

EDEGAR YOSHIO HIRAI

ESTUDO COMPARATIVO DAS EMISSÕES DE ALDEÍDOS  
ORIGINADOS PELO VEÍCULO À DIESEL COM O USO DE ÓLEO  
DIESEL COMERCIAL, BIODIESEL E SUAS MISTURAS

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: **Térmicas e Fluidos**

Orientador: **Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso**

São Carlos  
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

H668e Hirai, Edegar Yoshio  
Estudo comparativo das emissões de aldeídos originados pelo veículo à Diesel com o uso do óleo diesel comercial, biodiesel e sua misturas / Edegar Yoshio Hirai ; orientador Josmar Davilson Pagliuso. -- São Carlos, 2009.

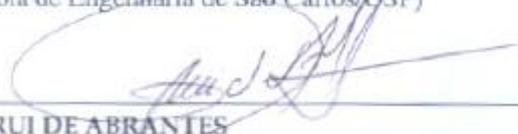
Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluidos -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2009.

1. Poluição atmosférica. 2. Formaldeído. 3. Aldeídos. 4. Acetaldeído. 4. Biodiesel. 5. Diesel. 6. Emissão veicular. 7. Limites de emissão. I. Título.

*FOLHA DE JULGAMENTO*

Candidato: Bacharel EDEGAR YOSHIO HIRAI.

Dissertação defendida e julgada em 29/10/2009 perante a Comissão Julgadora:

 _____ Prof. Dr. <b>JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO (Orientador)</b> (Escola de Engenharia de São Carlos/USP)	<u>Aprovado</u>
 _____ Prof. Dr. <b>ANTONIO MOREIRA DOS SANTOS</b> (Escola de Engenharia de São Carlos/USP)	<u>Aprovado</u>
 _____ Dr. <b>RUI DE ABRANTES</b> (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo/CETESB)	<u>Aprovado</u>

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**  
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC



*Dedico este trabalho à minha esposa Junko pela revisão,  
pelo apoio, paciência e compreensão nos momentos que precisei ao longo  
do período de elaboração deste trabalho.*

*Às minhas filhas Cíntia, Rosana e Juliana, com amor,  
admiração e gratidão pela compreensão e carinho.*



# Agradecimentos

---

Meus sinceros agradecimentos:

Ao meu amigo Dirceu Micheli pela sensibilidade e apoio ao permitir a realizar este trabalho.

Aos meus amigos Antonio Carlos e Ézio pelo incentivo e confiança.

Aos amigos do Laboratório de Emissão Veicular da CETESB, Vanderlei Borsari, Rui de Abrantes, Adilson F. Silva, Edson Elpídio, Eloy Mathias, Vanderlei Ferreira, Sidnei Almeida e Dalma Salles pela inestimável ajuda e apoio durante os experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Emissões Veiculares da Magneti Marelli, Alfredo e Cláudia pela doação dos equipamentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Josmar, pela amizade, apoio, incentivo e paciência dedicada.

Aos teimosos e participantes do Projeto Tira Teima, Antonio Carlos, Deuzuita, Edson, Prof. Josmar, Prof. Moreira, Paula Mirian e Silvia, pela amizade, apoio e consideração durante a obtenção dos dados deste trabalho.

Aos professores e funcionários do laboratório do NET&F.



