

The influence of degradation of a three-way catalyst on NH_3 and N_2O emissions in motorcycles

Luiz Carlos Daemme; Renato Penteado; Juliano Pazello Chedid

LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

Fátima Zotin

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Marcelo Risso Errera

UFPR – Universidade Federal do Paraná

ABSTRACT

PROMOT was implemented in 2002 due to the growth of the motorcycle fleet and the relevance of its pollutant gas emissions. The program stipulated a schedule for the gradual reduction of emissions, requiring the adoption of new technologies and aftertreatment systems to meet the imposed limits. In 2009, the implementation of electronic fuel injection systems and catalysts on motorcycles began. During the process of converting pollutants into catalysts, and due to less control of the air/fuel ratio in the engines of these vehicles, the formation of unwanted unregulated compounds, such as ammonia (NH_3) and nitrous oxide (N_2O), may occur. NH_3 in the atmosphere participates in the formation of secondary pollutants, especially the ultra-fine particulate matter. N_2O remains for long periods in the atmosphere with a high potential for the greenhouse effect, about 300 times higher than that of CO_2 . The present study presents the effects of the degradation of the three-way catalyst on the emissions of these compounds, as well as of the pollutants legislated, in an M3 phase motorcycle. For the development of the research, experiments were carried out on a chassis dynamometer, using catalysts with different mileage accumulations. The results showed that legislated and non-legislated emissions are affected in different ways with the increase in mileage, but this parameter has little impact on cold emissions, which is explained by the low catalyst action in these conditions.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento no uso do transporte individual, tornando a frota de veículos leves de passageiros e motocicletas um problema nos grandes centros urbanos. O aumento da frota, associado à queima de combustíveis, contribui para a degradação da qualidade do ar, provocando sérios danos à saúde e ao meio ambiente. No Brasil, como em outros países, essa preocupação não é recente. Na década de 1980, planejou-se e implantou-se o

Programa para o Controle e Redução das Emissões Automotivas, o PROCONVE (1986). Nessa fase inicial decidiu-se por não legislar sobre as emissões a partir de motocicletas, por essa frota não ser considerada relevante naquele momento [1]. No entanto, com as mudanças de cenário, em 2002, o CONAMA foi motivado a criar o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares – PROMOT, devido a alguns fatores, dentre os quais se destacam o expressivo crescimento da frota de motocicletas e o fato de serem fontes relevantes de emissão de poluentes nocivos à saúde pública e ao meio ambiente [1].

Com a implantação do PROMOT, a primeira etapa do programa teve início em 2003. O programa está alicerçado em uma contínua redução das emissões de escapamento, sendo que a partir da fase denominada M3 (equivalente ao EURO III) iniciada no ano de 2009, novas tecnologias começaram a ser implantadas para atendimento aos limites. Nessa fase iniciou-se a utilização de forma mais intensiva de sistemas de injeção eletrônica de combustível e catalisadores para o controle das emissões [2].

O catalisador é reconhecido como a principal tecnologia empregada para redução das emissões nos veículos automotores do ciclo Otto, tendo sido desenvolvida e empregada a partir de 1975 nos Estados Unidos. É considerada como a mais eficiente e confiável forma para o controle de emissões veiculares. Os primeiros catalisadores visavam a oxidação de HC e CO, não sendo necessário o controle sofisticado da razão ar/combustível (A/F). Com a evolução da legislação e implantação de limites mais restritivos, abrangendo o controle das emissões de NO_x , foram necessárias mudanças no catalisador de forma a viabilizar o processo de redução dos óxidos de nitrogênio. No início foram adotados catalisadores de dois estágios, um para oxidar HC e CO e outro para reduzir o NO_x . Com isso o regime de funcionamento do motor deveria ter ciclos

pobres, com excesso de ar propiciando a oxidação, e ricos, com excesso de combustível permitindo a redução do NO_x . Essa solução apresentou efeitos indesejados, como aumento do consumo de combustível e processos de formação de amônia no gás de exaustão. Esses problemas foram reduzidos com o desenvolvimento do sistema de injeção eletrônica para propiciar um regime de funcionamento próximo à razão estequiométrica, com pequenas variações acima e abaixo, chamadas janelas catalíticas, permitindo que o catalisador efetuassem as reações de oxidação e redução de forma praticamente simultânea. Com adoção do controle eletrônico da razão ar/combustível, o catalisador pôde ser disposto em um único leito, sendo denominado catalisador de três vias (TWC) [4][5][6][7]. Com o aprimoramento dos sistemas de controle eletrônico do motor, a otimização do processo de combustão, o emprego de novos materiais e tecnologias, esse conjunto de sistemas vem contribuindo com a redução significativa das emissões veiculares [8].

Os principais componentes regulamentados pelas legislações sobre emissões veiculares são CO, NO_x , THC e material particulado. Esses compostos possuem métodos e tecnologias para sua quantificação já consolidados, sendo o catalisador automotivo o principal meio de controle. No entanto, reações indesejáveis podem ocorrer no conversor catalítico, gerando outros compostos não regulamentados [9], como a amônia (NH_3) e o óxido nitroso (N_2O) [10][11][12][13][14][15].

A amônia é um dos principais compostos nitrogenados reativos provenientes das emissões veiculares [16], podendo participar de reações secundárias na atmosfera e gerar outros compostos altamente nocivos. Dentre esses, destaca-se a formação de material particulado ultrafino ($\text{PM}_{2.5}$) que tem grande impacto em termos de saúde pública [11][17], responsável por doenças como asma, bronquite e câncer [18]. Nos grandes centros, a principal fonte de amônia é atribuída aos veículos automotores [13][19]. No cenário nacional, alguns trabalhos relatam a ocorrência de emissão de amônia nas condições locais de frota e combustíveis [15][20][21][22]. Vale ressaltar ações para minimizar as emissões de amônia em motocicletas como a abordada por Daemme et al. [23] com uso de um protótipo de catalisador de redução catalítica seletiva (SCR), colocado de forma externa ao conjunto de escapamento original do veículo. O objetivo do estudo foi verificar a viabilidade do uso de um catalisador SCR que reduzisse a amônia produzida de forma indesejada em conjunto com o NO_x emitido. A pesquisa demonstrou a possibilidade de se reduzir as emissões de amônia e NO_x em 44% e 38% respectivamente.

O N_2O se destaca como importante gás precursor do efeito estufa, devido à sua alta estabilidade, possui um longo tempo de permanência na atmosfera (acima de 100 anos) e um potencial para o efeito estufa 300 vezes superior ao do CO_2 [24][2]. Estudos demonstram que sua concentração na atmosfera vem aumentando ao longo dos anos [25][26], com 270 ppb no período pré-industrial e, atualmente, com aproximadamente 331,1 ppb. O aumento de

2017 para 2018 também foi maior do que o observado de 2016 para 2017 e a taxa média de crescimento em relação aos últimos 10 anos [27].

Vale destacar que as reações de formação de NH_3 e N_2O ocorrem principalmente no conversor catalítico, ou seja, o catalisador de três vias nesse sentido está promovendo a formação e emissão de amônia e óxido nitroso para a atmosfera, resultantes da redução incompleta do NO_x [28][29][30].

Daemme [2] apresentou uma proposta de estimativa de fatores de emissão para NH_3 e N_2O em motocicletas e veículos leves de passageiros. Para os motocicletas das fases M3 e M4 a estimativa apresentada, para a amônia, foi de $16,06 \text{ mg km}^{-1}$, com o uso de gasolina A22, valor este superior ao encontrado em veículos leves das fases L4, L5 e L6. Isso destaca o maior nível de emissões oriundas de motocicletas, em relação aos veículos leves, no tocante a poluentes não-legislados, como a amônia.

O catalisador naturalmente passa por processos de desativação com o aumento de sua quilometragem. Além do desgaste natural, outros fatores reduzem sua eficiência, principalmente os oriundos de desativação química como o envenenamento e os relacionados à desativação térmica [31]. Um dos principais mecanismos de desativação química está associado ao envenenamento por enxofre presente no combustível e ao fósforo oriundo do óleo lubrificante que podem ocasionar, além de uma interação química com o catalisador, um bloqueio físico dos sítios, por deposição superficial [4][6][32]. Além desse, a desativação térmica tem um papel de destaque, pois ocorre ao longo de toda a vida útil do catalisador, que opera normalmente em altas temperaturas [33][33][34][35]. Sabe-se que a desativação do catalisador, meramente pelo uso do motociclo, diminui a conversão dos poluentes legislados, implicando num aumento das emissões. Emissões de poluentes não-legislados, como de NH_3 e de N_2O também se alteram com a desativação catalítica [13][13].

Deste modo, o presente artigo procura apresentar a influência do desgaste do catalisador com acúmulo de quilometragem em motociclo e seu impacto no controle de emissões veiculares legisladas com foco nas emissões não-legisladas de N_2O e NH_3 . Para tanto, acompanhou-se a evolução de desempenho de um motociclo da fase M3, equipado com catalisadores de três vias em diferentes estágios de uso.

