

AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA À FORMAÇÃO DE OZÔNIO DOS GASES DE ESCAPAMENTO DE UM VEÍCULO ABASTECIDO COM COMBUSTÍVEIS CONTENDO DIFERENTES TEORES DE ETANOL

Katia C.C. Silva¹, Luiz Carlos Daemme¹, Valeria Macedo¹, Renato Penteado^{1,2} e Sergio Machado Corrêa³

¹Institutos Lactec

²P&K Consultoria

³Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ

E-mails: katia.silva@lactec.org.br, luiz.carlos@lactec.org.br,
valeria.macedo@lactec.org.br, renato@lactec.org.br, sergio@air.pro.br

RESUMO

A formação de ozônio e outros oxidantes na troposfera é uma consequência das reações entre os óxidos de nitrogênio (NOx) e as espécies orgânicas presentes na atmosfera, dentre elas os compostos orgânicos voláteis (COVs) na presença de radiação ultravioleta.

A emissão de álcool não queimado é significativa para a formação de ozônio, em vários veículos *flex* o potencial de formação de ozônio a partir dos gases de escapamento é maior quando são abastecidos com EHR se comparado à gasolina A31. Os poluentes considerados como os principais precursores do ozônio são os hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.

O objetivo do trabalho foi avaliar a tendência à formação de ozônio dos gases de escapamento a partir da emissão de gases do veículo abastecido com combustíveis com contendo diferentes teores de etanol. Por meio de um procedimento desenvolvido no laboratório para ensaio em campo a partir de uma metodologia simplificada.

Como a radiação solar é uma variável fundamental para a formação do ozônio a partir dos gases de exaustão, foi desenvolvido um procedimento simplificado de testes em campo que viabilize a medição do O₃.

No presente trabalho, os gases provenientes das emissões de um veículo leve de passageiros foram obtidas segundo os procedimentos da NBR 6601/2012 e coletados somente durante a primeira fase do ciclo FTP-75. Os gases foram coletados em um saco de amostragem (*bag*). A amostra de ensaio foi um veículo de passeio do ciclo Otto, testado em bancada chassis conforme norma brasileira, no ciclo FTP-75, com os combustíveis contendo diferentes teores de etanol, A31, A85 e EHR. O *bag* foi exposto ao tempo, para ser observada formação de ozônio e as influências das condições meteorológicas, com ênfase na radiação solar. Periodicamente foram coletadas amostras para medição do ozônio.

Como esperado foi observado um aumento direto dos níveis de ozônio com a radiação solar incidente. A formação de ozônio aumentou com o teor de etanol no combustível. Uma das principais contribuições desta pesquisa está relacionada aos ensaios de formação de ozônio a partir de gases de escapamento e sua dependência com o teor de etanol no combustível. Os resultados encontrados

sugerem que a adição de gasolina ao etanol possa diminuir a tendência que a emissão de álcool não queimado tem de produzir ozônio troposférico.

1. INTRODUÇÃO

Nos gases de escape de veículos Otto ocorre a presença das carbonilas (aldeídos e cetonas) e do álcool não queimado, que somados formam o NMOG, os gases orgânicos do tipo não metano. Alguns países da Europa e EUA já iniciaram o controle desses compostos [1].

O NO_x e o NMOG são considerados os principais poluentes das emissões veiculares que contribuem para a formação de ozônio na troposfera. A troposfera é a região que se estende desde o nível da superfície terrestre até cerca de 15 quilômetros de altitude e que contém aproximadamente 85% da massa da atmosfera. Para o cálculo do valor de NMOG considera-se a soma ponderada de poluentes, como os hidrocarbonetos do tipo não metano (NMHC), aldeídos e cetonas, e o álcool não queimado [1][2]

A formação de ozônio e outros oxidantes na troposfera é uma consequência das reações entre os óxidos de nitrogênio (NO_x) e as espécies orgânicas presentes na atmosfera, dentre elas os compostos orgânicos voláteis (COVs) na presença de radiação ultravioleta [3].

O etanol tem, ainda, outra peculiaridade pelo fato de conter mais oxigênio na sua formação se comparado à gasolina, o que favorece a formação de hidrocarbonetos oxigenados reativos. Estes compostos podem associar-se com a emissão de NO_x e formar o ozônio troposférico e, por consequência, o “smog fotoquímico”.

Sabe-se que o ozônio é prejudicial para a saúde humana, bem como para plantas e materiais [4]. Estudos relatados por Saldiva *et al.* [5] mostram que o ozônio provoca irritação aos olhos e ao sistema respiratório apresentando desde casos simples a infecções graves.

A Figura 1 mostra um esquema da formação de ozônio troposférico nos grandes centros urbanos, que dispõem dos maiores fluxos de veículos [6].