# Resumo

---

HIRAI, E.Y. (2009). **Estudo comparativo das emissões de aldeídos originados pelo veículo à Diesel com o uso do óleo diesel comercial, biodiesel e suas misturas.** São Carlos – SP, 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Em razão do óleo diesel combustível automotivo, conter 2% de biodiesel e por não existir ainda regulamentação de emissões para os aldeídos dos veículos do ciclo Diesel, o presente trabalho teve como objetivo, avaliar as emissões de aldeídos dessa categoria de veículos, utilizando-se o óleo diesel com 2% de biodiesel (B2) e 100% de biodiesel de soja (B100) como combustível. Procurou-se também, avaliar as emissões de aldeídos de um veículo leve do ciclo Otto com e sem o conversor catalítico, a fim de comparar suas emissões com o veículo do ciclo Diesel, uma vez que o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores estabeleceu limite de emissão de aldeídos totais, (formaldeído + acetaldeído) para os veículos leves novos do ciclo Otto, movidos a gasolina, etanol hidratado e suas misturas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Emissão Veicular da CETESB em dinamômetro de chassi, seguindo um ciclo de condução urbano padronizado. Os aldeídos foram analisados por cromatografia líquida de alto desempenho. Os ensaios foram realizados com o veículo de marca Citroën modelo JUMPER 2.8 L ano/modelo 2006 para o ciclo Diesel e com o veículo de marca VW modelo FOX 1.6 Flex ano/modelo 2005 com e sem o conversor catalítico para o ciclo Otto. Nos ensaios realizados com o veículo JUMPER, além de medir as emissões de formaldeído e acetaldeído, mediu-se também as emissões de acroleína, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído. Observou-se na emissão, a presença de outras carbonilas e cetonas, tais como: crotonaldeído, metacroleína, 2-butanona, valeraldeído e p-tolualdeído, porém, essas carbonilas não foram quantificadas nesse estudo, em razão de não dispormos de padrões individuais certificados. Os ensaios demonstraram que com o uso do B2, as emissões de formaldeído variaram de 7,6 e 14,9 mg.km<sup>-1</sup>; o acetaldeído de 4,5 e 8,9

mg.km<sup>-1</sup>; a acroleína de 2,7 e 5,8 mg.km<sup>-1</sup>; o propionaldeído de 0,4 e 0,6 mg.km<sup>-1</sup>; o butiraldeído 0,4 e 0,7 mg.km<sup>-1</sup> e o benzaldeído de 0,2 e 0,3 mg.km<sup>-1</sup>, enquanto que com o uso do B100 as emissões de formaldeído variaram de 18,8 e 21,1 mg.km<sup>-1</sup>; o acetaldeído de 7,5 e 8,3 mg.km<sup>-1</sup>; a acroleína de 5,2 e 6,2 mg.km<sup>-1</sup>; o propionaldeído de 0,5 e 0,6 mg.km<sup>-1</sup>; o butiraldeído de 0,4 mg.km<sup>-1</sup> e o benzaldeído de 0,4 mg.km<sup>-1</sup>. Verificou-se que com o uso do B2, a emissão média foi de 48% para o formaldeído e 29% para o acetaldeído e representava 77% dos aldeídos totais (17,9 mg.km<sup>-1</sup>). Com o uso do B100, a emissão média foi de 57% para o formaldeído e 23% para o acetaldeído e representava 80% dos aldeídos totais (27,9 mg.km<sup>-1</sup>). Pode-se, observar nesse trabalho que a emissão média encontrada de 17,9 e 27,9 mg.km<sup>-1</sup> de aldeídos totais (formaldeído e acetaldeído) do veículo Diesel em relação à emissão do veículo Otto, não é desprezível, uma vez que o limite de emissão de aldeídos totais para os veículos leves fabricados a partir de 1997 era de 30,0 mg.km<sup>-1</sup> e passou a 20,0 mg.km<sup>-1</sup> para os veículos fabricados a partir de 2009, portanto, conclui-se que a realização de mais ensaios, inclusive em dinamômetro de motores e com outras categorias de veículos, contribuirá para detalhar o perfil das emissões de aldeídos da frota dos veículos a Diesel e biodiesel, além de determinar fatores de deterioração destes veículos, bem como ajudar no inventário de emissões destes poluentes.

*Palavras-Chave:* Aldeídos, formaldeído, acetaldeído, biodiesel, diesel, emissão veicular, limites de emissão.

# Abstract

---

HIRAI, E.Y. (2009). **Comparative study of aldehyde emissions generated by Diesel vehicles using of commercial diesel fuel, biodiesel and their mixtures**. São Carlos - SP, 127 f. Dissertation (MSc in Mechanical Engineering) School of Engineering of São Carlos, Universidade de São Paulo..