METODOLOGIA

MATERIAIS

Foi utilizado um motociclo da fase M3, motor de 125 cm^3 , com sistema de injeção eletrônica de combustível e catalisador de três vias, representativo da frota nacional, com aproximadamente 1.500 km acumulados na ocasião dos testes. Optou-se por utilizar um motociclo com sistema de

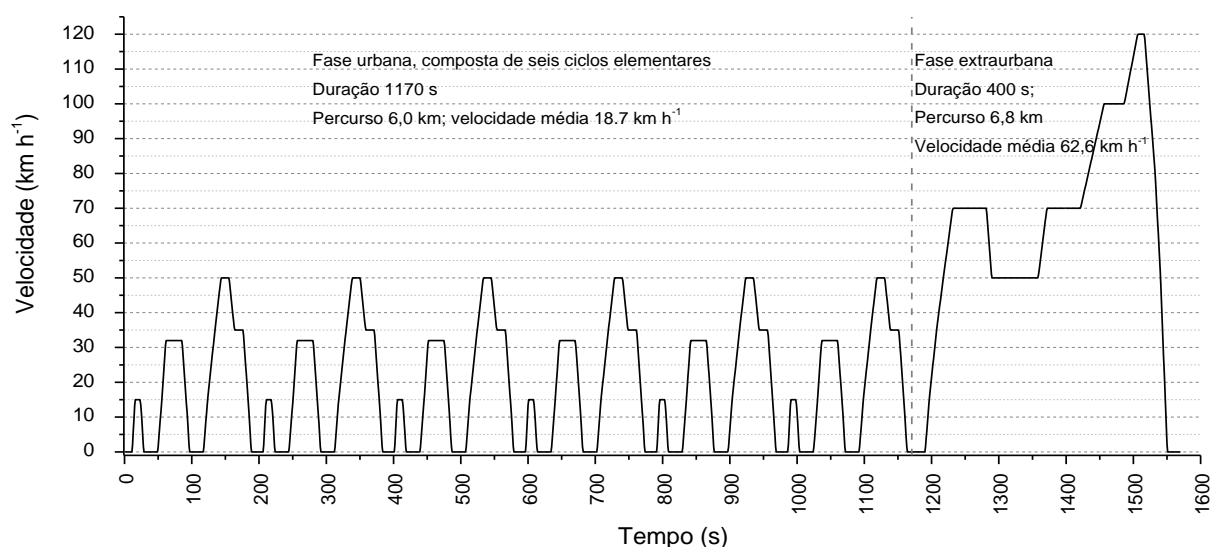


FIGURA 1 – CICLO DE TESTES EUROPEU [39].

injeção eletrônica de combustível e de baixo uso para verificar o desempenho dos catalisadores, sem a influência do desgaste do motor e sistema de injeção de combustível.

Foram utilizados três diferentes catalisadores, da mesma especificação do original para os testes, nas seguintes condições: sem uso (novo), com cerca de 10.000 km acumulados (10k) e com aproximadamente 28.000 km de uso (28k) e ainda uma configuração de sistema de escapamento sem catalisador (s/ cata). Para cada configuração foi realizado um mínimo de sete ensaios para compor os valores médios apresentados.

O combustível utilizado nos ensaios foi uma gasolina com 22% de etanol anidro (A22-S50), conforme resolução ANP n° 21/2009 [36], denominada de combustível padrão para ensaios de emissões veiculares.

PROCEDIMENTO DE TESTES

A legislação brasileira, por intermédio do PROMOT, adotou como método de ensaios para determinação de poluentes em motocicletas, a simulação da condição de uso em dinamômetro de chassi. Para os motocicletas da fase M3 o procedimento de teste utilizado na certificação baseia-se na legislação europeia [37], descrito pela normativa 97/24/EC [38], chamada de ciclo europeu. O mesmo protocolo de testes foi utilizado na presente pesquisa, que se baseia na condução do motociclo sobre um dinamômetro de chassi, que simula uma condição de carga durante um ciclo de velocidade em função do tempo pré-estipulado.

Para os motocicletas da fase M3, o ciclo de testes pode ser dividido em uma ou duas fases, de acordo com a capacidade volumétrica do motor que equipa o veículo.

Motocicletas com motores até 150 cm³ efetuam apenas uma fase, o ciclo urbano. Para os motocicletas equipados com motores de cilindrada superior a 150 cm³, aplica-se, além do ciclo urbano, uma segunda fase denominada extra-urbana, em que o motociclo desenvolve velocidades que simulam uma condição de uso em estrada, chegando a 120 km h⁻¹. Na FIGURA 1 pode-se observar o ciclo completo de velocidade em função do tempo, contemplando as fases urbana e extra-urbana.

O trajeto desenvolvido durante o ensaio possui uma distância aproximada de 6,0 km no ciclo urbano e 6,8 km no ciclo extra-urbano. A potência resistiva aplicada ao motociclo pelo dinamômetro durante o percurso desenvolvido é determinada em função de sua massa acrescentando-se 75 kg, peso padrão considerado para o piloto. A refrigeração do motor do motociclo durante o teste é executada por um ventilador posicionado frontalmente ao veículo. A velocidade do ar de refrigeração imposta ao motor é proporcional à velocidade que o motociclo desenvolve, simulando, assim, as condições reais de operação. Durante os procedimentos de ensaio, a temperatura da sala de testes deve permanecer entre 20 e 30 °C. No início do ensaio, a temperatura do óleo lubrificante e líquidos de arrefecimento, se houver, deve estar em ± 2 °C da temperatura da sala.

Durante a execução do teste as emissões de escapamento são direcionadas a um amostrador de volume constante (AVC), onde são diluídas com ar ambiente para evitar condensações e perdas de compostos. Uma alíquota constante dos gases de escapamento diluídos é coletada e armazenada em sacos de amostragem, compostos de material inerte aos gases de escapamento. O mesmo processo ocorre para o ar de diluição da sala de ensaios. Ao final de cada fase encontra-se integralizada, no respectivo saco, uma amostra representativa dos gases emitidos pelo motociclo durante o

ensaio de emissões. Essa amostra é então direcionada para os detectores específicos, que quantificam os poluentes.

No atual modelo de regulamentação são quantificadas as emissões de THC, CO e NO_x. Para quantificação dos compostos, ao final de cada fase, mensuram-se os gases armazenados nos balões de amostra e, com base em sua concentração, densidade, volume total de gás amostrado pelo AVC e a distância percorrida pelo motociclo, calculam-se os valores finais de emissão, apresentados em g km⁻¹. O consumo de combustível é calculado com base nas emissões de CO, THC e CO₂, pelo método de balanço de carbono [40], sendo expresso em km L⁻¹.

Para coleta e análise das emissões não-regulamentadas de NH₃ e N₂O foi utilizada a técnica de FTIR. Utilizou-se um equipamento desenvolvido especificamente para medições automotivas, modelo AVL SESAM FTIR.

Devido à facilidade de uso e boa correlação de resultados, o método de análise por FTIR foi homologado para realização da quantificação das emissões de NH₃ e N₂O da área automotiva pelas regulamentações americana e europeia [41][42]. A coleta e a análise da NH₃ em emissões veiculares devem ser realizadas antes da diluição, ou seja, nos gases brutos. Essa orientação se deve pela alta reatividade do composto com a superfície do equipamento de amostragem (AVC) e com outros compostos como H₂O e NO_x [43][44]. Assim, as emissões desses poluentes foram analisadas a partir da coleta dos gases brutos, sem diluição, diretamente da linha de escapamento das amostras ensaiadas. A FIGURA 2 ilustra a inclusão do equipamento FTIR no arranjo da sala de ensaios em motocicletas, demonstrando coletas de emissões antes e após o catalisador.

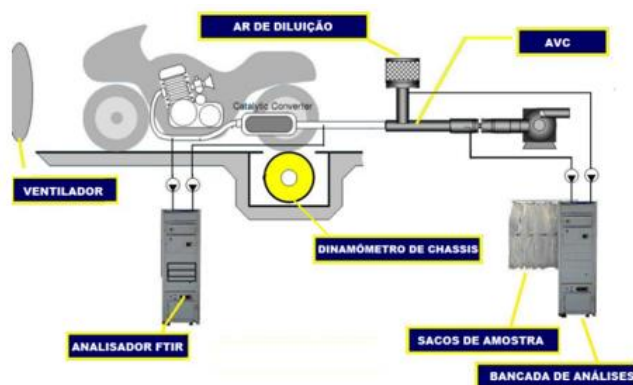


FIGURA 2 – CONFIGURAÇÃO DOS ENSAIOS COM USO DO FTIR [2].

Esse equipamento opera com uma calibração prévia do espectro dos gases medidos durante seu ajuste e comissionamento na fábrica, não sendo possível realizar mudanças nos parâmetros da calibração das concentrações. Para verificação da leitura das concentrações de N₂O e NH₃ foram realizadas comparações dos valores medidos pelo

equipamento com gases de concentração conhecida (gases de referência). A concentração e incerteza declarada pelo fabricante dos gases utilizados estão apresentadas na TABELA 1, bem como o resultado médio de duas campanhas de medidas, cada uma com quatro leituras para o N₂O. Para a amônia foram utilizados dois cilindros em duas campanhas e os resultados são listados na TABELA 1.

Para determinação do limite de quantificação no processo de medição utilizou-se a metodologia baseada na proposição de Livingston et al. [45], ou seja, leituras do equipamento com ar ambiente após o processo de *background*. O *background* visa retirar da análise os valores de “contaminação” do ar ambiente, criando um espectro de fundo que elimina das medições esses valores, procedimento realizado por meio do *software* de controle do equipamento.

TABELA 1 – DADOS DOS GASES DE REFERÊNCIA E LEITURAS COMPARATIVAS NO FTIR

Gás	Certificado (/WM) ¹	VC ² e incerteza (ppmv)	VM ³ e incerteza ⁴ (ppmv)	Erro (%)
N ₂ O	41166051	50,79±0,46	50,20±0,14	1,2
NH ₃	41393009	100,2±1,24	98,78±0,13	1,4
NH ₃	41432593	100,1±1,24	98,48±0,17	1,6

NOTAS: ¹ – Fabricante White Martins; ² – Valor convencional; ³ – Valor da medida; ⁴ – Incerteza do tipo A.

O processo de criar o espectro de fundo foi utilizado sempre antes da realização dos ensaios. O limite de detecção foi então calculado pela equação 1:

$$LD = Conc_B + (s \times t) \quad (1)$$

sendo:

LD – limite de detecção para o composto em estudo;

Conc_B – concentração do composto (ppmv) medida no ar ambiente;

s – desvio padrão amostral referente às concentrações lidas no ar ambiente;

t – valor tabelado de *t-student* para um nível de confiança de 99%, usando n⁻¹ graus de liberdade (número de aquisições efetuadas pelo equipamento durante esse procedimento).

Para levantamento dos dados, executaram-se cinco ensaios em diferentes datas, com um mínimo de 600 aquisições (10 minutos com coleta a 1 Hz), encontrando-se valores de LD que variaram de:

- N₂O: -0,58 a 0,91 ppmv;
- NH₃: -0,73 a 1,39 ppmv.

Com esses resultados, padronizou-se o valor mínimo considerado de detecção para N₂O: 1 ppmv e para NH₃: 1,5 ppmv, sendo quantificados os valores acima dessas emissões.

