

# *Study of ozone formation in a reaction chamber using a flex fuel motorcycle*

**Luiz Carlos Daemme; Renato Penteado; Juliano Pazello Chedid**

LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

**Sergio Machado Correa**

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

**Graciela Arbilla**

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Marcelo Risso Errera**

UFPR – Universidade Federal do Paraná

## **ABSTRACT**

Air quality in large cities is a matter of constant concern. In addition to primary pollutants emitted by stationary and/or mobile sources, secondary pollutants are also formed by sunlight-driven reactions of primary pollutants. Among them, tropospheric ozone stands out, which is originated from fuel burning products, such as nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) and volatile organic compounds (VOCs) in the presence of sunlight. Ozone demands attention due to its impacts on the environment and public health. With the restrictions applied to stationary and mobile sources over the last years, the concentration of most pollutants, such as  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , among others, has significantly decreased around the world. However, tropospheric ozone in urban centers remains a challenge. This article presents a study using a smog chamber to understand the formation of secondary pollutants and to assess the influence of fuel (gasoline and ethanol) on the ozone formation. It was used an M3 phase motorcycle with flex fuel injection system. The results demonstrate a higher ozone formation with the increase of ethanol content, in the conditions of these experiments.

## **INTRODUÇÃO**

A poluição atmosférica nos centros urbanos se dá majoritariamente por fontes antropogênicas e, dentre elas, destacam-se as emissões veiculares que provocam um impacto significativo na qualidade do ar, afetando tanto a saúde humana quanto as condições climáticas [1][2]. Visando regular e reduzir as emissões causadas por veículos

automotores foram criados programas de controle em âmbito nacional, sendo estes o PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores e o PROMOT - Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares. O fundamento que norteia esses programas é a implantação de um cronograma de atualização contínua, reduzindo os limites de emissões exigidos e incorporando novos procedimentos e requisitos, observando as tendências globais [3][4][5].

Os veículos com tecnologia *flex fuel* foram introduzidos no mercado brasileiro no início dos anos 2000 e logo passaram a ser um dos principais tipos de veículos comercializados em território nacional. Eles são homologados tanto com o uso da gasolina padrão (A22) quanto com etanol hidratado (E100) ou ainda com uma mistura de 50 % em volume de cada um desses combustíveis [3][4].

Os combustíveis renováveis vêm sendo uma alternativa ao combustível fóssil amplamente usada no mundo. No Brasil, a alternativa do etanol produzido a partir da cana de açúcar se deu devido ao clima favorável e pela bagagem histórica do período de colonização [3]. O uso do etanol, através de misturas com a gasolina ou a total substituição da gasolina por etanol, teve inicialmente motivos econômicos, devido ao preço e possível escassez da gasolina, de forma que o etanol se mostrou uma alternativa sustentável [6]. Posteriormente notou-se que o etanol podia trazer benefícios na redução de gases do efeito estufa, por

exemplo, de modo que o investimento nessa nova tecnologia renovável cresceu a fim de atender os limites propostos pelas legislações automotivas [2][7]. Contudo, o uso de etanol como combustível principal ou como mistura, tende a aumentar consideravelmente as emissões de aldeídos, dentre eles o formaldeído e acetaldeído, os quais influenciam consideravelmente a formação de ozônio troposférico [7][8][9].

Os poluentes resultantes da exaustão de veículos podem ser separados como primários e secundários. Alguns desses poluentes primários são os óxidos de carbono ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), gases orgânicos e material particulado. Tais componentes primários são os precursores de poluentes secundárias, em particular os  $\text{NO}_x$  e os compostos orgânicos voláteis (COVs) que, na presença de luz solar, formam ozônio troposférico [1][2][7]. Muito se tem pesquisado a respeito da emissão de poluentes primários, todavia, no que tange à formação dos poluentes secundários ainda há uma grande lacuna a ser preenchida [10].

O volume de pesquisas sobre a formação de ozônio ( $\text{O}_3$ ) troposférico aumentou desde que se estabeleceu uma forte correlação entre os COVs, os  $\text{NO}_x$  e a radiação solar ( $h\nu$ ) para a formação de  $\text{O}_3$  como poluente secundário. Uma das conclusões das referidas pesquisas é pela necessidade e urgência no desenvolvimento de processos que visem o controle das emissões que minimizem a formação de tal composto. Atualmente o ozônio troposférico é considerado o poluente secundário fotoquímico mais crítico do ponto de vista da qualidade do ar.

No processo de formação do ozônio troposférico, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é a espécie chave. Ele reage com os COVs antropogênicos e mesmo naturais, formando o radical  $\bullet\text{RO}_2$  e  $\bullet\text{HO}_2$ . Estes radicais reagem rapidamente com o  $\text{NO}$  primário sendo convertido para  $\text{NO}_2$ , que é decomposto por fotólise formando novamente o  $\text{NO}$  e  $\text{O}(^3\text{P})$ , este último altamente reativo que reage com o  $\text{O}_2$  formando  $\text{O}_3$ , que é a única via conhecida de formação do  $\text{O}_3$  troposférico. Resumindo, a taxa líquida de formação do  $\text{O}_3$  troposférico depende das emissões de  $\text{NO}$ , da reatividade da mistura dos COVs com os radicais hidroxila e da relação  $\text{COVs}/\text{NO}_x$  [11].

Há uma grande quantidade de compostos químicos dentro da categoria COV, como os alcanos, álcoois, alcenos, aromáticos, aldeídos etc. No ambiente urbano, nota-se que aqueles que as espécies insaturadas têm uma maior reatividade como precursores de ozônio, pois formam mais facilmente radicais livres. Os diferentes COVs são

classificados em função do potencial de formação de produtos secundários fotoquímicos, que é o caso do ozônio [4][6][12].

Pode-se abordar o tema da formação do ozônio por meio de modelos empíricos-estatísticos e modelos matemáticos [13]. Os primeiros utilizam uma grande base de dados observados para fazer projeções e previsões de cenários futuros, por exemplo, utilizando-se de redes neurais artificiais [14]. Os modelos matemáticos têm diferentes graus de complexidade, desde modelos simples “em caixa” até modelos eulerianos 3D, que permitem a simulação de processos em escala urbana e regional. Este último tipo de modelo requer o conhecimento dos dados de entrada (meteorológicos, emissões e deposição) com uma resolução vertical de 50 a 1000 m e uma resolução horizontal de 1 a 10 km [15]. Esta é provavelmente a maior dificuldade para o uso de modelos nas cidades brasileiras, onde, em geral, não se dispõe de dados com essa resolução [16].

É possível quantificar os impactos do ozônio através de abordagens de escala de reatividade, as quais dependem de inúmeros fatores que venham a influenciar na formação de tal composto. A existência de  $\text{NO}_x$  no meio é um fator que influencia direta e consideravelmente na formação de ozônio. Existem basicamente três escalas de reatividade para o estudo da formação de ozônio a partir de seus precursores, a *Maximum Ozone Incremental Reactivity* (MOIR), a *Equal Benefit Incremental Reactivity* (EBIR) e a mais utilizada que é a *Maximum Incremental Reactivity* (MIR), amplamente discutidas por da Silva et al. [17].

Pela complexidade do processo de formação de ozônio, os ensaios convencionais de coleta de gases de escape em dinamômetro de chassi, sejam brutos ou diluídos, não são suficientes para o entendimento do processo como um todo. Para realizar as medições de  $\text{O}_3$  algumas técnicas foram desenvolvidas como testes *on-board*, sensoriamento remoto, testes em túneis e câmaras de simulação de formação de produtos secundários. Esta última técnica, por ser a mais recente, ainda apresenta certas limitações e necessita ser melhor explorada, contudo é uma estratégia viável a ser efetuada em laboratórios de ensaios de emissões veiculares [2].