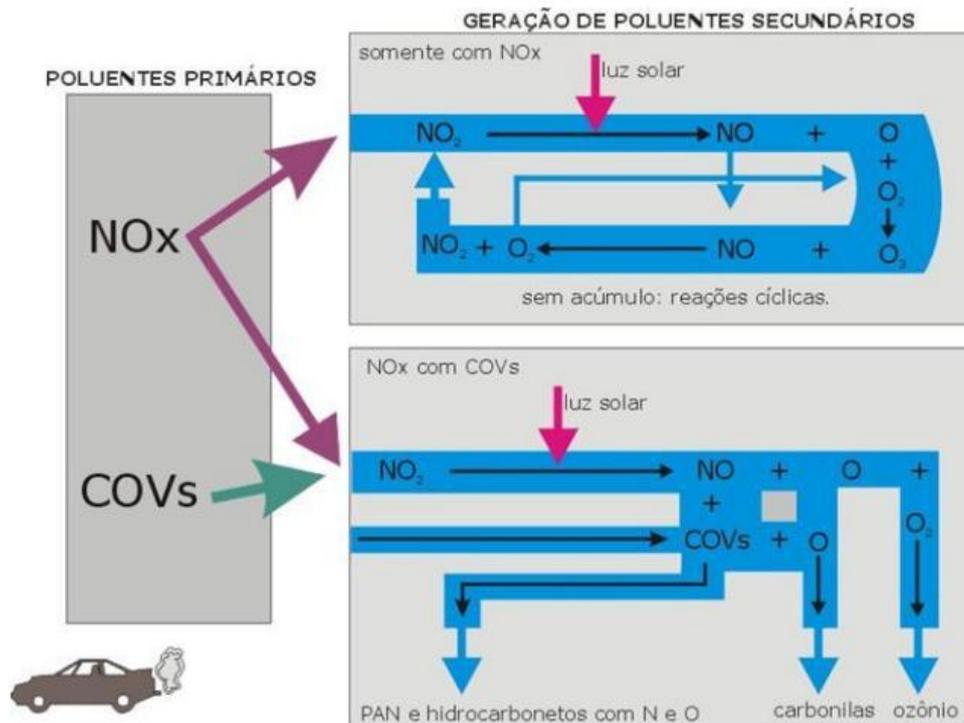


Figura 1 – Representação esquemática da formação de ozônio troposférico nos grandes centros urbanos

Pereira *et al.* [7] realizaram experimentos em termos de precursores de formação de ozônio com duas bolsas de Teflon. Compararam dois tipos de combustível, etanol hidratado e gasool (com 22-24% de teor de etanol). Cada uma das bolsas de 250 L foi preenchida com 10 ml dos combustíveis citados. O combustível foi injetado no bag com micro seringa de vidro, e após colocados em uma câmara, e inicialmente cobertos com folha de plástico preto. Durante a injeção dos combustíveis, as câmaras foram preenchidas com ar puro. E quando seu volume final foi atingido injetaram com seringa uma mistura de padrão NO gasoso, a fim de ter uma concentração de NO inicial entre cerca de 300 a 700 ppb. Então, com altas razões iniciais de COV/NO, as reações dentro das câmaras foram sendo monitoradas com analisador contínuo de ozônio e de NO/NO₂/ NO_x e expostas à luz solar. As concentrações máximas encontradas de ozônio foram em média 28% maiores na bolsa preenchida com o etanol do que na mistura de gasolina. A formação de ozônio iniciou-se primeiro com a bolsa de gasool e depois no etanol, entretanto depois de iniciada em ambos os combustíveis, o etanol produziu uma taxa de formação de ozônio duas vezes maior.

Alvim [8] realizou um estudo na Região Metropolitana de São Paulo no período compreendido entre os anos 2000 a 2001. Observou que a menor frequência de O₃ ocorreu nos meses de maio a julho, quando há menor incidência de altas temperaturas e radiação solar. Mostrou também que a maior frequência de episódios de ozônio, ocorreu a partir do mês de agosto, e atribui à estiagem e elevação da temperatura ambiente.

O objetivo do estudo foi avaliar a tendência à formação de O₃ a partir da emissão de gases de exaustão do veículo, utilizando-se combustíveis com diferentes teores de etanol, a partir da metodologia proposta.

2. METODOLOGIA

2.1 ESPECIFICAÇÃO VEÍCULO

Um veículo de passageiros Flex Fuel, com motor 1.6 L, ano de fabricação 2009, foi testado em um dinamômetro de chassis de acordo com a norma brasileira NBR 6601, ciclo FTP-75, em um laboratório de emissões localizado em Curitiba/Brasil.

2.2 ESPECIFICAÇÃO COMBUSTÍVEIS

O carro foi abastecido com gasolinas A31, A85 e etanol hidratado de referência (EHR).

Tabela 1 – Características dos combustíveis utilizados nos testes de emissão veicular

Característica	Combustível		
	EHR	A85	A31
Massa específica a 20° C (kg/m ³)	808,1	794,4	747,1
Teor de etanol (% volume)	95,8	85,0	31,0

Fonte: Os autores (2014)

2.3 MEDIÇÃO DE OZÔNIO

Os gases provenientes das emissões do veículo leve de passageiros foram obtidos segundo os procedimentos da NBR 6601/2012 e coletados somente durante a primeira fase do ciclo FTP-75. Os gases foram coletados em um saco de amostragem (*bag*), durante os ensaios de bancada de chassis de veículo. O experimento foi realizado nos Institutos Lactec, em Curitiba. O *bag* foi acomodado sobre uma lona preta para melhor absorção do calor onde foi mantido por todo o período do dia, conforme demonstrado na Figura 2. Foram realizados três testes para cada tipo de combustível.



Figura 2 – Local do experimento e o saco de amostragem *bag*
Fonte: Os autores (2014)

O bag foi exposto ao tempo, para ser observada formação de ozônio e as influências das condições meteorológicas, com ênfase na radiação solar. Foram coletadas amostras para a medição da formação de ozônio no bag e após foi medido o ozônio do ar ambiente. As medições foram realizadas no período compreendido entre 09:00 às 18:00 horas com intervalo de uma hora.