Para determinação da massa emitida durante os ensaios de emissões, empregou-se a equação 2, adaptada de Livingston et al. [45]:

$$M_c = \frac{(v \times d_c \times c) \times 10^{-3}}{D} \quad (2)$$

em que:

M_c – massa do composto em estudo (mg km^{-1});

v – volume amostrado (m^3);

d_c – densidade do composto em estudo (g m^{-3});

c – concentração do composto (ppmv);

D – distância percorrida no ensaio (km).

As condições consideradas para volume e densidade foram: temperatura 293,15 K e pressão 101,325 KPa. A densidade utilizada para os gases N_2O e NH_3 foi de, respectivamente, $1,843 \text{ g m}^{-3}$ e 708 g m^{-3} [46][47].

FERRAMENTAS PARA ANÁLISE

Uso de ferramentas estatísticas: média, erro padrão, análise de variância (ANOVA), teste de Tukey e *Boxplot*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de se iniciar a análise dos poluentes não-legislados, é importante uma avaliação do desempenho do catalisador no tocante à conversão dos poluentes legislados.

Os resultados comparativos são apresentados entre as emissões médias do motociclo sem catalisador (s/ cata), com catalisador novo (novo), com catalisador após 10.000 km de uso (10k) e catalisador com aproximadamente 28.000 km acumulados (28k). Destacam-se as emissões referentes aos poluentes tradicionalmente regulados, ou seja, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não-

convertidos (THC) e óxidos de nitrogênio (NO_x), em função da quilometragem.

Na FIGURA 3 encontram-se as emissões para o THC, sendo os resultados apresentados em forma de *Boxplot* acompanhados de um teste de comparação de médias (teste de Tukey). Observa-se ao lado esquerdo que as emissões de THC com o catalisador “novo” são de $0,179 \text{ g/km}$, enquanto sem catalisador (s/ cata) ficam em $0,464 \text{ g/km}$. Por meio da análise de variância (ANOVA) verificou-se a existência de diferenças significativas entre os tratamentos, sendo considerados sem diferenças estatísticas significativas apenas as médias obtidas entre o catalisador “novo” e com 10.000 km acumulados (10k). A FIGURA 4 apresenta a evolução das emissões instantâneas (ao longo do tempo), no caso, de THC. O perfil de velocidade apresentado se refere ao padrão do ciclo europeu de ensaios. Nota-se que as maiores emissões de hidrocarbonetos são observadas logo no início da operação do motor (denominadas “emissões a frio”). No caso do motociclo sem catalisador, durante a fase de aquecimento, parte do combustível se condensará nas superfícies frias dentro do coletor de admissão e do cilindro, e a quantidade disponível para combustão diminuirá. Assim, até o aquecimento do motor, um excesso de combustível é utilizado para compensar essas perdas, evitar falhas de ignição e manter a dirigibilidade. Com isso, o motor opera em condições ricas, ou seja, a razão ar/combustível no cilindro diminui e as emissões hidrocarbonetos não-convertidos e de monóxido de carbono aumentam [48].

No motociclo com catalisador, não se observa um comportamento muito diferente. O aquecimento do conversor catalítico ocorre através dos gases de escape do motor, precisando alcançar uma temperatura mínima de cerca de 300°C para funcionar adequadamente. A ação do catalisador abaixo dessa temperatura é limitada e a remoção de poluentes é mínima. Isso explica as altas emissões de THC observadas no início dos ensaios. Com o aquecimento

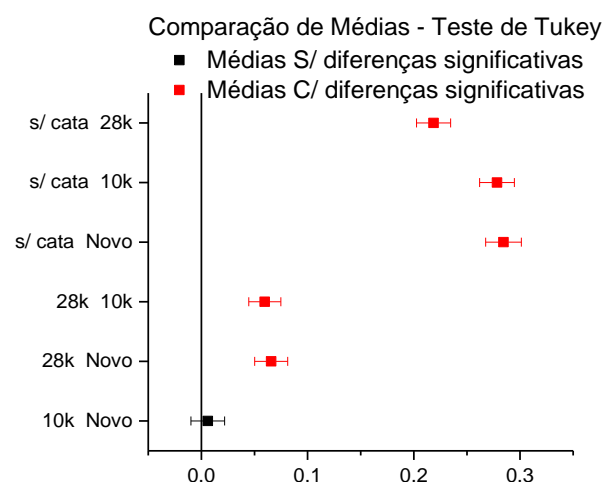
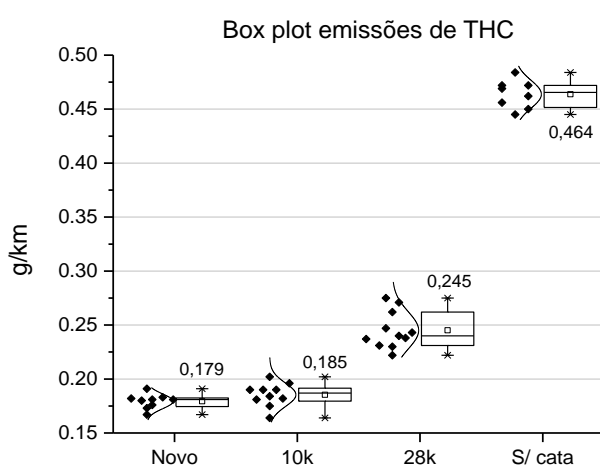


FIGURA 3 – EMISSÕES DE THC.

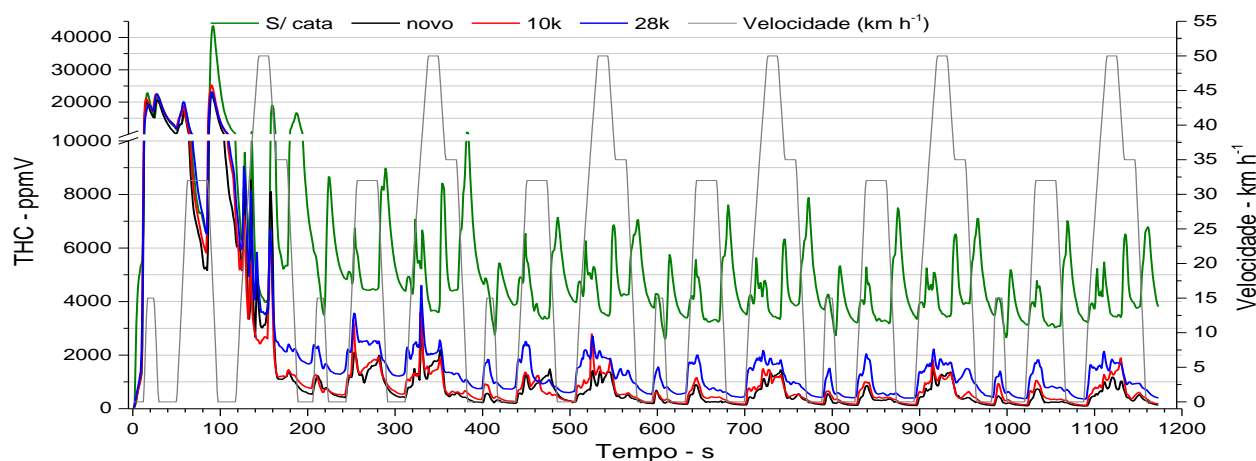


FIGURA 4 – EMISSÕES INSTANTÂNEAS DE THC.

do sistema, as emissões se estabilizam em valores significativamente menores.

Nos motocicletas com catalisador, após se atingir o estado estacionário, destaca-se o bom desempenho do mesmo em todos os seus estágios (novo, 10 K e 28K), pois nenhum dos catalisadores se aproxima das emissões geradas na ausência do catalisador. Observa-se, no entanto, um aumento das emissões nos transientes do ciclo (acelerações/desacelerações). Isso pode ser explicado pela mudança no regime de funcionamento do motor. Ainda se ressalta que o elevado valor de emissão do motociclo sem catalisador (0,464 g/km) está dentro dos limites da fase M3, que é de 0,800 g/km.

Na FIGURA 5 estão apresentadas as emissões referentes ao CO, observando-se que independentemente da quilometragem, as emissões encontram-se abaixo dos limites de certificação da fase M3 (2,0 g/km), inclusive a situação do motociclo sem catalisador. Para as emissões desse composto observou-se ausência de diferenças significativas entre os catalisadores com 10.000 km acumulados e 28.000 km acumulados.

Na FIGURA 6 apresenta-se a evolução das emissões instantâneas durante o ciclo de ensaios. Nota-se o forte impacto das emissões a frio, conforme discutido

anteriormente. As maiores emissões de CO após o catalisador operar em regime, também são observadas durante os momentos de aceleração. Inclusive, nessas condições, as emissões (principalmente a do 28K) aproximam-se muito da condição sem catalisador, enquanto em baixas velocidades, elas tendem para valores próximos do catalisador novo (principalmente do 10K). Isso pode ser explicado pela maior queima de combustível durante a aceleração e, consequentemente, pelas maiores emissões de monóxido de carbono.

As emissões de NOx encontram-se na FIGURA 7, onde é possível observar que os valores médios de todos os tratamentos apresentaram diferenças estatísticas. Os valores médios obtidos com os catalisadores estão dentro dos limites para a fase M3 (0,15 g/km). Porém, já se observa uma variação de 100% entre as emissões do catalisador novo quando comparado ao com 28.000 km acumulados. A configuração sem catalisador apresenta elevadas emissões de óxidos de nitrogênio, consideravelmente superior ao definido pela legislação. Alinhados aos resultados de THC e CO, sugere-se que o motociclo em análise possui como padrão de operação um lambda superior a 1, ou seja, com excesso de ar, promovendo as reações de oxidação, mas dificultando a redução dos óxidos de nitrogênio.