Nota-se que as emissões de  $\text{NO}_x$  e COVs podem ser influenciadas por outros fatores além do combustível usado, como a proporção de ar dentro da câmara de combustão, as condições do veículo em si, ano de fabricação, sistemas de pós-tratamento, temperatura do motor, carga imposta ao motor, dentre outros [12][18].

Uma tentativa de reduzir a formação de ozônio troposférico por parte dos órgãos responsáveis é a implementação de novos limites de emissões de seus precursores. Os limites serão definidos para gases orgânicos não metano (NMOG) acrescidos dos  $\text{NO}_x$  (NMOG +  $\text{NO}_x$ ). A soma desses dois grupos de compostos deverá atender aos limites estabelecidos. Essa estratégia já foi implantada na legislação dos EUA e futuramente com a fase L7 do PROCONVE, em 2022, passará a valer no Brasil, cujo objetivo é controlar os principais precursores de ozônio [10][19][20].

O presente artigo apresenta estudos sobre o potencial de formação de ozônio em um motociclo abastecido com gasolina e etanol. Foram estudadas as emissões e a formação de ozônio em uma câmara e reação simulando as reações secundárias que ocorrem na atmosfera, sem a influência dos parâmetros meteorológicos.

## METODOLOGIA

### Dados da Amostra

Foi utilizado um motociclo representativo da frota nacional, ano de fabricação 2012, com catalisador de três vias (TWC), injeção eletrônica de combustível (*flex fuel*) com aproximadamente 2.000 km acumulados na ocasião dos testes, classe de inércia de 135 kg e regulamentação de emissões PROMOT M3.

### Dados do Combustível

Foram utilizados dois combustíveis nas campanhas de testes: Gasolina com teor de 22 % (em volume) de Etanol Anidro (A22), com especificações conforme resoluções ANP N° 21 de 02/07/09 e N° 23 de 06/07/10 e Etanol Hidratado de Referência (EHR), conforme resolução ANP N° 23 de 06/07/10. Os combustíveis utilizados são os padrões de referência para ensaios de emissões na ocasião dos testes.

### Procedimento de Testes de Emissões

O Brasil adotou como padrão de testes de emissões os procedimentos da comunidade europeia [22] que simulam um trajeto com imposição de cargas por um dinamômetro de chassis durante o teste de emissão. No protocolo de ensaios WMTC (*World-wide Harmonised Motorcycle Emissions Certification/Test Procedure*) o ciclo de velocidade em função do tempo pode ser dividido em até três fases, de acordo com a velocidade do veículo em teste e capacidade

volumétrica do motor [22]. Optou-se pelo uso do ciclo WMTC por esse ser mais representativo da condição real de uso de um motociclo [23].

A Figura 1 apresenta o ciclo completo, com três fases, cada uma com duração de 600 s, com uma distância aproximada de 4,1 km, 9,1 km e 14,5 km para as fases 1, 2 e 3, respectivamente. Observa-se que o motociclo usado como amostra, devido suas características de velocidade inferior a  $130 \text{ km h}^{-1}$ , executou apenas as duas fases iniciais do ensaio [24].

A potência resistiva aplicada à motocicleta pelo dinamômetro (AVL Zöllner AN 40770, 648 mm, 100 kW) ao longo do ciclo é determinada pela classe de inércia do motociclo. O resfriamento do motor é realizado por um ventilador posicionado frontalmente ao veículo (AVL Zollner AN 40770,  $52.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) com velocidade diretamente proporcional à velocidade do motociclo. A temperatura da sala de testes é mantida entre 20 e 30 °C, e o valor médio da temperatura para os testes foi de  $24 \pm 3 \text{ °C}$ . A temperatura do óleo lubrificante deve estar em  $\pm 2 \text{ °C}$  da temperatura ambiente da sala de testes antes do início do ensaio. Durante o teste, os gases de escapamento são diluídos com ar ambiente e coletados em sacos Tedlar® de 90 L por um amostrador de volume constante (CVS Horiba 7200S). Os hidrocarbonetos não queimados (HCT) foram determinados por um detector de ionização de chama (FID) (modelo FIA-720, 0-200 ppmC), FID com coluna cromatográfica para  $\text{CH}_4$  (modelo GFA720, 0-50 ppm), CO e  $\text{CO}_2$  por infravermelho não dispersivo (NDIR) analisadores (modelo AIA-721A, 0-500 ppm e AIA-722, 0-2% em volume, respectivamente) e  $\text{NO}_x$  por um analisador de quimioluminescência (modelo CLA-720A, 0-50 ppm), todos do fabricante Horiba, série MEXA 7200. A calibração dos detectores foi realizada usando material de referência certificado (MRC). O consumo de combustível, calculado pelo método de balanço de carbono, e o consumo energético foram calculados conforme diretrizes da NBR 7024 [26].

Os aldeídos foram determinados segundo a metodologia ABNT NBR 12026 (2016), pela reação com 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNPH) em frascos lavadores de gás com 25 mL com um fluxo constante de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$  dos gases de escape diluídos durante todo o teste. Para análise química, um cromatógrafo de fase líquida (HPLC) Agilent Série 1200 foi usado com uma coluna de fase reversa Agilent (Coluna ZORBAX ODS C18, 4,6 mm, 250 mm,  $5,0 \mu\text{m}$ ) operando com acetonitrila a 70 % em água e detecção de UV a 365 nm. A solução padrão utilizada (Chemservice) foi do tipo material de referência certificado (ISO GUIDE 34).

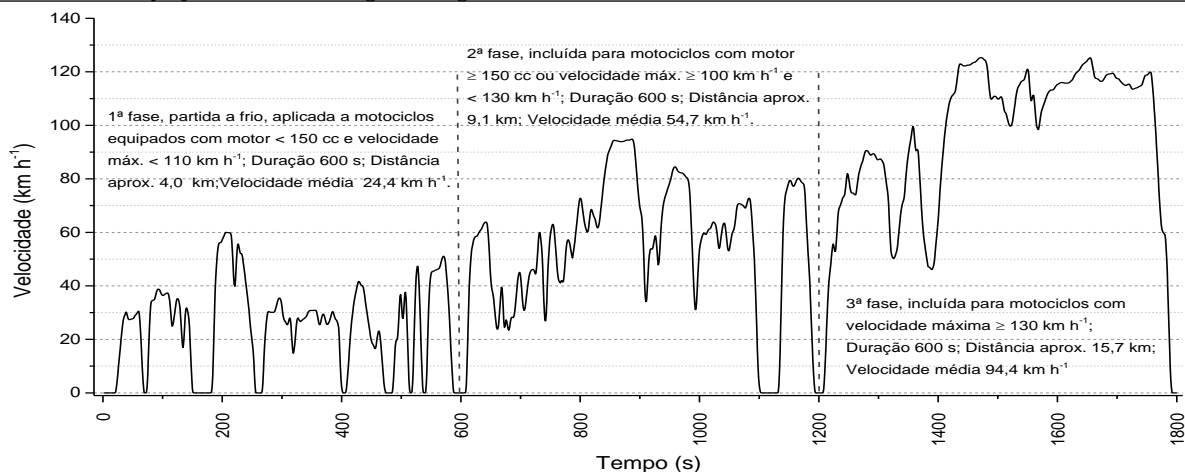


Figura 1 – Ciclo de testes WMTC [25].