2.3.1 Bag

Para acondicionamento dos gases foi utilizado um bag de material polimérico denominado Tedlar.

A preparação do *bag* constitui de uma verificação de eventual vazamento.

É utilizado ar comprimido para inflar o *bag* antes do início do ensaio, colocado um tampão na mangueira de conexão e pressurizado o *bag* para verificar se existe vazamento. Em seguida é retirado totalmente o ar do *bag*.

2.3.2 Analisador de ozônio

O analisador de ozônio marca “Thermo Scientific - Ozone Analyser”, modelo 49i foi utilizado para as medições do poluente em campo, externo ao laboratório. O equipamento utiliza a tecnologia de fotometria de UV, e mede a quantidade de ozônio no ar a partir de emissões de 0,5 ppb até 1000 ppb. O detector é composto por um fotômetro de célula dupla, o conceito adotado pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*) para o padrão ozônio. O tempo de resposta do equipamento é de 20 segundos.

2.3.3 Fluxograma do procedimento para a medição da formação de ozônio

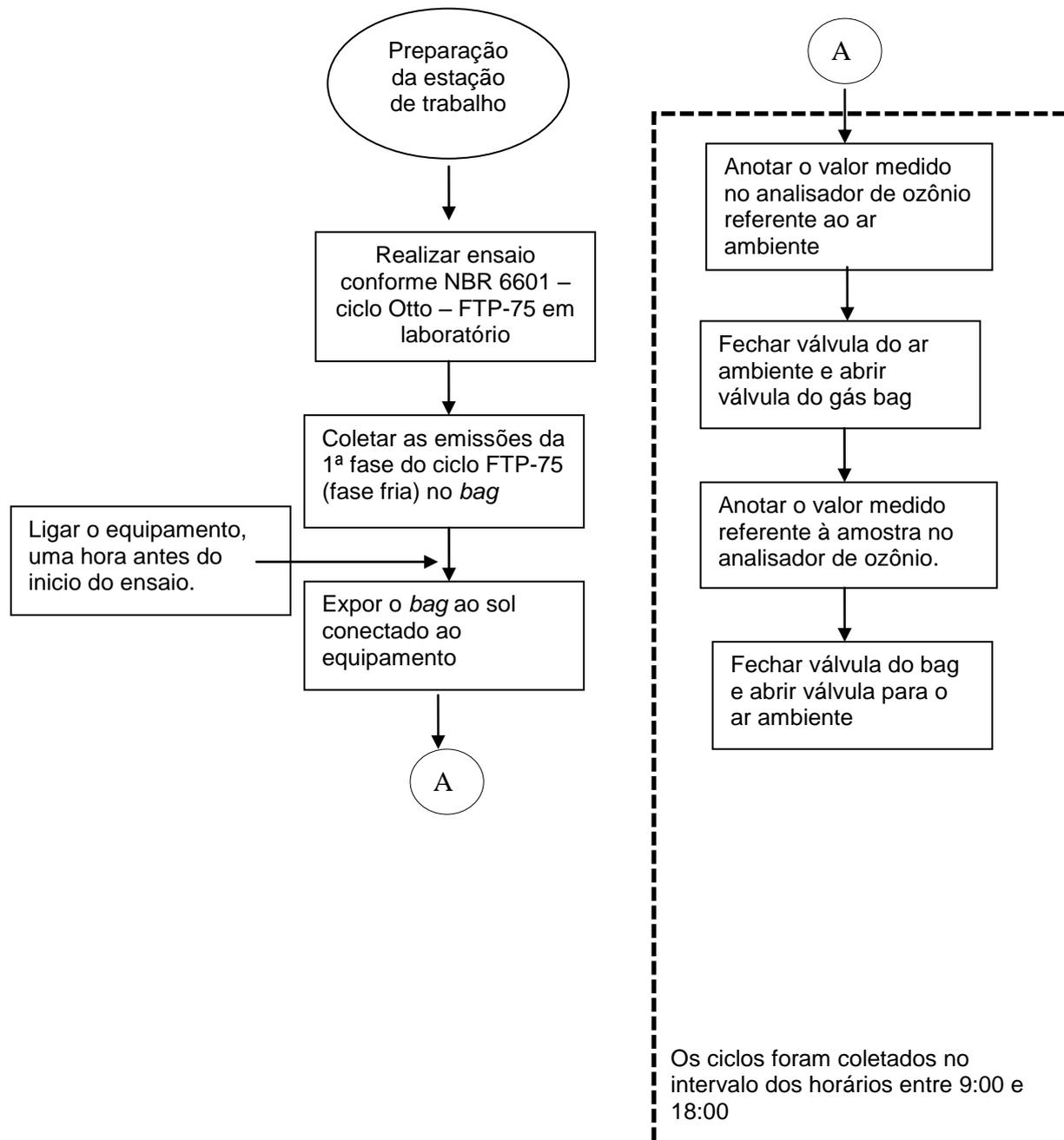


Figura 3 Fluxograma da instrução do procedimento para o experimento de formação de O_3 .
Fonte: Os autores (2014)

2.3.4 Extração dos gases do bag

A Figura 4 apresenta o esquema com as válvulas e equipamentos utilizados para a realização do procedimento para o experimento com o bag exposto à radiação solar..