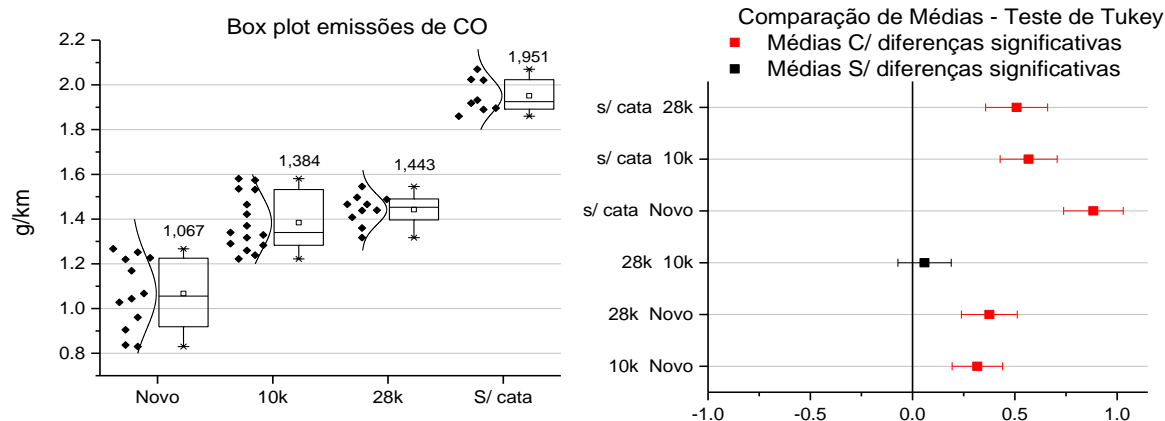


FIGURA 5 – EMISSÕES DE CO.

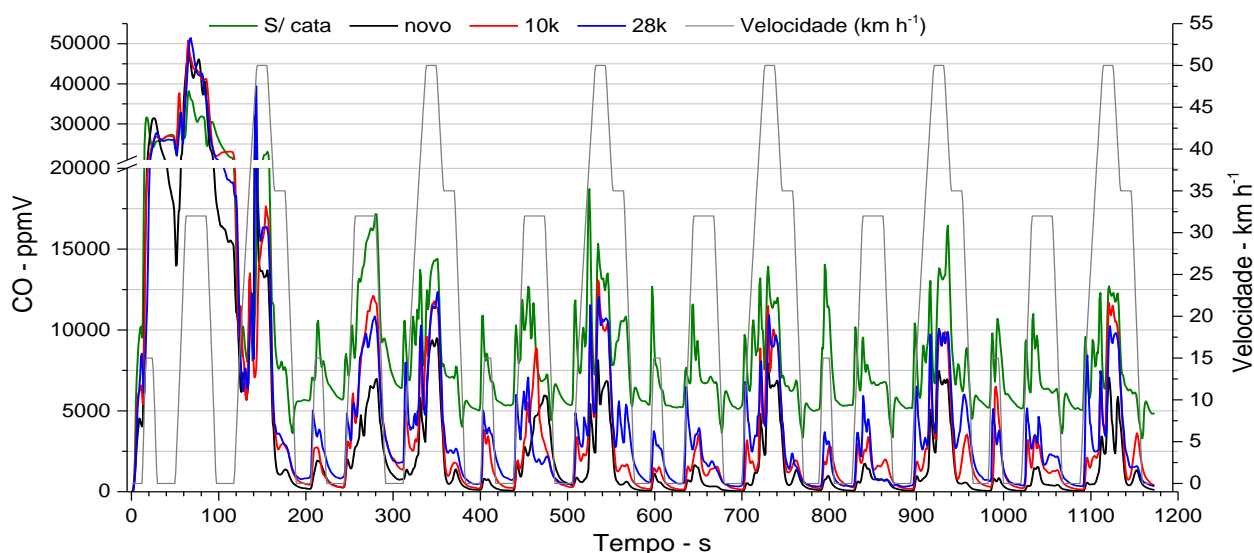


FIGURA 6 – EMISSÕES INSTANTÂNEAS DE CO.

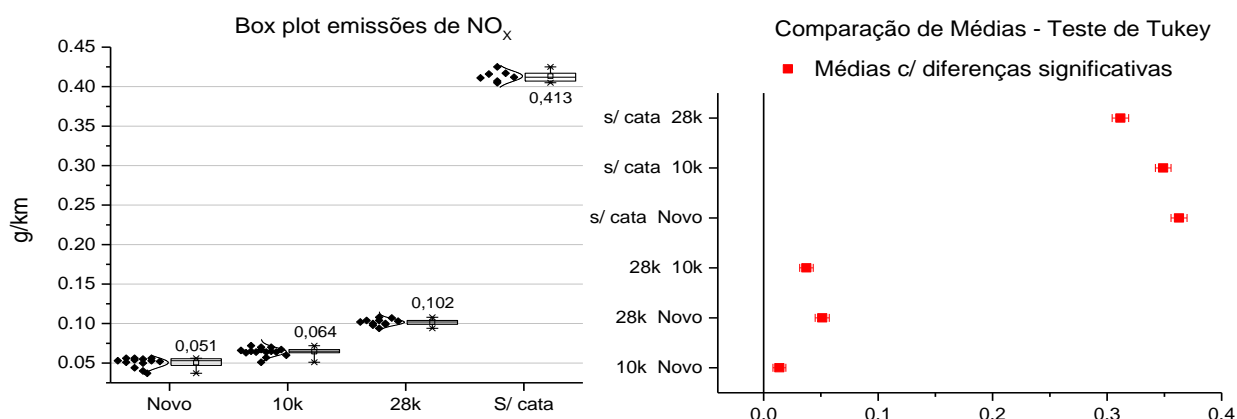


FIGURA 7 – EMISSÕES DE NO_x.

Na FIGURA 8, apresentam-se as emissões instantâneas de NO_x ao longo do teste e se comparam os valores para os sistemas com diferentes quilometragens. Diferente das situações anteriormente observadas com relação às emissões a frio para THC e CO na ausência de catalisador, no caso das emissões de NO_x (soma das emissões de óxido nítrico, NO, e dióxido de nitrogênio, NO₂) ocorre uma diminuição delas no início da operação. Sabe-se que a formação de NO é favorecida em altas temperaturas, pressão e teor de oxigênio na mistura de combustão. O NO₂ não se forma durante a combustão do motor, mas quando os gases quentes de exaustão passam pelo coletor e pelo sistema de exaustão na presença de oxigênio. Segundo Boulter [48], as emissões de NO_x em veículos a gasolina convencionais tendem a apresentar valores semelhantes na partida a frio e em condições de regime estacionário. Apesar de não haver uma explicação clara para isso, durante o período a frio, o motor é mais exigido (maiores cargas) de forma a superar o atrito no sistema e nas engrenagens. Cargas mais altas do motor ocasionam altas temperaturas e pressões de pico que aumentam a produção de NO. Aparentemente, isso é compensado pelas baixas temperaturas na câmara de

combustão, desfavoráveis à formação de NO. Uma conjugação desses fatores opostos resulta em mudanças menores para os NO_x durante as emissões a frio. Inclusive, Weilenmann et al. [49] observaram que as emissões a frio de NO_x a partir de motores a gasolina ou a diesel são insignificantes.

Elas se tornam consideráveis apenas com o aumento da temperatura (após atingir o estado estacionário). Assim, é provável que as baixas temperaturas na câmara estão definindo as emissões de NO_x iniciais para o motociclo em análise.

Com relação ao impacto do uso do motociclo, apesar dos limites estabelecidos pela correspondente fase do PROMOT serem atendidos, a perda de atividade do sistema catalítico é significativa com o aumento da quilometragem. Nota-se que o catalisador novo e com 10.000 km de uso apresentam curvas mais próximas, que em alguns momentos se confundem ao longo do tempo. No entanto, a curva referente ao catalisador com 28.000 km se mantém acima, indicando uma perceptível degradação desse catalisador, conforme anteriormente comentado.

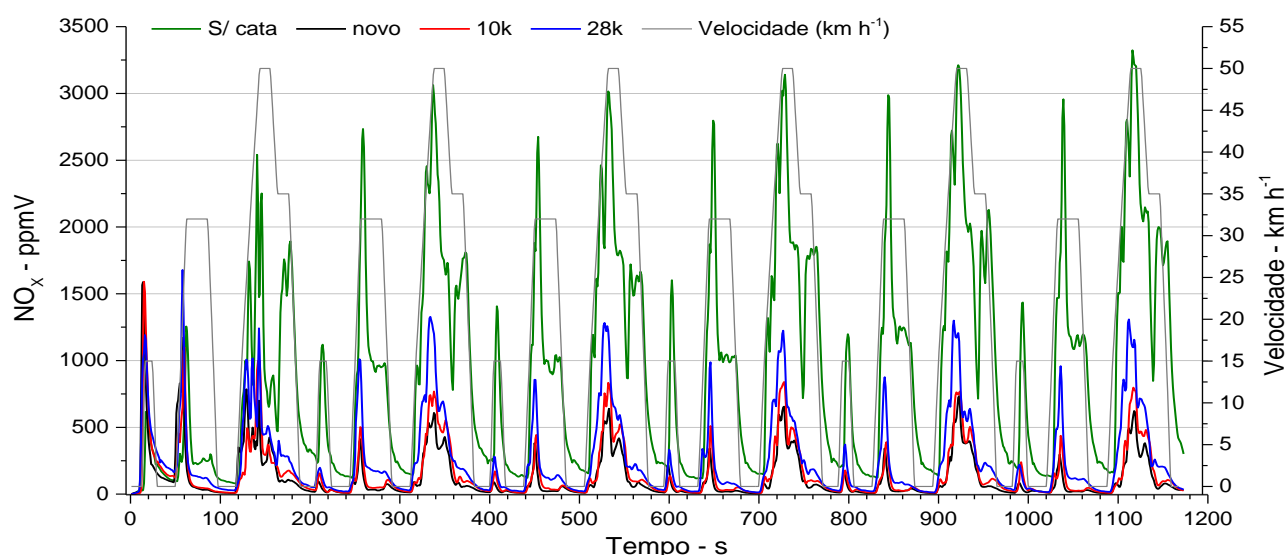


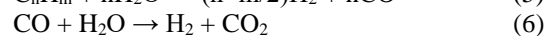
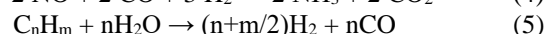
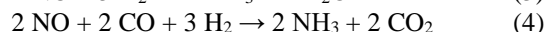
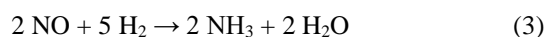
FIGURA 8 – EMISSÕES INSTANTÂNEAS DE NO_x AO LONGO DOS EXPERIMENTOS.