Para quantificação do álcool não queimado presente nos gases de escape foi utilizada a metodologia descrita na norma ABNT NBR 15598 (2016). O método é semelhante ao descrito para os aldeídos, sendo amostrada uma alíquota de gases de escape e borbulhada em água destilada (20 mL). Posteriormente a amostra é avolumada (50 mL) e analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se de um equipamento Agilent GC 7890A, coluna HP-INNOWAX (30 m x 0,53 mm, 1 µm) e detector FID (flame ionization detector), com quantificação com uso de padrões externos. Foi utilizado como padrão material de referência certificado (ISO GUIDE 34) RESTEK.

#### Cálculos NMOG e PFO (Potencial Formador de Ozônio)

Visando comparar as emissões dos gases precursores de ozônio dos dois combustíveis, A22 e EHR, utilizados nos experimentos em uma mesma base, foram calculadas as emissões de NMOG. Para o procedimento de cálculo foi utilizado como base o projeto de instrução normativa, em desenvolvimento pela AEA – Associação de Engenharia Automotiva, que leva em consideração as diretrizes da Resolução n° 492, de 20/12/18, que estabelece as novas fases do PROCONVE (L7 e L8) e procedimentos internacionais que apresentam a metodologia de cálculos [28][29][30]. O detalhamento dos fatores e equações utilizadas se encontram no Anexo A.

Para estimar o Potencial de Formação de Ozônio, foram somadas as contribuições das emissões de hidrocarbonetos não metano não oxigenados (NONMHC), Formaldeído, Acetaldeído e Álcool não queimado (ANQ) multiplicados pelas reatividades consideradas dos compostos (g de O<sub>3</sub>/g composto orgânico), conforme informações apresentadas no Anexo A. Observa-se que os valores adotados são os considerados até o momento para compor a

instrução normativa que irá definir a metodologia de cálculos para os limites da fase PROCONVE L7.

#### Câmara de Reação

Parte dos gases de escape diluídos provenientes do CVS (constant volume sampler) foram coletados em uma câmara de reação colapsável (a pressão atmosférica) revestida com Teflon FEP de 5 milésimos de polegada (12,7 µm), com característica inerte aos gases de escape e permeável aos raios ultravioletas. A câmara foi montada com dimensões aproximadas de 1190 x 1190 x 2780 mm (≈3,9 m<sup>3</sup>). As laterais e a parte inferior da estrutura foram recobertas por um material reflexivo, para aumentar a radiação incidente e não expor as pessoas ao redor à radiação gerada pelas lâmpadas UV. A Figura 2 apresenta fases do processo de montagem da câmara de reação.



Figura 2 – Processo de montagem da câmara de reação.

Foram utilizadas lâmpadas fluorescentes de dois tipos: 6 lâmpadas Philips TUV30W G30T8 e UV-C, que emitem radiação UV de onda curta com um pico a 253,7 nm,

e 6 lâmpadas Bravo F30T8/BL UV-A, que emitem radiação UV de onda longa na faixa de 350-400 nm, com pico de 365 nm, faixas de comprimento de onda mais efetivos para as reações fotoquímicas.

O bombeamento de parte dos gases de exaustão diluídos, na proporção aproximada de 35 e 15 vezes para as fases 1 e 2 respectivamente, foi executado por meio de uma bomba com vazão de  $100 \text{ L min}^{-1}$ , com cabeçotes em Teflon, captando os gases no CVS, após o Venturi crítico, durante a execução do ensaio de emissões. Observa-se que os gases do CVS inseridos na câmara de reação tiveram uma segunda diluição com ar ambiente para atingir o volume final da câmara. Ao término do ensaio as lâmpadas UV foram ligadas e os analisadores de gases ( $\text{O}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ) conectados à câmara de reação em circuito fechado, pois são medidas espectrofotométricas não destrutivas e para não esvaziar a câmara. Para efetuar uma homogeneização dos gases, no interior da câmara, foi mantido um pequeno ventilador 12 V para promover a mistura contínua dos gases. O processo de monitoramento das reações foi conduzido por períodos de 12 a 24 horas para avaliar a formação dos poluentes secundários.

Ao final do experimento, os analisadores eram desconectados da câmara, propiciando a troca dos gases com o ambiente, e o fluxo da bomba invertido fazendo dessa forma uma purga da câmara antes de um novo ensaio.

A Figura 3 apresenta o layout da sala de testes de emissões em dinamômetro de chassi com uso de CVS. Observa-se o motociclo montado sobre o dinamômetro, responsável por simular uma carga de pista no veículo. Durante o teste, as emissões são diluídas com ar ambiente pelo CVS, sendo que frações constantes são direcionadas às bolsas coletoras de gases (emissões de HCT, CO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ ,

$\text{CO}_2$ ) e para a amostragem de carbonilas e ANQ. O mesmo ocorrendo para a câmara de reação, onde uma amostra contínua dos gases diluídos é acumulada durante as duas fases do ensaio de emissões.

## Detectores

Para efetuar a análise de forma contínua da concentração dos gases ( $\text{O}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) no interior de câmara de reação, foram utilizados analisadores da Thermo Fisher Scientific, como detalhado na Tabela 1.

**Tabela 1 – Analisadores de gases utilizados na câmara de reação [27].**

Modelo	42i	49i
Gases medidos	NO; $\text{NO}_2$	Ozônio
Vazão	$0,6 \text{ L min}^{-1}$	1 a $3 \text{ L min}^{-1}$
Precisão	$\pm 0,04 \text{ ppb}$	$\pm 1 \text{ ppb}$

## Análise Estatística

Para cada combustível foi realizado um mínimo de oito repetições, visando gerar informações passíveis de análises estatísticas. Foram empregadas ferramentas como: média, desvio padrão, coeficiente de variação, Teste de médias (Teste  $t$ ).

## RESULTADOS

Os resultados dos experimentos são apresentados em blocos para melhor entendimento, sendo esses: emissões regulamentadas e consumo de combustível, emissões não regulamentadas e formação de ozônio na câmara de reação.