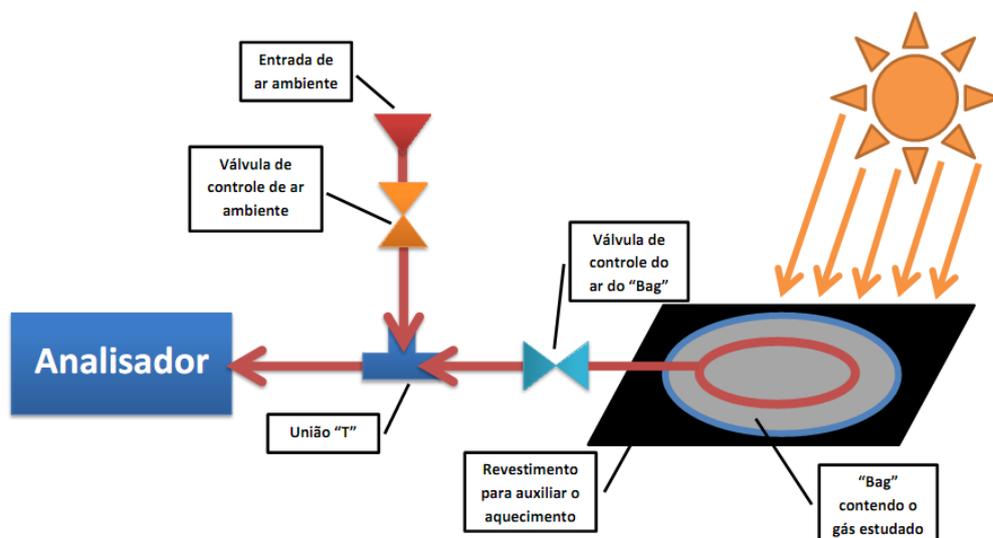


Figura 4 – Esquema do procedimento para o experimento com *bag* exposto ao sol
 Fonte: Os autores (2014)

Para dar maior consistência na análise de dados, outras informações foram levantadas. Por meio de visita à página eletrônica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) [9] obteve-se a radiação solar incidente (KJ/m^2). Estes dados cedidos pelo INMET foram gerados pelo SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná) através de uma estação meteorológica localizada no Centro Politécnico, na cidade de Curitiba. Também foram utilizadas as medições de O_3 obtidas em estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar de Curitiba (CWB), Praça Ouvidor Pardini e Santa Cândida, e disponibilizada por meio de um convênio entre a Prefeitura Municipal de Curitiba, Institutos Lactec e IAP (Instituto Ambiental do Paraná). Os dados de monitoramento da qualidade do ar do Paraná podem ser encontrados no site do IAP [10].

3. RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados com os três combustíveis. Os ensaios foram realizados entre os meses de agosto e novembro no ano de 2013. Durante esse período, houve grande intensidade de chuvas e pouca incidência de radiação solar, em comparação aos anos anteriores.

Os gráficos trazem resultados das médias aritméticas dos três testes realizados para cada tipo de combustível. As condições meteorológicas foram levantadas devido à influência que têm sobre reações que induzem a produção do ozônio [11]

3.1 MEDIÇÕES COM EHR

Os valores refletem a média dos três ensaios realizados com o combustível EHR. Os dados referentes à radiação solar foram cedidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia.

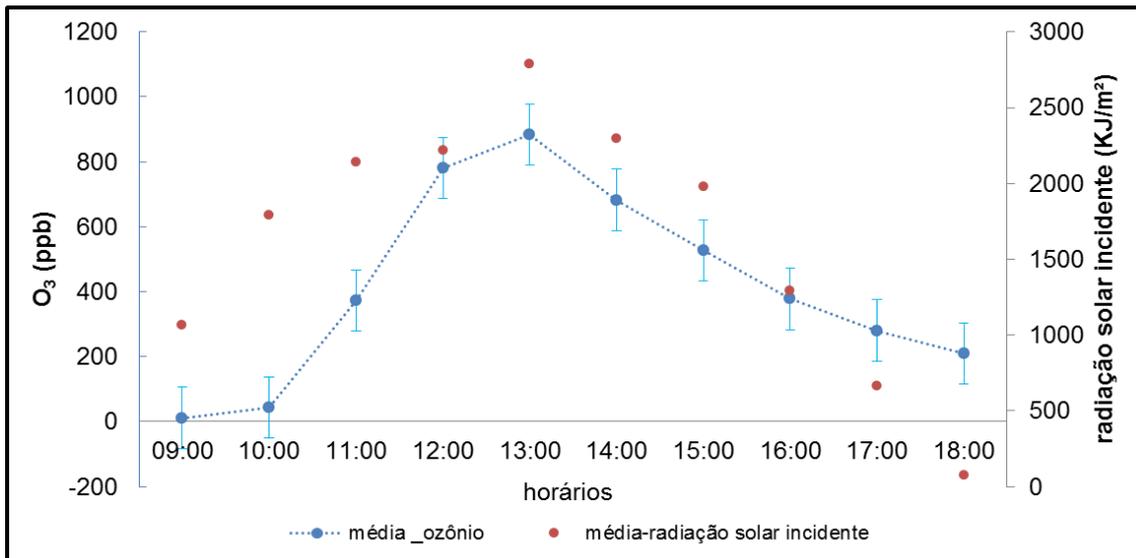


Figura 5 – Médias da medição de ozônio e da radiação solar com EHR
 Fonte: Os autores (2014)

A radiação solar tem implicação na formação de oxidantes como o ozônio, que são formados em reações fotoquímicas, como já citado anteriormente.. Observa-se na Figura 5 uma relação entre a radiação solar e a formação de ozônio. Resultados semelhantes foram publicados por ALVIM [8].