Além da preocupação com as emissões reguladas, a análise de emissões que não são controladas é de grande relevância, pois normalmente elas são negligenciadas. A seguir, serão abordadas as emissões de amônia (NH₃) e de óxido nitroso (N₂O).

Vale confirmar que a formação desses poluentes ocorre no interior do catalisador, como se pode observar comparando as emissões do motociclo sem catalisador com as emissões do motociclo com catalisador (Figuras 9 e 11), para os diferentes catalisadores usados nos experimentos. A formação de N₂O na ausência de catalisador é muito baixa e a de amônia é desprezível. A introdução do catalisador ocasionou um aumento superior a seis vezes em termos de N₂O e, no caso da amônia, níveis muito elevados foram observados após a inclusão do catalisador.

As principais reações para formação da amônia em veículos leves necessitam de hidrogênio para ocorrerem (reações 3 e 4) [13]. Heeb et al. [12][29] observaram em seus experimentos emissões de NO_x pós-catalisador menores quando a formação de NH₃ foi mais intensa e vice-versa, indicando que o NO é uma molécula precursora do NH₃ [29]. Esse processo foi observado igualmente por Kean et al. [50] em experimentos realizados em túneis.

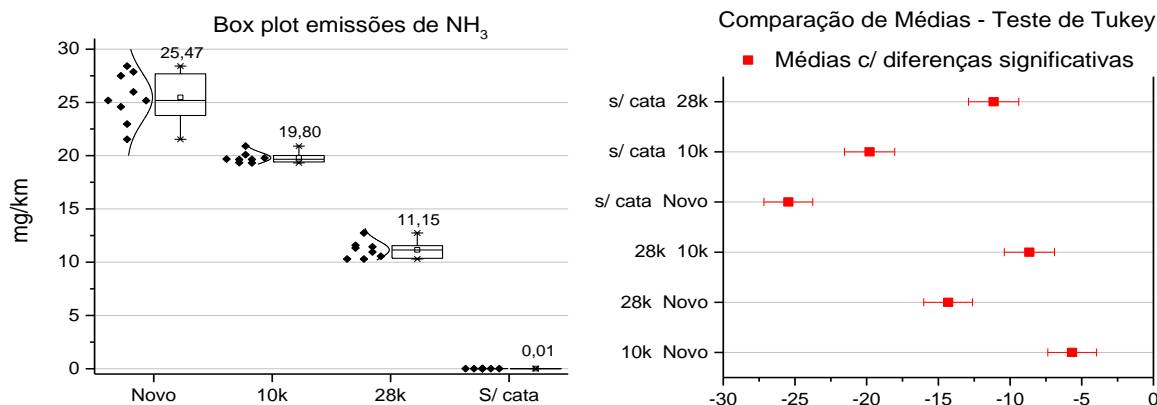
O hidrogênio que participa das reações é proveniente, em menor quantidade, do processo de combustão, bem como das reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos (reação 5) e de deslocamento gás-água (WGS – *Water-Gas Shift*) entre a H₂O e o CO (reação 6) [51][52][53]:



De acordo com Mejía-Centeno et al. [53], a reação de reforma a vapor é a principal fonte de H₂ entre 300 e 500 °C. Acima de 500 °C, o hidrogênio é principalmente produzido pela WGS.

O processo de formação da amônia ocorre após o aquecimento do catalisador e com maior intensidade para razões ar/combustível (lambda) inferior a um [29]. Estudos relatam que, em condições ricas (lambda < 1), ocorre uma maior emissão de CO [12][29][54], possibilitando maior formação de H₂ pela reação WGS. Nos motociclos, devido ao menor controle da relação ar/combustível [55], as emissões de amônia podem ser intensificadas [15][29], porém no caso específico deste estudo os resultados indicaram que se opera em condições pobres (lambda > 1), pela aparente maior facilidade em se realizar as reações de oxidação. Mesmo nessas condições, nota-se a formação significativa de amônia, mas apenas nos ensaios com catalisador.

Para uma análise da influência da quilometragem nas emissões de amônia (FIGURA 9), ressalta-se que os resultados de todas as condições indicaram diferenças estatísticas significativas entre si, com a maior emissão ocorrendo no catalisador novo. Com o acréscimo na quilometragem, as emissões de NH₃ decrescem gradualmente. Uma possível explicação está relacionada à desativação do catalisador pelos diferentes mecanismos e seu impacto na reação de WGS e de reforma a vapor que geram hidrogênio no meio reacional. Estudos mostram que as reações WGS, de reforma a vapor e de oxidação são significativamente impactadas pela deterioração do catalisador [56]. Nessas reações, o fenômeno de estocagem de oxigênio (OSC) que é fundamental para o bom desempenho do catalisador (normalmente envolvendo a céria e o metal nobre presentes), é fortemente afetado pela desativação térmica e química. Em termos de desativação térmica, a queda na OSC em catalisadores TWC tem sido

FIGURA 9 – EMISSÕES DE NH₃ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO.

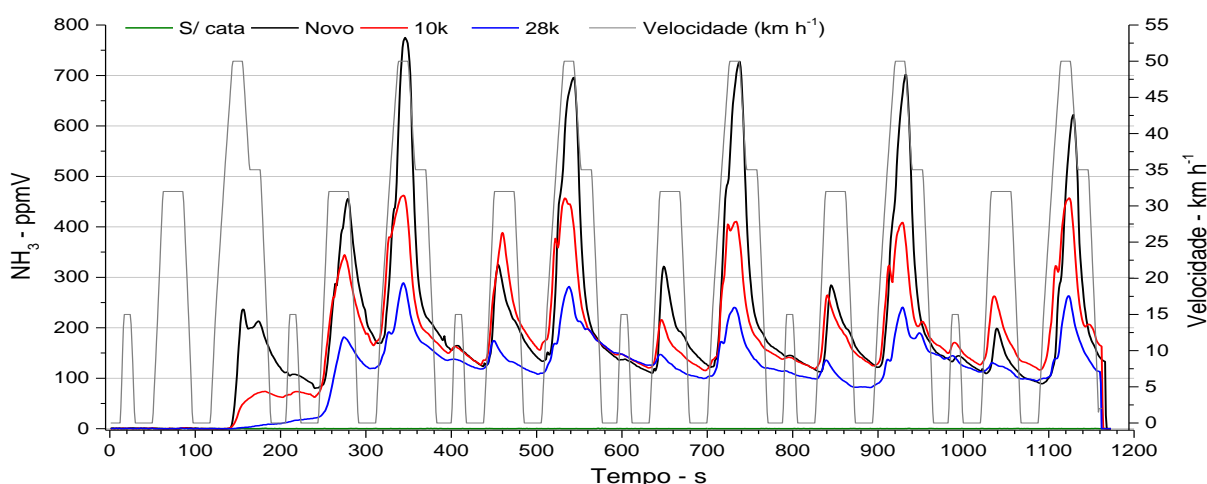
associada ao crescimento de cristais de céria, diminuição da área superficial e a uma diminuição do contato entre a céria e o metal nobre, fenômenos típicos de situações de exposição do material catalítico a temperaturas relativamente altas, por longo período, como o que se observa com o catalisador no decorrer de seu uso [57].

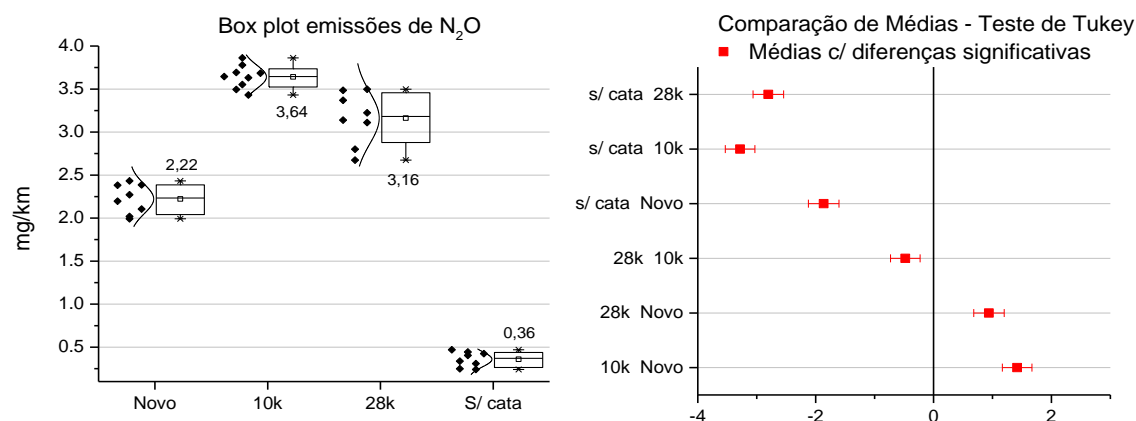
Um aspecto ainda a se destacar se refere ao impacto da redução de enxofre nos combustíveis. Diversos países, além do Brasil, têm adotado a redução de enxofre nos combustíveis com o objetivo de reduzir as emissões veiculares, buscando maior eficiência e durabilidade dos conversores catalíticos [58][59]. Por outro lado, essa redução pode ocasionar um aumento da emissão de amônia nos veículos dotados de catalisadores de três vias. Esse fato ocorre pois o SO₂ inibe a formação de hidrogênio pelas reações de WGS e de reforma a vapor e, consequentemente, a formação de NH₃ [11][53][58][60][61]. Dessa forma, sem SO₂ a formação de H₂ e, consequente, a de amônia, são favorecidas.