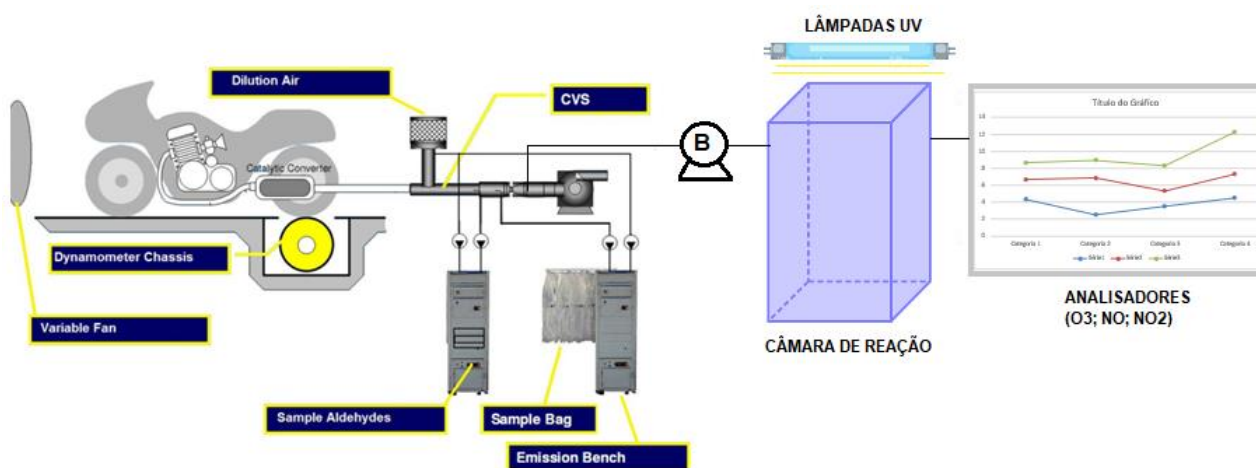


Figura 3 – Layout da sala de testes

A Figura 4 apresenta as emissões regulamentadas de HCT, CO e NO<sub>x</sub>. Efetuando o teste de comparação de médias, Teste t, observou-se que todos os compostos possuem diferenças estatísticas significativas entre as médias. Sendo superiores as emissões de CO e NO<sub>x</sub> com uso de A22 e as de HCT superiores com uso de EHR. Observa-se que nas emissões de HCT estão consideradas as emissões de álcool não queimado (ANQ). O motociclo utilizado nos experimentos pertence à fase M3 do PROMOT, sendo que os limites dessa fase para os gases HCT, CO e NO<sub>x</sub> são respectivamente de 0,8 g km<sup>-1</sup>, 2,0 g km<sup>-1</sup> e 0,15 g km<sup>-1</sup>. Dessa forma observa-se que esses limites foram ultrapassados para o CO e NO<sub>x</sub> com uso de A22. Porém observa-se que para essa fase do PROMOT o ciclo utilizado para certificação era diferente do adotado no presente estudo, ciclo Europeu [21], sendo adotado como padrão de testes o ciclo WMTC.

Os ciclos se diferenciam nas velocidades do ensaio e principalmente pelo ciclo WMTC ser transiente, assim mais representativo do uso real de um motociclo, por essa razão sendo adotado para os experimentos do presente estudo.

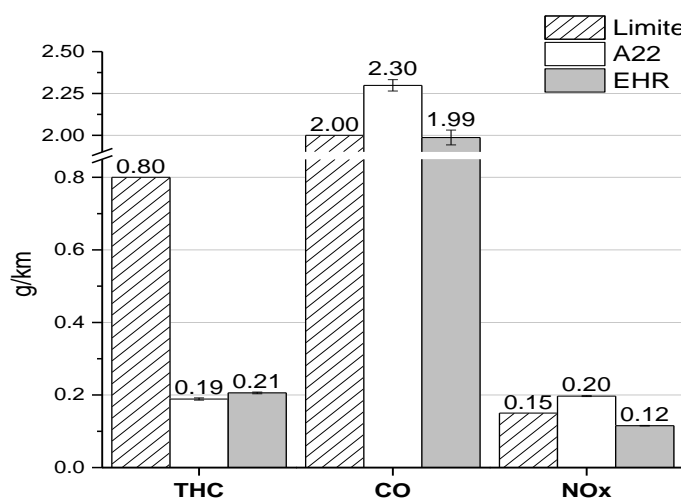


Figura 4 – Emissões regulamentadas de HCT, CO e NO<sub>x</sub>.

Na Figura 5 observam-se as emissões de CO<sub>2</sub>, consideradas com diferenças estatísticas entre si e menores para o uso de EHR. Quanto à autonomia de combustível, observa-se melhor desempenho para A22, devido seu maior poder calorífico (28,99 MJ L<sup>-1</sup>) quando comparado ao EHR (20,09 MJ L<sup>-1</sup>) [26]. Efetuando a razão entre as autonomias apresentadas com Etanol/Gasolina se obtém o mesmo valor, 0,69, da razão entre os poderes caloríficos dos combustíveis,

demonstrando um equilíbrio de operação do motor com os dois combustíveis. Em consequência o consumo energético para ambos os combustíveis é equivalente, de 0,63 MJ km<sup>-1</sup>.

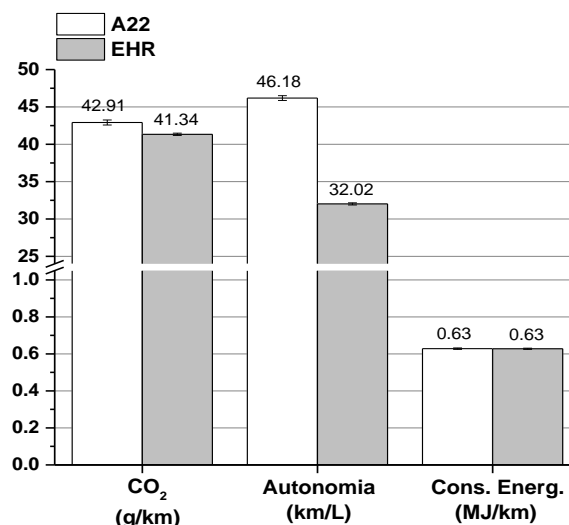


Figura 5 – Emissões de CO<sub>2</sub>, autonomia e consumo energético

### Emissões não regulamentadas

Na Figura 6 são apresentados os valores de emissão de formaldeído (HCHO), acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO), aldeídos totais (HCHO+CH<sub>3</sub>CHO) e ANQ. Observa-se que as emissões de todos os compostos são superiores com uso de EHR.

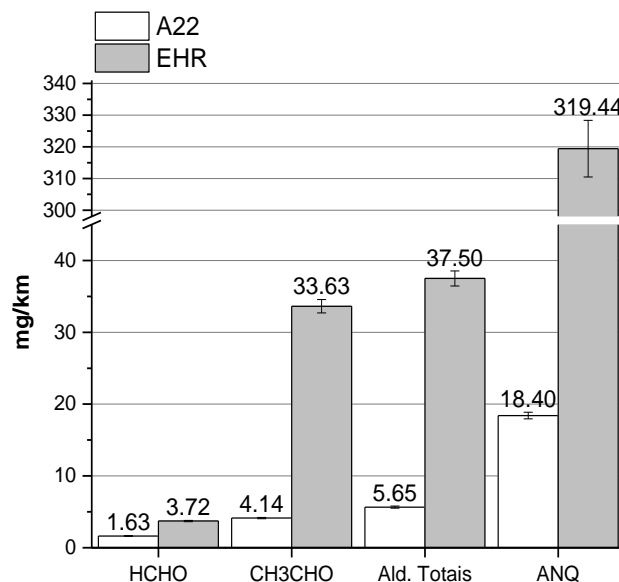


Figura 6 – Emissões não regulamentadas de aldeídos e ANQ.

Mesmo com a entrada de motocicletas *flex fuel* no mercado de motocicletas, em 2009, as emissões de aldeídos não são regulamentadas para essa categoria de veículo. Observa-se que para os veículos leves de passageiros o limite de emissões deste composto, desde o ano de 2009, é de 20 mg km<sup>-1</sup>, sendo esse ultrapassado pela amostra com uso de EHR em 87,5 %. Para futura regulamentação M5 [28], a ser instaurada no ano de 2023, o limite previsto para as emissões de aldeídos será de 20 mg km<sup>-1</sup> para motocicletas com velocidade máxima menor que 130 km h<sup>-1</sup>. Destacam-se na figura as emissões de acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO) e de álcool não queimado (ANQ) que superam as de gasolina em mais de 8 e 17 vezes, respectivamente.

