2,3-dimetil-butano	0,97	m-xileno & p-xileno	8,45	Biacetyl	20,09
2,3-dimetil-hexano	1,19	n-propil-benzeno	2,03	2-Heptanone	2,36
2,3-dimetil-pentano	1,34	o-etil-tolueno	5,59	Heptanal	3,69
2,4dimetil-hexano	1,73	o-xileno	7,64	Trimetilbenzalaldeído ISM#2	-0,44
2,4-dimetil-pentano	1,55	p-etil-tolueno	4,44	Octanal	3,16
2,5-dimetil-hexano	1,46	tolueno	4,00	Nonanal	3,29
2-metil-heptano	1,07	etanol	1,53	Decanal	3,00

ANEXO II – ESPECIFICAÇÃO DA ANP - GASOLINA PADRÃO EMISSÕES TIPOS A e C

PARÂMETRO	UNIDADE	ANP - Resolução nº 21 (02/07/09)				ANP - Resolução nº 06 (24/02/05)			
		ANP Gasolina A		ANP Gasolina C		ANP Gasolina A		ANP Gasolina C	
		min	max	min	max	min	max	min	max
Índice de octano teórico, RON		-	-	93	-	-	-	93	98
Índice de octano teórico, MON		-	-	82	-	-	-	82	85
(RON + Mon)/2 - (AntiKnock Index)		-	-	-	-	-	-	-	-
Densidade a 15 °C (°)	kg/m ³	720	758	735	765	719,5	757,9	735	765
Pressão de vapor (método Reid) RVP@ 37,8 °C	kPa	-	-	54	64	-	-	54	64
Destilação:									
-- ponto de ebulição inicial (IBP)	% v/v	30	40	-	-	30	40	-	-
-- T10	°C	45	60	-	-	45	60	-	-
-- T50	°C	90	110	-	-	90	110	-	-
-- T90	°C	149,0	170	-	-	160	190	-	-
-- ponto de ebulição final (FBP)	°C	195	213	-	-	195	215	-	-
Análise dos hidrocarbonetos									
-- olefinas	% v/v	-	15,0	-	-	-	25,7	-	20
-- aromáticos	% v/v	-	35,0	-	-	-	51,3	-	40
-- benzeno	% v/v	-	1,0	-	1,0	-	-	-	-
Período de indução	minutos	-	-	1000	-	-	-	1000	-
Teor de oxigênio	% m/m	-	-	-	-	-	-	-	-
Goma existente	mg/100ml	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0
Teor de enxofre	ppm	-	50	-	50	-	500	-	400
Corrosividade ao cobre	Classe	-	classe 1	-	classe 1	-	classe 1	-	classe 1
Teor de chumbo	mg/l	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0
Teor de fósforo	mg/l	-	-	-	-	-	-	-	-