Com relação às emissões instantâneas de NH₃ (FIGURA 10), confirma-se que ela não se forma ao longo de todo o experimento no motociclo sem catalisador. A

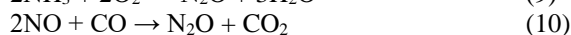
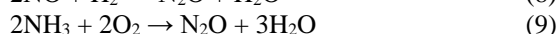
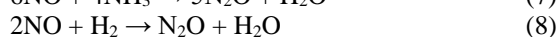
introdução do catalisador é que promove a sua geração, como anteriormente discutido. Também está claro que o catalisador novo é o que apresenta as condições ideais para a formação de NH₃, sendo nítido o impacto da quilometragem na redução dessas emissões. Uma análise das emissões a frio de NH₃ (FIGURA 10) mostra que a formação de amônia não ocorre simultaneamente ao início da operação do motor, como se observa nitidamente para as emissões de CO, THC e NOx. A explicação se deve ao fato da necessidade de se ter hidrogênio no meio reacional, o qual começará a ser formado apenas quando o catalisador alcançar temperaturas superiores a 200-250 °C, promovendo a reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos (reação 3). Em temperaturas mais elevadas, a reação de WGS (reação 4) também contribuirá.

Para o N₂O, a mudança do perfil com e sem catalisador indicou o mesmo comportamento da amônia, ou seja, um incremento nas emissões quando se insere o catalisador (FIGURA 11), com todas as condições indicando diferenças estatísticas significativas entre elas. Esses resultados são confirmados pela literatura [15][62][63], e alguns trabalhos destacam as principais reações envolvidas na formação desse composto nos catalisadores automotivos [62][64] (reações 7-10). De fato, condições de altas

FIGURA 10 - EMISSÕES INSTANTÂNEAS DE NH₃ AO LONGO DOS EXPERIMENTOS

FIGURA 11 - EMISSÕES DE N₂O EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO.

temperaturas e pressões como as observadas durante o processo de combustão, não se enquadram em um processo eficiente para formação de N₂O nos gases de combustão [65].



No sistema com catalisador, as maiores emissões de N₂O ocorrem no início do funcionamento do veículo, logo após a fase fria, ou seja, quando o catalisador começa a atuar, mas ainda não nas condições ótimas de operação [15]. Isso ocorre provavelmente porque nessas condições a quebra de ligação N-O não é favorecida e a formação do N₂O se dá pelas reações 8 e/ou 10, com duas moléculas de NO se adsorvendo em um único sítio, não ocorrendo a dissociação do NO [66]. Com o aumento da temperatura, há a geração de um maior número de vacâncias de oxigênio, onde o NO se adsorve e ocorre a cisão da molécula, favorecendo a formação de N₂ que também pode ser obtido a partir do N₂O, conforme a reação (11) [67][68].



Diferente da amônia, o aumento da quilometragem, até certo nível, promove as emissões de óxido nitroso, conforme também observado na literatura. Isso ocorre pois o avanço na quilometragem promove o desgaste do catalisador e, com isso, o N₂O formado não se converte em N₂ [24][31]. Trata-se assim de um declínio da capacidade do catalisador em reduzir/decompor o N₂O [10]. No entanto, quando se atinge a quilometragem de 28.000 km, o teor médio de N₂O diminui, conforme observado na FIGURA 11. Provavelmente, essa queda já esteja associada à uma deterioração maior do catalisador, reduzindo ainda mais sua atividade [24][31], agora afetando a redução do NO (ou da amônia) a N₂O (reações 7, 8, 9 e 10), e não apenas a de N₂O a N₂ (reação 11).

No caso do N₂O também se acompanharam as emissões instantâneas ao longo do tempo (FIGURA 12) com as diferentes condições estudadas no sistema de pós-tratamento. Os resultados indicam que sem a presença de catalisador as emissões são relativamente constantes e muito baixas (inferiores a 5 ppmv). Com o catalisador novo ocorrem picos mais altos de emissão no início do ciclo, que chegam a alcançar valores próximos a 70 ppmv, e depois se estabilizam com picos abaixo de 20 ppmv, situação que coincide com as condições favoráveis para a redução de parte do N₂O formado pelo catalisador (temperaturas mais elevadas). Para os catalisadores com 10.000 km acumulados, já se observa o desgaste do catalisador indicado pelos teores de N₂O que chegam a alcançar 40 ppmv, o dobro do observado no catalisador novo. Para o catalisador de 28.000 km, as emissões instantâneas de óxido nitroso apresentam, desde o início, valores que oscilam, ora sendo maiores, ora sendo menores que os obtidos com o catalisador de 10.000 km. Dessa forma, observa-se claramente o efeito da desativação do catalisador em função da quilometragem na queda de atividade em relação à conversão de N₂O a N₂.

Uma análise da região de emissões a frio mostra que também para o N₂O as emissões não ocorrem imediatamente após o início de operação do motor. A reação de formação de N₂O necessita de uma temperatura mínima para ocorrer, nesse caso, por volta de 200°C. Quando se atinge essa temperatura, o catalisador novo se mostra o mais ativo, pois apresenta o material catalítico ainda bem disperso e acessível, com formação significativa de óxido nitroso. Com o avanço da quilometragem, o catalisador sofre processos de desativação, como aglomeração e encapsulamento da fase ativa, o que reflete no seu desempenho, com queda na formação de N₂O.

Daemme [2], realizou experimento com 26 amostras de motocicletas de todas as fases do PROMOT, para verificar a influência do acúmulo de quilometragem e tecnologia nas emissões por meio da análise de componentes principais. Os parâmetros estudados foram as emissões regulamentadas (CO, THC e NOx), características das amostras (ano de fabricação “ANO”, acúmulo de

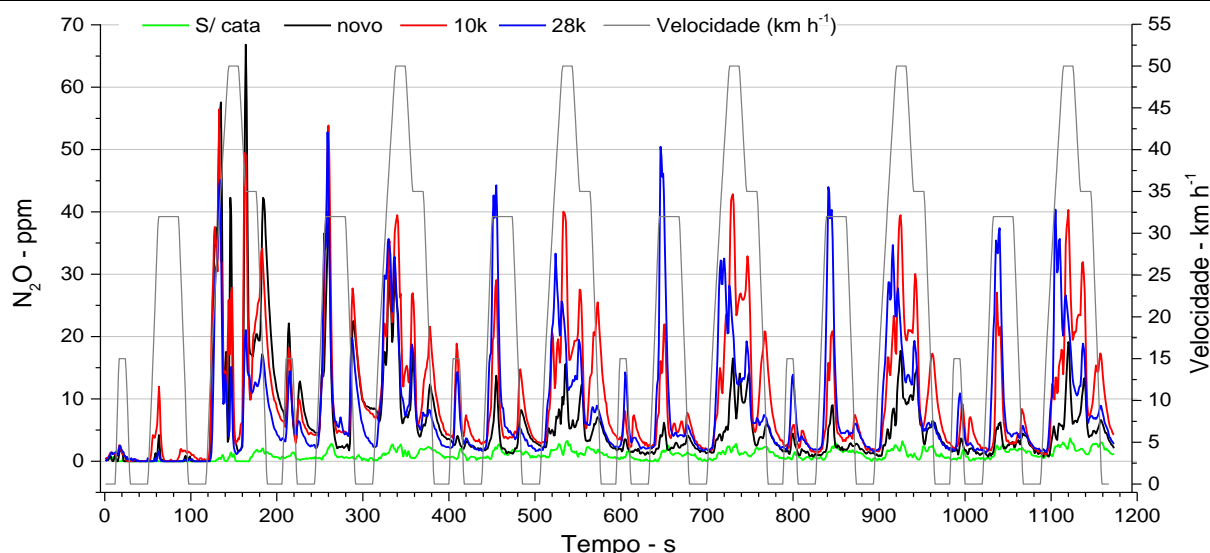


FIGURA 12 – EMISSÃO DE N_2O EM MOTOCICLO COM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DO SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO.

quilometragem “KM”) e emissões de NH_3 e N_2O . Quanto à emissão de amônia é possível observar seu comportamento inversamente proporcional às emissões de CO, THC, NO_x e N_2O e acúmulo de rodagem (km) (FIGURA 13). Isso demonstra que veículos menos rodados possuem maior eficiência catalítica, promovendo as reações de formação de hidrogênio (WGS e reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos) e propiciando a formação de amônia [12][13][51][53][58].

Ainda, verifica-se que as emissões desse composto aumentam nos veículos mais novos. Já para as emissões de N_2O observa-se uma tendência de aumento com uso (acúmulo de quilometragem) e uma maior correlação com as emissões de NO_x . O aumento das emissões de NO_x possui uma menor correlação com a intensidade de uso

(componente 1), pois parte deles ainda se convertem em N_2O (intermediário da reação), mas não chegam a N_2 . Além disso, o processo de combustão pode piorar, devido aos desgastes dos componentes mecânicos e, em consequência, ocorrer a redução das emissões de NO_x . As emissões de NO_x possuem, portanto, uma maior correlação com a componente 2, indicando mais especificamente a ação do catalisador e a degradação do catalisador contribui para o aumento das emissões de NO_x e N_2O .

CONCLUSÃO

Com objetivo de avaliar o impacto do envelhecimento de um catalisador nas emissões de poluentes legislados e não-legislados (N_2O e NH_3), executaram-se testes laboratoriais com um motociclo da fase M3, motor de

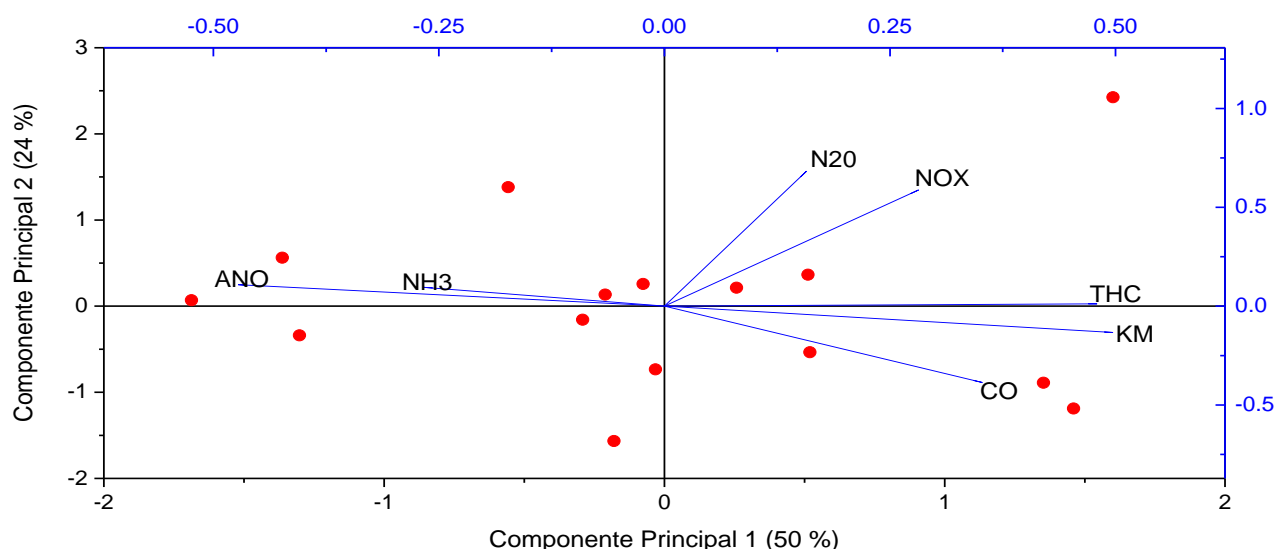


FIGURA 13 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS [29].