As estimativas para as emissões de NMHC, NONMHC e NMOG são apresentadas na Figura 7. As emissões de NMHC foram consideradas sem diferenças significativas entre os combustíveis. Já emissão de NONMHC, que representa a emissão de NMHC menos as emissões dos aldeídos e ANQ, levando-se em consideração a reatividade desses compostos, foi inferior com uso de EHR, fato justificado pelas maiores emissões de aldeídos e ANQ com esse combustível. Já para as emissões de NMOG, que envolvem os compostos com potencial para formação de ozônio, foram consideradas sem diferenças significativas entre os dois combustíveis. O mesmo pode ser observado para o PFO. Ressalta-se que o valor de PFO representa a estimativa do máximo potencial de formação de ozônio, de acordo com metodologia que será implantada para a fase L7 do PROCONVE, em condições ideais e considerando um valor médio de especiação dos NMOG, para desta forma calcular a reatividade da mistura. Observa-se que essa consideração pode apresentar erros nos cálculos, porém para a presente pesquisa não foi possível efetuar a especiação de todos hidrocarbonetos presentes nos gases de exaustão. Com essas informações é possível inferir que os dois combustíveis apresentam PFOs equivalentes dentro das aproximações realizadas, ao utilizar os valores médios propostos pelo projeto de instrução normativa, em desenvolvimento pela AEA (Anexo A).

Nas legislações que utilizam essa metodologia para quantificação de NMOG os resultados finais das emissões são apresentados na forma de NMOG+NO<sub>x</sub>. No caso em estudo temos os seguintes valores para as emissões de NMOG+NO<sub>x</sub>, para A22 e EHR, respectivamente: 0,373 e 0,292 g km<sup>-1</sup>.

Na Figura 8 estão representadas as proporções dos compostos que formam o NMOG. Com uso de A22, a maior proporção, cerca de 92 %, vem das emissões de NONMHC.

Para o uso do EHR as maiores contribuições vêm das emissões de ANQ e aldeídos.

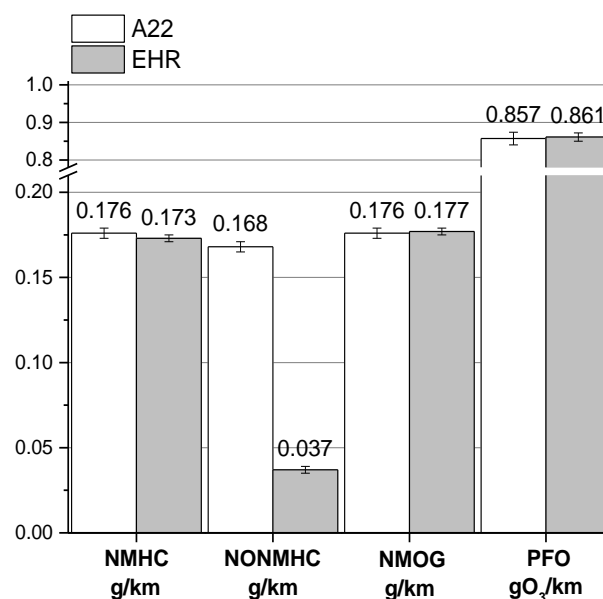


Figura 7 – Emissões não regulamentadas e PFO calculados com metodologia a ser implantada na fase PROCONVE L7 para veículos leves.

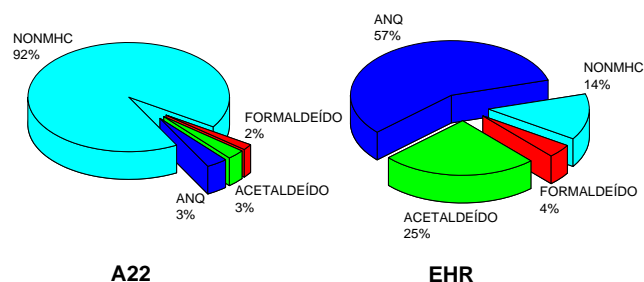


Figura 8 – Composição das emissões NMOG para gasolina (A22) e etanol (EHR).

### Medida da Formação de Ozônio na Câmara de Reação

Nas Figuras 9 e 10 são apresentados os perfis de formação de ozônio para os testes utilizando A22 e EHR, respectivamente. Os resultados apresentados são preliminares e representam qualitativamente o comportamento dos sistemas, já que não podem ser comparados quantitativamente porque as relações NMHC/NO<sub>x</sub> e as concentrações não são necessariamente iguais já que correspondem aos gases de exaustão do motociclo diluído. Além disso nestes experimentos foi usado como diluição, o ar ambiente.

A Figura 9 apresenta o perfil de formação de ozônio de quatro experimentos realizados na câmara de reações com



uso de A22. Os picos de formação de ozônio ocorreram após 12 h de início das reações na câmara, com valores máximos entre 100 e 165 ppbV.

Na Figura 10, observam-se os resultados obtidos nos experimentos com EHR, sendo possível observar a ocorrência mais precoce do pico de ozônio, após a quinta

hora de início do experimento, e com uma maior amplitude, se comparado com testes com gasolina A22.

A Figura 11, apresenta os perfis de mudança da concentração dos poluentes empregando-se A22, onde observa-se a variação das espécies NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e O<sub>3</sub> durante o experimento.

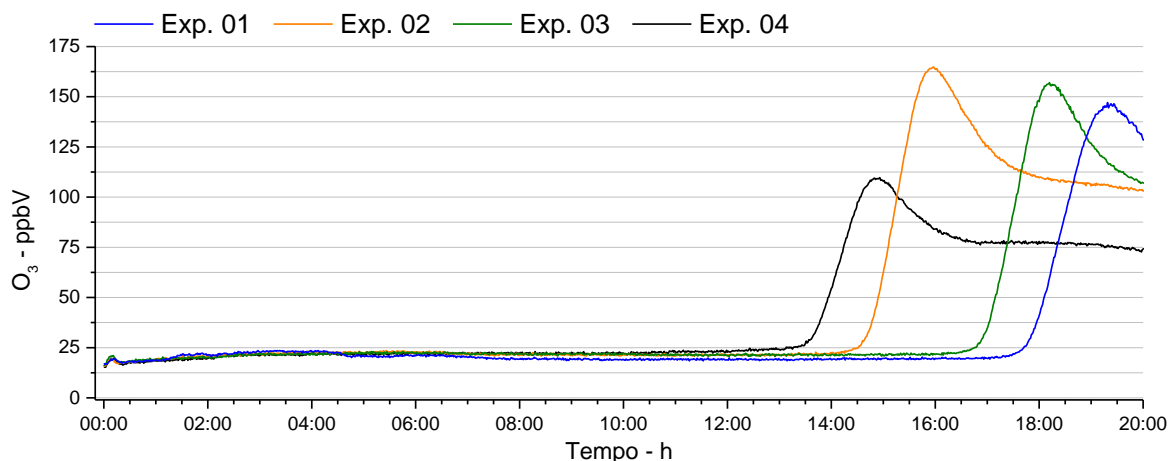


Figura 9 – Resultados da formação do ozônio para A22 na câmara de reação após o início da irradiação UV.