A Figura 6 apresenta os dados da medição do ozônio do ar ambiente, do bag, e da estação de monitoramento da qualidade do ar CWB, localizada nas proximidades do Lactec.

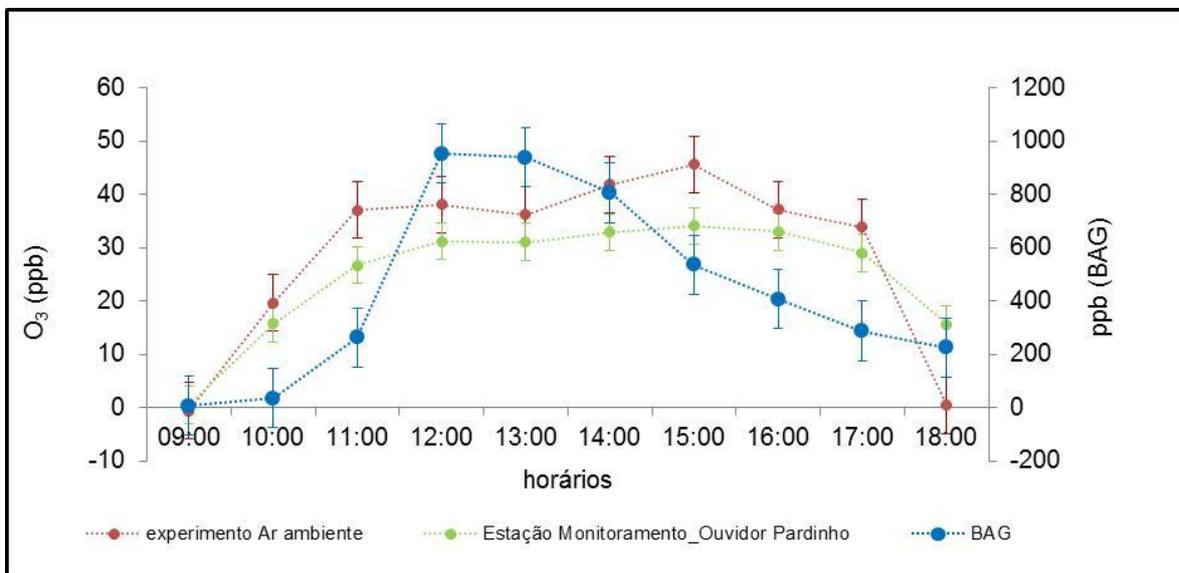


Figura 6 – Médias dos ensaios de O3 da estação monitoramento Curitiba, do ambiente e do bag com combustível EHR
 Fonte: Os autores (2014)

Analisando a figura acima observa-se a mesma tendência de variação no decorrer do dia, com valores mais altos no meio do dia e mais reduzidos no início e no final

do período. Verifica-se também uma proximidade entre os valores absolutos medidos na estação CWB e no Lactec.

A mudança das concentrações de cada poluente ao longo do dia é determinada em função das concentrações dos poluentes reagentes das condições meteorológicas e topográficas segundo citado por Corrêa [6].

3.2 MEDIÇÕES COM A85

A Figura 7 refletem os valores da média dos três ensaios realizados com o combustível A85.