125 cm³, ano de fabricação 2009, dotado de um sistema de injeção eletrônica de combustível, utilizando-se catalisadores com diferentes condições de quilometragem.

Quanto às emissões regulamentadas de THC, CO e NO_x, houve uma redução significativa com a introdução do catalisador na saída dos gases de exaustão, como esperado. Porém, é também nítido o impacto do aumento da quilometragem nessas emissões, ao redor de 100% nos teores médios de NO_x quando se compara o desempenho do catalisador novo com o que foi utilizado por 28.000 km.

Com relação aos poluentes não-regulados, como a amônia e o óxido nitroso, comprovou-se uma relação direta com a presença do catalisador TWC, ou seja, esses compostos são praticamente formados e emitidos a partir do catalisador.

No tocante à amônia, nota-se queda das emissões com o aumento da quilometragem, fato mais uma vez associado à desativação catalítica observada com o aumento da quilometragem do motociclo. Isso ocorre, pois as reações de reforma de hidrocarbonetos e de WGS, que estão associadas à formação de hidrogênio (precursor da amônia) no meio reacional, são muito afetadas pela degradação do catalisador. Consequentemente, há uma menor formação de H₂, ocasionando uma queda na geração de NH₃.

Com referência ao N₂O, ficou claro que as maiores emissões ocorrem no início, logo após a fase fria, quando o catalisador inicia sua operação, mas ainda não se encontra nas condições ideais de operação (baixas temperaturas). O impacto do desgaste do catalisador também é claro. Um aumento de quilometragem para 10.000 aumentou as emissões médias e dobrou os valores de máxima emissão de N₂O ao longo do tempo de uso. Provavelmente, isso se deve à reação de decomposição/redução do N₂O a N₂ ser fortemente afetada pela degradação do catalisador. Com o aumento da quilometragem, passando para 28.000 km, houve queda nos valores médios de óxido nitroso, indicando que desativação, agora em maior grau, afeta também a reação de NO a N₂O e não apenas a de N₂O a N₂.

Nas emissões a frio observa-se uma alta liberação dos poluentes legislados logo após o início de operação do motor pelo fato do catalisador não se encontrar na temperatura mínima necessária para dar início às conversões. Dessa forma, o gás de exaustão que entra no catalisador praticamente não sofre alteração, saindo com altos teores de CO, THC e NO_x. Já, os poluentes que são originados no próprio catalisador, aparecem no fluxo de saída apenas após atingir-se a temperatura mínima necessária para as reações de formação de amônia e óxido nitroso ocorrerem.

Finalmente, destaca-se o desempenho dos catalisadores compatível com a legislação, pois em nenhuma condição ultrapassaram-se os limites estabelecidos pelo PROMOT.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, em especial ao corpo técnico do LEME – Laboratório de Emissões Veiculares pelo apoio prestado ao desenvolvimento da presente pesquisa.

Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello – Cenpes, Petrobras.

A Agência Nacional do Petróleo – ANP.

Ao Ministério da Ciência e Tecnologia e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo incentivo recebido com a aplicação da Lei 8010/90 nos Laboratórios do LACTEC-LEME.

REFERÊNCIAS

- [1] DAEMME, L. C. **Estudo da emissão de aldeídos em motociclos**. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia – PRODETEC, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Curitiba, 2012.
- [2] DAEMME, L. C. **Modelo para determinação de fatores de emissão em veículos leves de passageiros e motociclos**. Tese (Doutorado) — PPG, UFPR, Curitiba, Brasil, 2017.
- [3] MENDES, E. M. **Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil**. 189f. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) – Setor de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- [4] SHELEF, M.; MCCABE, R. W. **Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next**. *Catalysis today*, v. 62, n. 1, p. 35-50, 2000. ISSN 0920-5861.
- [5] HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J. **Automobile exhaust catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1, p. 443-457, Nov. 2001. ISSN 0926-860X.
- [6] RANGEL, M. do C.; CARVALHO, M. F. A. **Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar**. *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003. ISSN 0100-4042.
- [7] MATSUMOTO, S. I. **Recent advances in automobile exhaust catalysts**. *Catalysis Today*, v. 90, n. 3, p. 183-190, July 2004. ISSN 0920-5861.
- [8] ZHAO, F. F. **Technologies for near-zero-emission gasoline-powered vehicles**. SAE International, 2007.
- [9] HARVEY, C. A.; GARBE, R.; BAINES, T.; SOMERS, J.; HELLMAN, K.; CAREY, P. **A study of the potential impact of some unregulated motor vehicle emissions**. SAE Technical Paper 830987, 1983.
- [10] ODAKA, M.; KOIKE, N.; SUZUKI, H. **Influence of catalyst deactivation on N₂O emissions from automobiles**. *Chemosphere - Global Change Science*, v. 2, n. 3-4, p. 413-423, July 2000. ISSN 1465-9972.
- [11] DURBIN, T. D.; WILSON, R.; NORBECK, J.; MILLER, W.; HUAI, T.; RHEE, S. **Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using**

- standard chassis dynamometer test cycles. *Atmospheric Environment*, v. 36, n. 9, p. 1475-1482, Mar. 2002. ISSN 1352-2310.
- [12] HEEB, N. V.; FORSS, A.M.; BRUHLMANN, S.; LUSCHER, R.; SAXER, C.; HUG, P. **Three-way catalyst-induced formation of ammonia—velocity-and acceleration-dependent emission factors**. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 31, p. 5986-5997, Oct. 2006. ISSN 1352-2310.
- [13] LIVINGSTON, C.; RIEGER, P.; WINER, A. **Ammonia emissions from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South Coast Air Basin**. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 21, p. 3326-3333, July 2009. ISSN 1352-2310.
- [14] PENTEADO, R.; DAEMME, L.C.; ZOTIN, F.M.Z.; KRAHL, J. **A study on regulated and unregulated emissions from a set of five gasoline and ethanol fueled motorcycles**. In: FISITA 2012 WORLD AUTOMOTIVE CONGRESS, 34., Beijing, 2013. Heidelberg: Springer, 2013. v. 189, cap. 53, p. 687-698. (Lecture Notes in Electrical Engineering). ISBN 978-3-642-33840-3.
- [15] DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; ZOTIN, F.M.Z.; ERRERA, M. **Regulated and unregulated emissions from a Flex Fuel motorcycle fuelled with various gasoline/ethanol blends**. SAE Technical Paper 2014-32-0032, 2014d.
- [16] SUN, K.; TAO, L.; MILLER, D.; PAN, D.; GOLSTON, L.; ZONDLO, M.; GRIFFIN, R.; WALLACE, H.W.; LEONG, Y.; YAN, M.; ZHANG, Y.; MAUZERALL, D.; ZHU, T. **Vehicle Emissions as an important urban ammonia source in the United States and China**. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 4, p. 2472-2481, 2017. ISSN 0013-936X.
- [17] ANDRADE, M.; MIRANDA, R.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; ANDRE, P.; SALDIVA, P. **Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities**. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 5, n. 1, p. 79-88, 2012. ISSN 1873-9318.
- [18] WHO - World Health Organization. **IARC: outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths**. Press Release, n. 221, 13 Oct. 2013.
- [19] BATTYE, W.; ANEJA, V. P.; ROELLE, P. A. **Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories**. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 27, p. 3873-3883, Apr. 2003. ISSN 1352-2310.
- [20] DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; ERRERA, R.M.; ZOTIN, F.M.Z. **Estudo preliminar sobre a influência do teor de enxofre do combustível na emissão de amônia em motocicletas e veículos leves dos ciclos Otto e Diesel**. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA – SIMEA 2013, 21., 2014, São Paulo. São Paulo: Blucher, 2014a. p. 627-636.
- [21] DAEMME, L. C. PENTEADO, R. ZOTIN, F.M.Z.; RISSO, M. **Redução da emissão de amônia em motocicletas com uso de um catalisador SCR**. In: PRÊMIO AEA DE MEIO AMBIENTE, 8., 2014b. Trabalhos Vencedores – Categoria Acadêmica. Disponível em: <<http://www.aea.org.br/premio/downloads/2014/trabalhos/TB000191.pdf>>.
- [22] BORSARI, V. **Emissão de amônia de veículo automotor leve e sua importância para a Saúde Ambiental**. 2015. 180 f. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [23] DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; FURLAN, C.; ERRERA, M.; ZOTIN, F. **An investigation on aldehyde and ammonia emissions from a 4-stroke gasoline-fueled motorcycle. ammonia emission reduction by using a SCR catalyst**. SAE Technical Paper 2013-36-0181, 2013.
- [24] BECKER, K.; KURTENBACH, R.; WIESEN, P.; JESSEN, T.E.; WALLINGTON, T.J. **Nitrous oxide (N₂O) emissions from vehicles**. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 22, p. 4134-4139, Oct. 1999. ISSN 0013-936X.
- [25] MACHIDA, T.; NAKAZAWA, T.; FUJII, Y.; AOKI, S.; WATANABE, O. **Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years**. *Geophysical Research Letters*, v. 22, n. 21, p. 2921-2924, Nov. 1995.
- [26] WMO. **Greenhouse gas concentrations in atmosphere yet another high**. World Meteorological Organization, 2019.
- [27] WMO. **Greenhouse Gas Bulletin**. Nº14, Based on global observation, 2018.
- [28] JIMÉNEZ-PALACIOS, J. L. **Understanding and quantifying motor vehicle emissions with vehicle specific power and TILDAS remote sensing**. 361 p. Thesis (Mechanical Engineering - Ph.D./Sc.D.) - Massachusetts Institute of Technology - MIT, Cambridge, 1999.
- [29] HEEB, N. V.; SAXER, C.; FORSS, A.M.; BRUHLMANN, S. **Trends of NO_x, NO₂, and NH₃ emissions from gasoline-fueled Euro-3- to Euro-4-passenger cars**. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 10, p. 2543-2554, Mar. 2008. ISSN 1352-2310.
- [30] HUAI, T.; DURBIN, D.T.; MILLER, J.; NORBECK, J. **Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using different chassis dynamometer test cycles**. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 38, p. 6621-6629, Dec. 2004. ISSN 1352-2310.
- [31] LIPMAN, T. E.; DELUCCHI, M. A. **Emissions of nitrous oxide and methane from conventional and alternative fuel motor vehicles**. *Climatic Change*, v. 53, n. 4, p. 477-516, June 2002. ISSN 1573-1480.
- [32] SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. **Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados**. *Cerâmica*, v. 55, n. 334, p. 170-176, June 2009.
- [33] BECK, D. D.; SOMMERS, J. W.; DIMAGGIO, C. L. **Impact of sulfur on model palladium-only catalysts under simulated three-way operation**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 3, n. 2-3, p. 205-227, Feb. 1994. ISSN 0926-3373.
- [34] ZOTIN, F.M.Z.; GOMES, O.F.M.; OLIVEIRA, D.H.; ALCOVER, A.; CARDOSO, M.J.B. **Catalysis Today**, 107–108 (2005) 157-167.