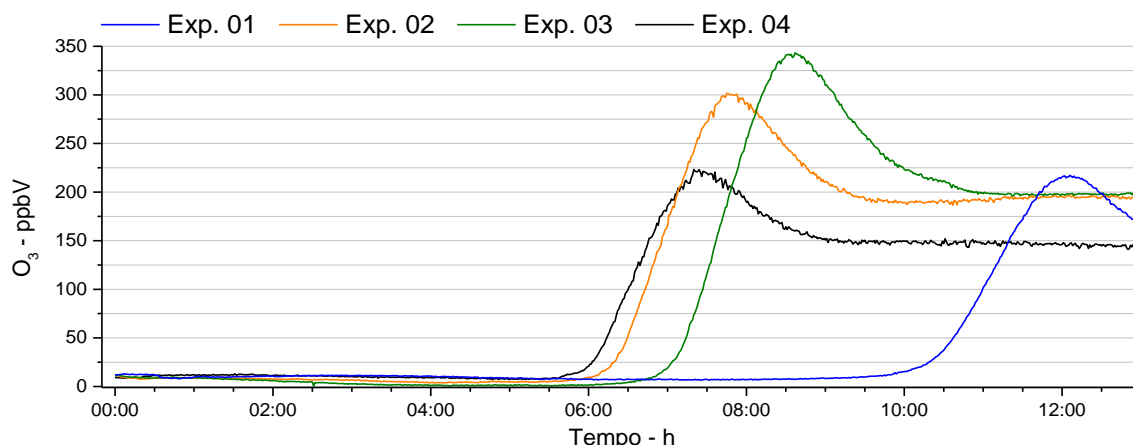


Figura 10 - Resultados da formação do ozônio para EHR na câmara de reação após o início da irradiação UV.

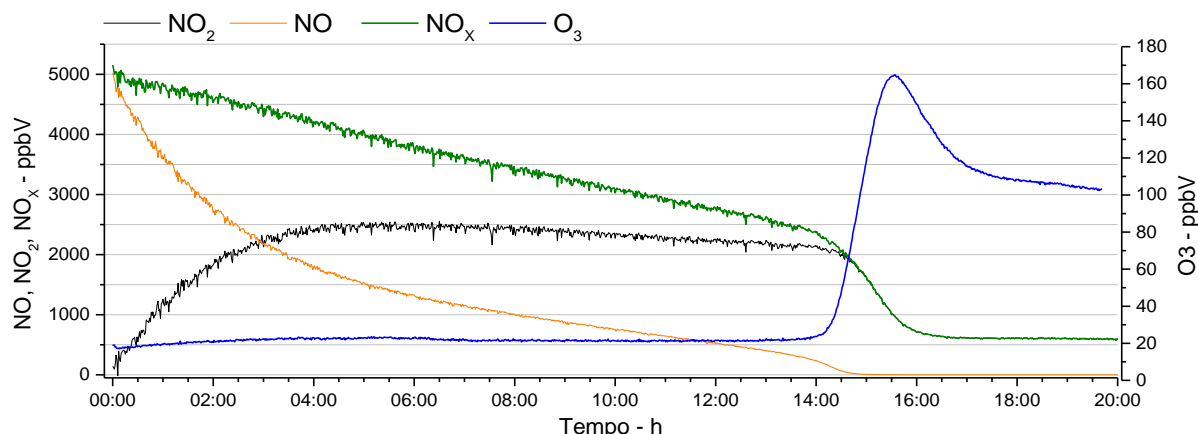


Figura 11 – Mudanças nos perfis de concentração de O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> com uso de A22 após o início da irradiação UV.



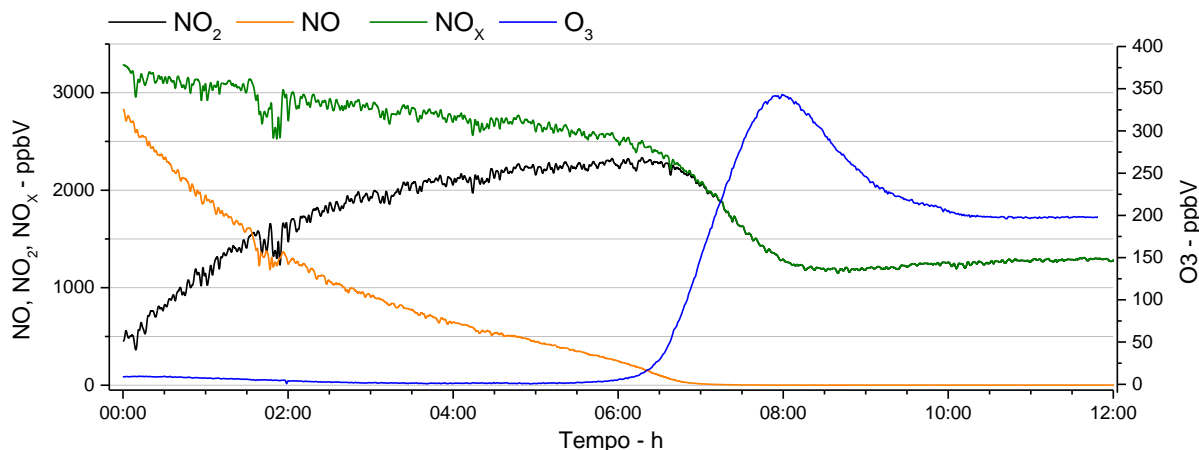


Figura 12 - Mudanças nos perfis de concentração de O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> com uso de A22 após o início da irradiação UV.

A variabilidade observada nos resultados advém das diferenças que ocorrem entre os ensaios e a dificuldade de purga da câmara de reação. O tempo em horas para se formar ozônio pode ser explicado pela alta concentração das espécies precursoras introduzida na câmara de reação.

Observa-se o consumo de NO durante o processo e formação de NO<sub>2</sub> e que o pico de ozônio ocorre após todo NO ser consumido, já que a formação de ozônio depende da transformação de NO em NO<sub>2</sub> e a posterior fotólise do NO<sub>2</sub>, formando O(<sup>3</sup>P) que recombina com O<sub>2</sub> produzindo O<sub>3</sub>.

A transformação de NO em NO<sub>2</sub> acontece através da reação dos NMOG com radicais hidroxila e a formação de radicais que promovem o processo ( $\text{NO} + \bullet\text{RO}_2 = \text{NO}_2 + \bullet\text{RO}$ ). A formação de radicais hidroxila é um processo fotoquímico, que depende, portanto, da intensidade da radiação das lâmpadas. Já a formação dos radicais depende da concentração das espécies envolvidas e da reatividade dos compostos orgânicos individuais. Como o NO também pode reagir com O<sub>3</sub>, o processo global é complexo, não linear e fortemente dependente da relação NMOG/NO<sub>x</sub> e de outros parâmetros como intensidade e comprimento de onda da radiação (tanto a radiação UV necessária para formar os radicais hidroxila como a de luz visível para promover a fotólise do NO<sub>2</sub>), umidade, temperatura e possíveis reações de parede e recombinação dos NO<sub>x</sub> com radicais orgânicos formando compostos relativamente estáveis ou a formação de derivados ácidos.

Na Figura 12 são apresentados os perfis para os resultados obtidos na câmara de reação usando as emissões dos ensaios com EHR. Novamente é observada a dependência da formação de O<sub>3</sub> com a decomposição do NO<sub>2</sub>. Uma possível explicação para a maior formação de ozônio nestes experimentos, são as emissões menores de

NO<sub>x</sub> (Figura 4) o que leva a um menor consumo de O<sub>3</sub> pela reação com NO, como já mencionado. Porém são necessários experimentos de especiação e um acompanhamento das concentrações de NMHC para um entendimento mais detalhado dos experimentos.