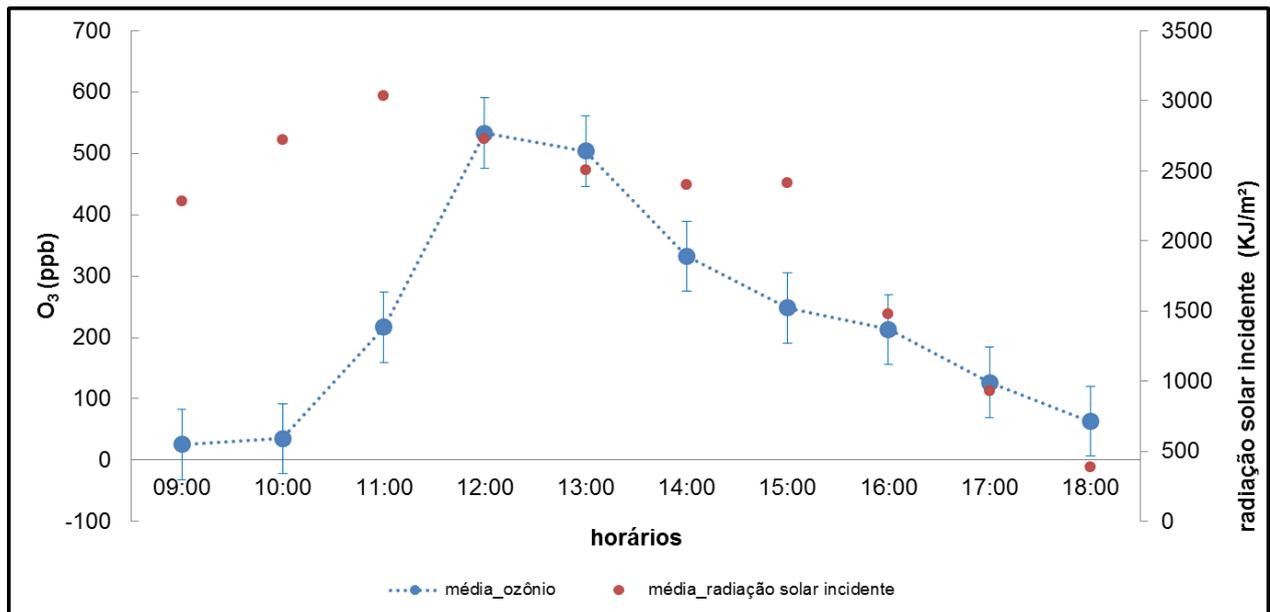


Figura 7 Média da formação de ozônio e média de radiação solar - A85

Fonte: os autores (2014)

Apresenta-se na Figura 8 os dados do monitoramento da qualidade do ar medida na estação automática, o O_3 do ar ambiente e a formação de ozônio a partir dos gases do escapamento do veículo padrão com combustível A85.

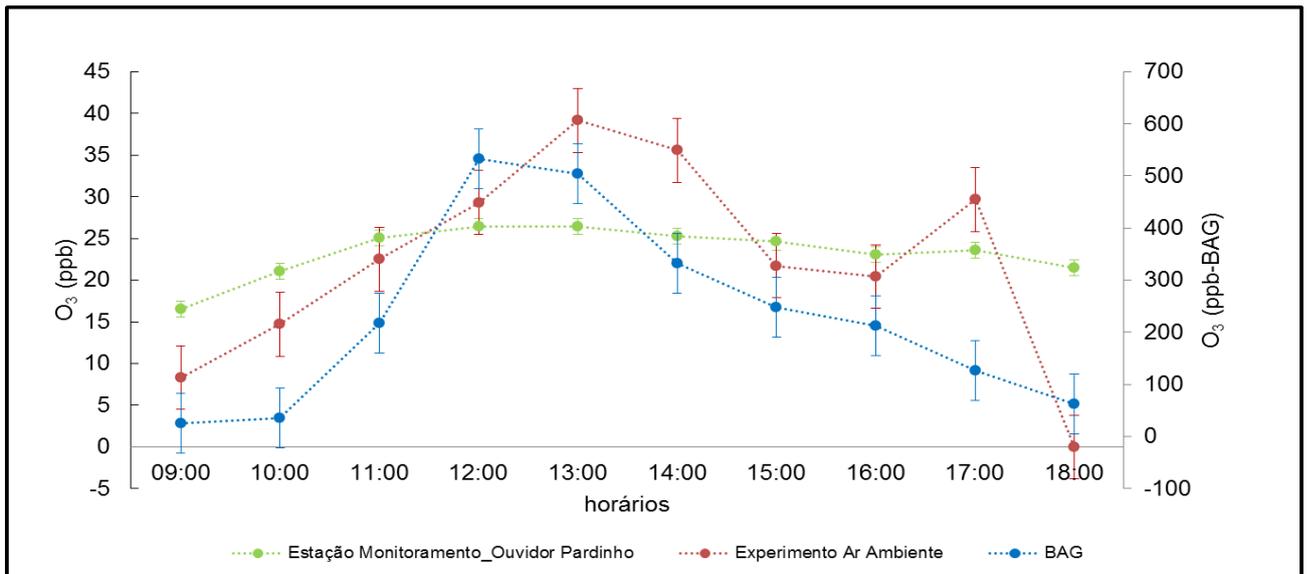


Figura 8 - Média dos ensaios da estação monitoramento Ouvidor Pardinho, média do experimento e formação de O₃ a partir do *bag* – A85.

Fonte: Os autores (2014)

3.3 MEDIÇÕES COM A31

Apresenta-se na Figura 9 os dados de formação de ozônio, dos gases de escapamentos abastecido com combustível A31 e radiação solar.