- [35] FERNANDES, D.M.; SCOFIELD, C.F.; ALCOVER NETO, A.; CARDOSO, M.J.B.; ZOTIN, F.M.Z **chemical engineering journal**, 160 (2010) 85-92.
- [36] ANP. **Resolução N°21 Especificações da gasolina de referência para ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para homologação de veículos automotores, ciclo Otto, destinadas exclusivamente ao cumprimento da fase L-6 do PROCONVE**. Regulamento técnico, 2009.
- [37] BRASIL. Resolução CONAMA n° 297, de 26 de fevereiro de 2002. Estabelece os limites para emissões de gases poluentes por ciclomotores, motocicletas e veículos similares novos. **Diário Oficial da União n° 51**, Brasília, DF, 15 mar. 2002. Seção 1, p. 86-88.
- [38] EC - European Union. European Parliament, Council of the European Union. Directive 97/24/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 1997 on certain components and characteristics of two or three-wheel motor vehicles. **Official Journal of the European Communities**, L 226, v. 40, 18 Aug. 1997.
- [39] GEIVANIDIS, S.; NTZIACHRISTOS, L.; SAMARAS, Z.; XANTHOPOULOS, A.; STEVEN, H.; BUGSEL, B. **Study on possible new measures concerning motorcycle emissions**. Report No: 08.RE.0019.V2, Aristotle University Thessaloniki, Nov. 2008.
- [40] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7024: Veículos rodoviários automotores leves — Medição do consumo de combustível - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 2010a.
- [41] CFR - Code of Federal Regulations. **Title 40, Part 1065: Engine-testing procedures**. Washington DC: US Government Printing Office, 2012.
- [42] EC - European Union. European Commission. **Commission Regulation (EU) no. 64/2012 of 23 January 2012 amending regulation (EU) no. 582/2011 implementing and amending regulation (EC) no. 595/2009 of the european parliament and of the council with respect to emissions from heavy duty vehicles (Euro VI) text with eea relevance**. Official Journal of the European Union, L 28, v. 55, 31 Jan. 2012.
- [43] CARB - California Air Resources Board. **SOP No. MLD 147: Procedure for the determination of ammonia in automotive exhaust by Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Califórnia: CARB, 2007.
- [44] BIELACZYK, P.; SZCZOTKA, A.; SWIATEK, A.; WOODBURN, J.. **A comparison of ammonia emission factors from light-duty vehicles operating on gasoline, liquefied petroleum gas (LPG) and compressed natural gas (CNG)**. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, v. 5, p. 751-759, 2012. ISSN 1946-3960.
- [45] LIVINGSTON, C. G. **Development and application of a validated method for measurements of ammonia emissions from in-use vehicles on a chassis dynamometer**. 2008. 172 p. Thesis (Doctoral) - University of California, ProQuest, Los Angeles, 2008.
- [46] AIR PRODUCTS. **Physical properties for nitrous oxide**. 2020.
- [47] NIST. **Ammonia**. National Institute of Standards and Technology, 2018.
- [48] P.G. Boulter, **Environmental traffic management: a review of factors affecting cold start emissions Transport Research Laboratory Report**, Vol. 270, Prepared for Driver Information and Traffic Management Division, Department of the Environment, Transport and the Regions, Great Britain, 1997.
- [49] WEILENMANN, M.; SOLTIC, P.; SAXER, C.; FORSS, A.; HEEB, N. **Atmospheric Environment** **39** (2005) 2433–2441.
- [50] KEAN, A. J. ; LITTLEJOHN, D. ; HARLEY, R.; BAN-WEISS, G.A.; LAUDEN, M.; KIRCHSTETTER, T. **Trends in on-road vehicle emissions of ammonia**. Atmospheric Environment, v. 43, n. 8, p. 1565-1570, Mar. 2009. ISSN 1352-2310.
- [51] BARBIER JR., J.; DUPREZ, D. **Steam effects in three-way catalysis**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 4, n. 2-3, p. 105-140, Sept. 1994. ISSN 0926-3373.
- [52] WHITTINGTON, B. I.; JIANG, C. J.; TRIMM, D. L. **Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions**. Catalysis Today, v. 26, n. 1, p. 41-45, Aug. 1995. ISSN 0920-5861.
- [53] MEJÍA-CENTENO, I.; CASTILLO, S.; FUENTES, G. A. **Enhanced emissions of NH₃, N₂O and H₂ from a Pd-only TWC and supported Pd model catalysts: light-off and sulfur level studies**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 119–120, p. 234-240, May 2012. ISSN 0926-3373.
- [54] DURBIN, T. D.; HUAI, T.; NORBECK, J.M.; RHEE, S.H. **Investigation of emission rates of ammonia, nitrous oxide and other exhaust compounds from alternative fuel vehicles using a chassis dynamometer**. Internacional Journal of Automotive Technology, v. 4, n. 1, p. 9-19, 2003.
- [55] CHAN, C.; NIEN, C.; TSAI, C.; HER, G. **Comparison of Tail-Pipe Emissions from Motorcycles and Passenger Cars**. Journal of the Air & Waste Management Association, 45:2, 116-124, DOI: 10.1080/10473289.1995.10467347
- [56] BARBIER, J. ; DUPREZ, D. **Applied Catalysis B: Environmental** **4**. 1994, 105-140.
- [57] ZHAO, M.; SHEN, M.; WANG, J.; WANG, W. **Influence of Pd Morphology and Support Surface Area on Redox Ability of Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ under CO-He Pulse and Transient CO-O₂ Measurements**. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 7883-7890.
- [58] MEJÍA-CENTENO, I. ; FUENTES, G. **Effect of low-sulfur fuels upon NH₃ and N₂O emission during operation of commercial three-way catalytic converters**. Topics in Catalysis, v. 42-43, n. 1-4, p. 381-385, May 2007. ISSN 1022-5528.
- [59] DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; ZOTIN, F.; CORREA, S.; ERRERA, M.; FORCETTO, A.; VICENTINI, P. **Impacto da redução do teor de enxofre da gasolina S800 para S50 nas emissões da frota brasileira**, p. 914-929 .In: XXVII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. São Paulo: Blucher, 2019. ISSN 2357-7592, DOI 10.5151/simea2019-PAP94.

- [60] OH, S. H.; TRIPLETT, T. **Reaction pathways and mechanism for ammonia formation and removal over palladium-based three-way catalysts: multiple roles of CO.** *Catalysis Today*, v. 231, p. 22-32, Aug. 2014. ISSN 0920-5861.
- [61] DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; ZOTIN, F.; CORREA, S.; ERRERA, M.; FORCETTO, A. **The effect of fuel sulfur content on ammonia, aldehyde and regulated emissions emitted from a Euro III motorcycle.** SAE Technical Paper 2016-36-0158, 2016d.
- [62] DASCH, J. M. Nitrous oxide emissions from vehicles. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 42, n. 1, p. 63-67, 1992. ISSN 1047-3289.
- [63] WALLINGTON, T. J.; WIESEN, P. **N₂O emissions from global transportation.** *Atmospheric Environment*, v. 94, p. 258-263, Sept. 2014. ISSN 1352-2310.
- [64] WEISS, R. F.; CRAIG, H. **Production of atmospheric nitrous oxide by combustion.** *Geophysical Research Letters*, v. 3, n. 12, p. 751-753, Dec. 1976. ISSN 1944-8007.
- [65] HAO, W. M.; WOFSY, S.C.; MCELROY, M.B.; BEER, J.M.; TOGAN, M.A. Sources of Atmospheric nitrous oxide from combustion. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 92, n. D3, p. 3098-3104, Mar. 1987. ISSN 2156-2202.
- [66] WANG, Y.; ZHU, A.; ZHANG, Y.; AU, C. T.; YANG, X.; SHI, C. **Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction.** *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 141–149.
- [67] FORNASIERO, P.; RAO, G. R.; KASPAR, J.; ERARIO, F.L.; GRAZIANI, M. **Reduction of NO by CO over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts.** *J. Catal.* v. 175, p. 269–279, 1998.
- [68] GRANGER, P.; LECLERCQ, G. **Reduction of N₂O by CO over Ceria-Modified Three-Way Pt–Rh Catalysts: Kinetic Aspects.** *J. Phys. Chem. C*, v. 111, n. 27, p. 9905-9913, 2007.