## CONCLUSÕES

Esse estudo é especialmente relevante para o Brasil, tendo em vista que a gasolina disponibilizada aos usuários já contém a participação do etanol na mistura e pelo majoritário uso dos veículos flex fuel pela frota de veículos leves. Outro fator de relevância é que a frota brasileira de motocicletas assume cada dia mais importância na matriz veicular do País e responde por parcela significativa das emissões de gases poluentes, especialmente nos grandes centros urbanos.

No que diz respeito à autonomia, quando se compara o desempenho com o uso de E22 o EHR, observam-se diferenças devidas aos valores de poderes caloríficos de ambos os combustíveis. Porém quando se avalia o consumo energético, os valores não possuem diferenças significativas, sendo da ordem de 0,63 MJ/km. Ou seja, em termos de energia requerida para o acionamento do motociclo, durante os testes em laboratório, os combustíveis são equivalentes.

Quanto ao potencial de formação de ozônio (PFO) observou-se que os valores são equivalentes para ambos os combustíveis, se consideradas as aproximações realizadas ao utilizar os valores médios propostos pelo projeto de instrução normativa, em desenvolvimento pela AEA e as limitações quanto à especiação de todos os hidrocarbonetos presentes nos combustíveis.

No tocante à formação de ozônio na câmara de reação, observou-se a dependência de sua formação com a

decomposição do NO<sub>2</sub>. Uma comparação entre o perfil de formação de ozônio nos testes com uso de ambos os combustíveis mostrou uma ocorrência mais precoce do pico de ozônio e com uma maior amplitude, quando se usa o EHR quando comparado com testes com A22.

Ao observar o perfil de mudança da concentração dos poluentes observa-se um tempo elevado para ocorrer todas as transformações e se alcançar os produtos finais. Ressalta-se que é preciso diluir mais os gases de exaustão e/ou aumentar a potência das lâmpadas UV para que este tempo seja reduzido e com isso propiciar a consecução de mais experimentos.

Finalmente, pode-se ponderar que o uso de câmaras de reação pode ser uma poderosa ferramenta para dar suporte à legislação relativa ao potencial formador de ozônio, com consequências para se chegar a melhorias na composição dos combustíveis, tecnologias de combustão e pós queima, pois permite se estudar as conversões dos poluentes primários em secundários que simulam as condições ambientais, sem a introdução de novos poluentes durante o estudo e sem a influência das variáveis meteorológicas.

Os resultados apresentados se referem a amostra e condições de ensaios adotados.

## TRABALHOS FUTUROS

Estudo da formação de material particulado secundário e de sua composição visando verificar a influência da emissão de NH<sub>3</sub> presente nos gases de exaustão.

Melhorias: controle do volume de gás bombeado para câmara, câmara totalmente colapsável para propiciar melhora no processo de purga após ensaios.

Realizar ensaios de emissões para se chegar a uma especiação média da frota brasileira em termos de COVs e com isso ter-se a reatividade de referência. Outra forte recomendação é usar nos experimentos em câmara de reação a exaustão diluída com ar sintético, para se evitar interferências do ar de diluição que pode variar sua composição a cada ensaio.

## AGRADECIMENTOS

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.

A equipe técnica do Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) do LACTEC.

O trabalho do Marcelo Risso Errera foi parcialmente apoiado pela concessão do CNPq 312.615 / 2018-3.

Graciela Arbilla e Sergio Machado Corrêa agradecem ao CNPq uma bolsa de Produtividade em Pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] ROTH, P.; YANG, J.; PENG, W. **Intermediate and high ethanol blends reduce secondary organic aerosol formation from gasoline direct injection vehicles**. Atmospheric Environment, v. 220, n. May 2019, p. 117064, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117064>>.
- [2] ZHANG, Y.; DENG, W.; HU, Q. **Comparison between idling and cruising gasoline vehicles in primary emissions and secondary organic aerosol formation during photochemical ageing**. Science of the Total Environment, v. 722, p. 137934, 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137934>.
- [3] SOUSA, R. B. DE; FERREIRA, V. R.; ABRANTES, R. DE; BORSARI, V. **A Influência Do Etanol Combustível Na Emissão De Etanol, Aldeídos E Hidrocarbonetos Expelidos Pelo Escapamento Em Veículos Leves**. Anais do XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, p. 353–371, 2014.
- [4] MELO, T. C. C. DE; LOUREIRO, L. N.; VICENTINI, P. C.; SANTOS, E. M.; ALMEIDA, J. C. S. **Fator De Reatividade Dos Gases De Escapamento Para Formação De Ozônio** -Metodologia E Resultados De Veículos Nacionais Comgasolina E Gnv. Anais do XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, p. 569–574, 2014.
- [5] DAEMME, L. C. **Modelo para determinação de fatores de emissão em veículos leves de passageiros e motocicletas**. Tese (Doutorado) — PPGERHA, UFPR, Curitiba, Brasil, 2017.
- [6] SUAREZ-BERTOIA, R.; ZARDINI, A. A.; PLATT, S. M. **Primary emissions and secondary organic aerosol formation from the exhaust of a flex-fuel (ethanol) vehicle**. Atmospheric Environment, v. 117, p. 200–211, 2015.

- [7] PEREIRA, P. A. D. P.; SANTOS, L. M. B.; SOUSA, E. T.; DE ANDRADE, J. B. **Alcohol- and gasohol-fuels: A comparative chamber study of photochemical ozone formation.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 15, n. 5, p. 646–651, 2004.
- [8] AKUTSU, Y.; TOYODA, F.; TOMITA, K. ICHI. **Effect of exhaust from alcohol fuel on ozone formation in the atmosphere.** Atmospheric Environment Part A, General Topics, v. 25, n. 7, p. 1383–1389, 1991.
- [9] DAEMME, L. C.; PENTEADO, R; CORREA, S; ZOTIN, F; ERRERA, M. **Emissions of Criteria and Non-Criteria Pollutants by a Flex-Fuel Motorcycle.** J. Braz. Chem. Soc. vol.27 no.12 São Paulo Dec. 2016.
- [10] ZHANG, M.; GE, Y.; WANG, X. **An assessment of how bio-E10 will impact the vehicle-related ozone contamination in China.** Energy Reports, v. 6, p. 572–581, 2020.
- [11] DA SILVA, D. B. N.; MARTINS, E. M.; CORRÊA, S. M. **Role of carbonyls and aromatics in the formation of tropospheric ozone in Rio de Janeiro, Brazil.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 188, n. 5, 2016a. Environmental Monitoring and Assessment. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5278-3>>.
- [12] ATKINSON, R. **Atmospheric chemistry of VOCs and NOx.** Atmospheric Environment, Volume 34, Issues 12–14, 2000, Pages 2063-2101, ISSN 1352-2310, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4).
- [13] ARBILLA, G.; SILVA, C. M. DA; SICILIANO, B. **Speciated hydrocarbon analysis in exhaust emissions of flex fuel vehicles.** SIMEA, p. 434–449, 2019.
- [14] BRASSEUR, G. P.; JACOB, D. J.; **Modeling of Atmospheric Chemistry**, 1st ed., Cambridge University Press: Cambridge, 2017.
- [15] LUNA, A.S.; PAREDES, M.L.L.; DE OLIVEIRA, G.C.G.; CORRÊA, S.M. **Prediction of ozone concentration in tropospheric levels using artificial neural networks and support vector machine at Rio de Janeiro, Brazil.** Atmospheric Environment 98, 98-104, 2014.
- [16] FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N.; **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications**, 3rd ed. Academic Press: San Diego, 2000.
- [17] DA SILVA, C.M.; SICILIANO, B.; CARVALHO, N.J.; CORRÊA, S.M.M; ARBILLA, G. **Modelos fotoquímicos simples como ferramentas para o gerenciamento da qualidade do ar.** Química Nova 42(3), 273-282, 2019.
- [18] DA SILVA, D. B. N.; MARTINS, E. M.; CORRÊA, S. M. **Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near Tijuca Forest, Rio de Janeiro.** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 97, 781-785, 2016b.
- [19] VU, D.; ROTH, P.; BERTE, T. **Using a new Mobile Atmospheric Chamber (MACH) to investigate the formation of secondary aerosols from mobile sources: The case of gasoline direct injection vehicles.** Journal of Aerosol Science, v. 133, n. April, p. 1–11, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2019.03.009>>.
- [20] MELO, T.; COLNAGO, K.; LOUREIRO, L. **Implantação dos gases orgânicos do tipo não metano (NMOG) no Brasil.** SIMEA, 2009, AEA, SP.
- [21] PROCONVE L7. Resolução nº 492, 2018. **Estabelece as Fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE** para veículos automotores leves novos de uso rodoviário, altera a Resolução CONAMA nº 15/1995 e dá outras providências.
- [22] 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.
- [23] DAEMME, L. C; PENTEADO, R; ERRERA, M; ZOTIN, F. **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: SIMEA 2013, 21., 2014, São Paulo. Proceedings... São Paulo: Blucher, 2014a. p. 627-636.
- [24] FAVRE, C.; BOSTEELS, D.; MAY, J.; DE SOUSA, I. **An emission performance evaluation of state-of-the-Art motorcycles over Euro 3 and WMTC Drive Cycles.** SAE Technical Papers 2009-01-1841, 2009 <https://doi.org/10.4271/2009-01-1841>.
- [25] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16369: **Motociclos e veículos similares - Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono no gás de escape.** Rio de Janeiro, 2015.
- [26] DAEMME, L. C; PENTEADO, R; ZOTIN, F; CORREA, S. **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.
- [27] ABNT NBR 7024. **Light road vehicles - Fuel consumption determination - Test method.** 2017.
- [28] AIR RESOURCES BOARD. **California non-methane organic gas test procedures for 2017 and subsequent model year vehicles.** California Environmental Protection Agency, 2015.