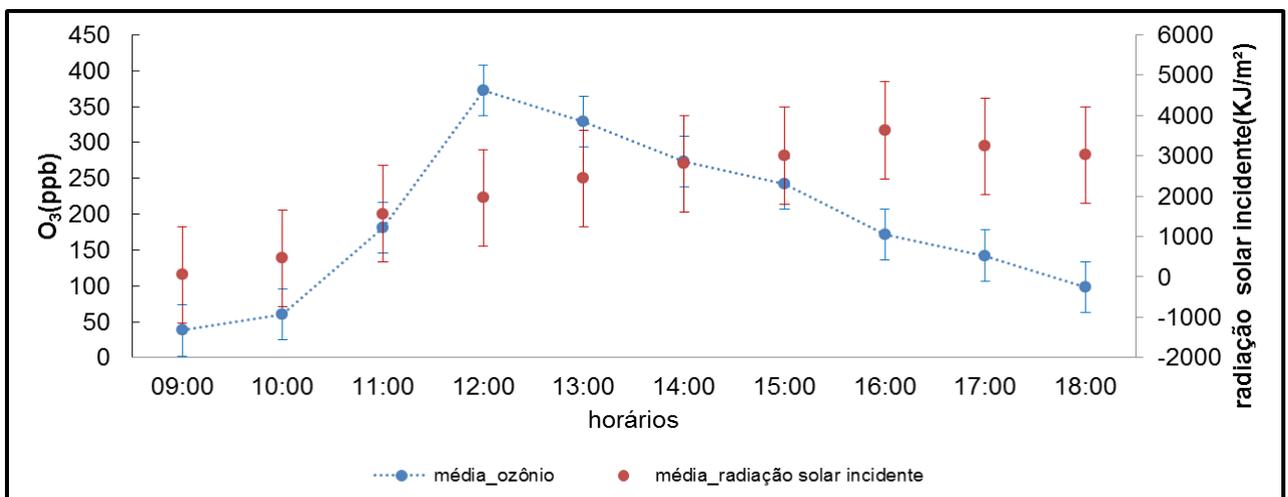


Figura 9 - Média da formação de ozônio e média de radiação solar – A31

Fonte: Os autores (2014)

A Figura 10 mostra os dados da estação de monitoramento de CWB, a média do ar ambiente e média da formação de ozônio a partir do *bag* com o combustível A31.

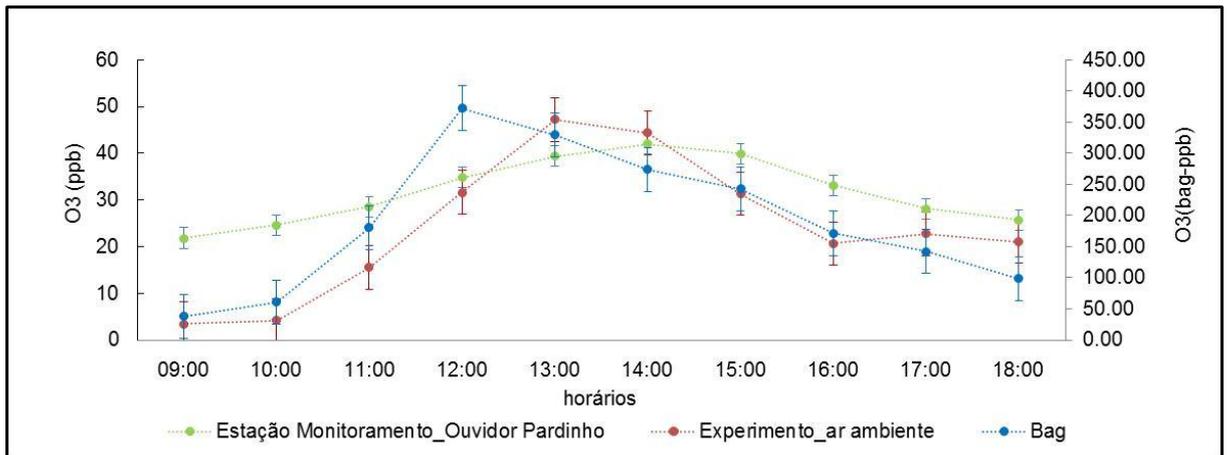


Figura 10 - Médias dos ensaios da estação monitoramento CWB, média do experimento e formação de O_3 a partir do *bag* – A31.
 Fonte: Os autores (2014)

3.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS COM OS COMBUSTÍVEIS

A Figura 11 apresenta os gráficos dos valores médios da formação de ozônio a partir do *bag* para os três combustíveis. Vários estudos mostram que condições adversas influenciam na formação de ozônio, entretanto é possível constatar que conforme o aumento de teor de etanol no combustível há um aumento significativo na formação de ozônio.

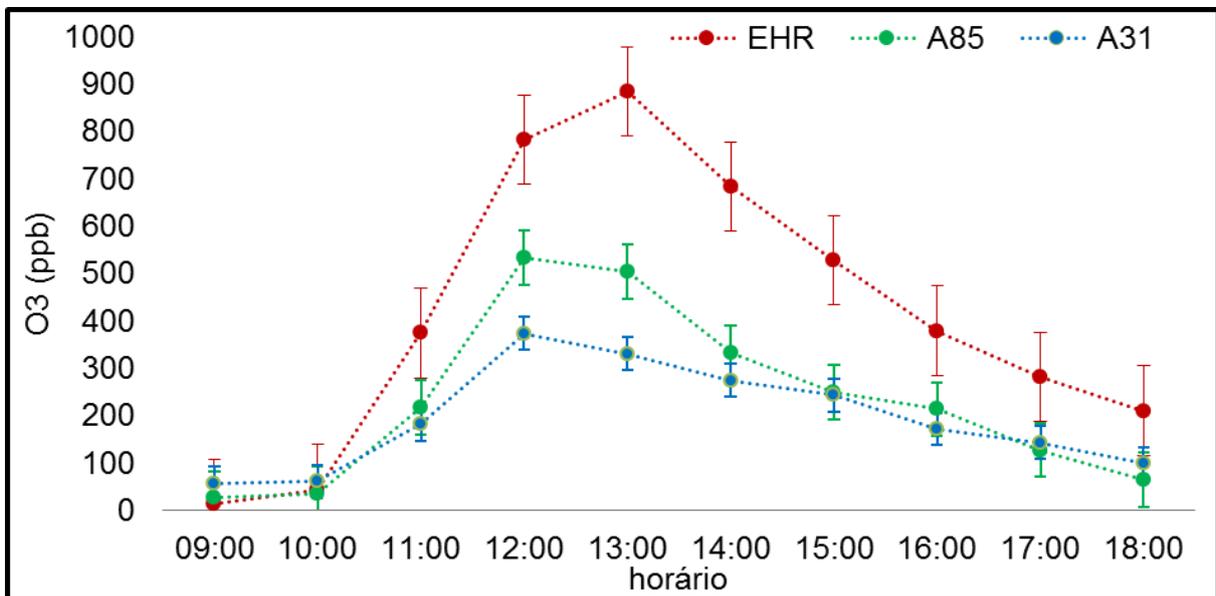


Figura 11 - Médias da formação de O_3 _experimento (*bag*) por combustível
 Fonte: Os autores (2014)

O etanol e a emissão do poluente álcool não queimado podem contribuir significativamente na formação de ozônio no ambiente, devido o etanol possuir uma alta reatividade, e provavelmente pela sua maior emissão de NMOG. São emitidos na atmosfera vários tipos de COVs, os quais possuem diferentes reações na formação de ozônio, devido a diferenças na sua velocidade de reação. Essas

diferenças são conhecidas como reatividade. Algumas ações preventivas podem ser feitas de forma a controlar as emissões de COV, e uma delas é a redução nas emissões evaporativas. Estudos realizados por Souza *et al.* [12] mostraram que cerca de 33% dos veículos Flex possuem emissões de etanol expressivas para a formação de ozônio troposférico, sendo observado como fator problemático. A Figura 11 indica que a simples presença de gasolina no combustível pode provocar uma queda na formação de ozônio.

CONCLUSÃO

Foi observado um aumento direto dos níveis de ozônio, com a radiação solar incidente.

A formação de ozônio aumenta com o teor de etanol no combustível.

Os resultados encontrados sugerem que aumento do potencial de formação de ozônio troposférico é proporcional ao aumento do teor de etanol no combustível utilizado.

Pesquisas mais detalhadas podem ser realizadas em um trabalho futuro, utilizando o *bag* com a amostra coletada para medir outros poluentes como CO, NO_x utilizando analisadores calibrados, medindo também a temperatura, umidade relativa e radiação solar. Sugere-se que o estudo seja reproduzido utilizando, também, câmaras de reação.

Ressalta-se que os resultados apresentados neste trabalho estão relacionados exclusivamente à amostra utilizada neste experimento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência e Tecnologia e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio à realização deste trabalho. Agradecem também à equipe do Laboratório de Emissões Veiculares do Lactec, onde foram realizados os testes de emissões, e ao PRODETEC (Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia).

REFERÊNCIAS

[1] MELO, T. C. C.de; COLNAGO, K.; LOUREIRO, L.N. **Implantação dos gases orgânicos do tipo não metano (NMOG) no Brasil**. SIMEA. São Paulo, 2009.

Disponível em:

www.aea.org.br/aea2009/downloads/simea09/apres_pap/PAP0069.pdf Acesso em 25 de maio de 2013.

[2] ORLANDO, J. P. **Estudo dos precursores de ozônio da cidade de São Paulo através de simulação computacional**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Programa de pós-graduação do IPEN, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

- [3] ARBILLA, G.; OLIVEIRA, K.M.P.G. **Otimização de um mecanismo fotoquímico para a simulação da atmosfera urbana brasileira**. QUÍMICA NOVA, 22(6), p790-800. 1999.
- [4] BRAGA, A.; BÖHM, G.M.; PEREIRA, L.A.A.; SALDIVA, P. Poluição atmosférica e saúde humana. **Revista USP**, São Paulo, n. 51, p. 58-71, set. 2001. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/35099/37838> . Acesso em: 08 out. 2013.
- [5] SALDIVA, P. H. N.; ANDRADE, M. F.; MIRAGLIA, S. G. E. K.; ANDRE, P. A. Etanol e saúde humana: **Uma abordagem a partir das emissões atmosféricas**. Disponível em: www.unica.com.br/downloads/.../pdf/Matriz_Saúde_Saldiva4.pdf. Acessado em 15/11/2013.
- [6] CORRÊA, S. M. **Qualidade do ar d cidade de do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento**. Rio de Janeiro, 2003. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro: 2003
- [7] PEREIRA, Pedro Afonso de P.; SANTOS, Leilane Maria B; SOUZA, Elaine Teixeira; ANDRADE, Jailson B. **Alcohol- and Gasohol-Fuels: A Comparative Chamber Study of Photochemical Ozone Formation**. Sociedade Brasileira de Química, Salvador, BA. Vol. 15 nº 5, 6465-651, 2004.
- [8] ALVIM, D.S. **Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. 2013. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Na Área de Tecnologia Nuclear, Departamento de Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [9] INMET. **Sistema de Informação Meteorológica-SIM**. Brasília: SADMET/INMET, 2013. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas> . Acesso em: 15/12/2013.
- [10] IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Relatório Qualidade do Ar anual -2012**. Disponível em: http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/Relatorio_Qualidade_do_Ar_A_nual_IAP_2012.pdf . Acesso em: 25 set. 2013.
- [11] SILVEIRA, L. U. **Poluição atmosférica em região metropolitana da cidade de Curitiba**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba, 2010.
- [12] SOUZA, R. B. de; FERREIRA, V.R.; ABRANTES, R. de; BORSARI, V.; **Influência do etanol combustível na emissão de etanol, aldeídos e hidrocarbonetos expelidos pelo escapamento em veículos leves**. São Paulo: AEA, 2013.