[29] AIR RESOURCES BOARD. **California 2015 and subsequent model criteria pollutant exhaust emission standards and test procedures and 2017 and subsequent model greenhouse gas exhaust emission standards and test procedures for passenger cars, light-duty trucks, and medium-duty vehicles.** California Environmental Protection Agency, 2018.

[30] 40 CFR 1066.635. **NMOG Determination.** Legal Information Institute. Disponível em: <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/1066.635>

[31] TERMO FISCHER SCIENTIFIC. **Gas Analyzers.** Disponível em: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product>.

[32] PROMOT M5. RESOLUÇÃO Nº 493, **Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos similares** - PROMOT para controle de emissões de gases poluentes e de ruído por ciclomotores, motociclos e veículos similares novos; 24 de junho de 2019.

[33] GRANER, Laerte; GARCIA, Irineu; JOSEPH JR., Henry. **Estudo comparativo dos hidrocarbonetos emitidos pelo gás de escapamento de um veículo flex quando abastecido com E22 e com E100.** Blucher Engineering Proceedings, v. 1, n. 1, p. 89-101, 2013.

## ANEXO A

No presente anexo são apresentados os valores e equações assumidos para os cálculos das emissões de NMOG e PFO, baseados no projeto de instrução normativa em discussão no GT NMOG da AEA e procedimentos de cálculos da legislação internacional [28][29][30].

Tabela 1 – Valores de máxima reatividade específica dos compostos orgânicos oxigenados

	Etanol	Formaldeído	Acetaldeído
Máxima reatividade (g de O <sub>3</sub> /g composto orgânico)	1,53	9,46	6,54

A Tabela 2 apresenta os valores de máxima reatividade específica aos hidrocarbonetos não metano não oxigenados e gases orgânicos não metano para a Gasolina A22 e etanol hidratado de referência adotados pela legislação para a fase L7 e determinados experimentalmente por Graner et al [33] em veículo leve de passageiros da fase L5.

Tabela 2 – Valores de máxima reatividade específica relativos aos hidrocarbonetos não metano não oxigenados e dos gases orgânicos não metano com A22, segundo a Fase L7 do PROCONVE.

	NONMHC			NMOG <sub>A22</sub>
	Gasool A22	Gasool A11H50	EHR	Gasool A22
Máxima reatividade (g de O <sub>3</sub> /g composto orgânico)	4,70	3,93	3,16	4,86

A EQUAÇÃO 01 apresenta o procedimento de cálculo para determinação dos hidrocarbonetos não metano não oxigenados (NONMHC), em gramas por quilômetro [g/km]:

$$NONMHC = NMHC - d_{THC} \cdot \left( 2 \cdot \frac{ETOH}{d_{ETOH}} \cdot Fr_{ETOH} + \frac{HCHO}{d_{HCHO}} \cdot Fr_{HCHO} + 2 \cdot \frac{CH_3CHO}{d_{CH_3CHO}} \cdot Fr_{CH_3CHO} \right) \quad (1)$$

onde

*NMHC* é a emissão ponderada de hidrocarbonetos não metano, em gramas por quilômetro [g/km];

*d<sub>THC</sub>* é a densidade de massa dos hidrocarbonetos, igual a 576,8 g/m<sup>3</sup>, assumindo-se uma relação carbono-hidrogênio média de 1:1,85 a 293,15 K e 101,325 kPa;

*ETOH* é a emissão ponderada de etanol, medida em cromatografia gasosa conforme ABNT NBR 15598/2008, em gramas por quilômetro [g/km];

*d<sub>ETOH</sub>* é a densidade de massa do etanol, igual a 1915,12 g/m<sup>3</sup>, a 293,15 K e 101,325 kPa;

*Fr<sub>ETOH</sub>* é o fator de resposta para medição de etanol do FID calibrado com propano, considerado como 0,65;

*HCHO* é a emissão ponderada de formaldeído, medida por cromatografia líquida conforme ABNT NBR 12026/2009, em gramas por quilômetro [g/km];

*d<sub>HCHO</sub>* é a densidade de massa do formaldeído, igual a 1249,2 g/m<sup>3</sup>, a 293,15 K e 101,325 kPa;

*Fr<sub>HCHO</sub>* é o fator de resposta para medição de formaldeído do FID calibrado com propano, considerado como zero;

*CH<sub>3</sub>CHO* é a emissão ponderada de acetaldeído, medida por cromatografia líquida conforme ABNT NBR 12026/2009, em gramas por quilômetro [g/km];

*d<sub>CH<sub>3</sub>CHO</sub>* é a densidade de massa do acetaldeído, igual a 1832,9 g/m<sup>3</sup>, a 293,15 K e 101,325 kPa;

*Fr<sub>CH<sub>3</sub>CHO</sub>* é o fator de resposta para medição de acetaldeído do FID calibrado com propano, considerado como 0,5.

A equação 02 apresenta o procedimento de cálculo para determinação do NMOG:

$$NMOG = NONMHC \cdot \frac{MIR_{NONMHC_{Comb}}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + ETOH \cdot \frac{MIR_{ETOH}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + HCHO \cdot \frac{MIR_{HCHO}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + CH_3CHO \cdot \frac{MIR_{CH_3CHO}}{MIR_{NMOG_{A22}}} \quad (2)$$