Since of the automotive diesel fuel contains 2% biodiesel and there exists no regulation of emissions of aldehydes of Diesel cycle vehicles, this paper aims to evaluate the emissions of aldehydes of such a category of vehicles, using diesel oil with 2% biodiesel (B2) and 100% soybean biodiesel (B100) as fuel. It also aims to evaluate the emissions of aldehydes from a light Otto cycle vehicle with and without the catalytic converter in order to compare their emissions with the Diesel cycle vehicle, as the Control Program for Air Pollution by Motor Vehicles has set a limit of emissions of total aldehydes (formaldehyde + acetaldehyde) for new light Otto cycle vehicles, powered by gasoline, hydrated ethanol and its mixtures thereof. The tests were conducted in the Vehicle Emission Laboratory of Environmental Sanitation Agency (CETESB) on a chassis dynamometer, following a standard urban driving cycle. The aldehydes were analyzed by high performance liquid chromatography. The tests were conducted in a Citroën JUMPER 2.8 L vehicle model year/model 2006 for the Diesel cycle, a VW FOX 1.6 Flex vehicle model year/model 2005 with and without the catalytic converter for the Otto cycle. In the tests with the Jumper vehicle, the emissions of both formaldehyde and acetaldehyde, and acrolein, propionaldehyde, butyraldehyde and benzaldehyde were measured. It was possible to observe, the presence of carbonyl and other ketones, such as crotonaldehyde, methacrolein, 2-butanone, valeraldehyde and p-tolualdehyde. However these carbonyls were not quantified in this study, as there are no certified individual standards. The tests showed that by using B2, the emissions of formaldehyde ranged from 7.6 to 14.9 mg.km<sup>-1</sup>, acetaldehyde from 4.5 to 8.9 mg.km<sup>-1</sup>, acrolein from 2.7 to 5.8 mg.km<sup>-1</sup>,

propionaldehyde from 0.4 to 0.6 mg.km<sup>-1</sup>, butyraldehyde from 0.4 to 0.7 mg.km<sup>-1</sup>, and benzaldehyde from 0.2 to 0.3 mg.km<sup>-1</sup>, while using B100 emissions of formaldehyde ranged from 18.8 to 21.1 mg.km<sup>-1</sup>, acetaldehyde from 7.5 to 8.3 mg.km<sup>-1</sup>, acrolein from 5.2 to 6.2 mg.km<sup>-1</sup>, propionaldehyde from 0.5 to 0.6 mg.km<sup>-1</sup>, butyraldehyde of 0.4 mg.km<sup>-1</sup>, and benzaldehyde of 0.4 mg.km<sup>-1</sup>. It was found that by using B2, the average emissions were 48% for formaldehyde and 29% for acetaldehyde, representing 77% of total aldehydes (17.9 mg.km<sup>-1</sup>). Using B100, the average emissions were 57% for formaldehyde and 23% for acetaldehyde, representing 80% of total aldehydes (27.9 mg.km<sup>-1</sup>). It was possible to observe in this study that the average emissions of 17.9 and 27.9 mg/km of total aldehydes (formaldehyde and acetaldehyde) of Diesel vehicle emissions in the Otto vehicle, are significant, since the emission limit of total aldehydes for light vehicles manufactured from 1997 was 30.0 mg.km<sup>-1</sup> and passed to 20.0 mg.km<sup>-1</sup> for vehicles manufactured from 2009. Therefore, it is possible to conclude that performing more tests, including engine dynamometer and other types of vehicles, will detail the profile of the aldehyde emissions from the fleet of vehicles powered by diesel and biodiesel, as well as determine factors for the deterioration of these vehicles and assist in the inventory of emissions of these pollutants.

*Keywords:* Aldehydes, formaldehyde, acetaldehyde, biodiesel, diesel, vehicle emission, emission limits.

# Lista de Figuras

---

Figura 1: Emissões relativas de poluentes por tipo de fonte – 2008. ....	43
Figura 2: Evolução dos fatores médios de emissão de CO dos veículos do ciclo Otto da RMSP. ....	45
Figura 3: Evolução dos fatores médios de emissão de HC e NO <sub>x</sub> dos veículos do ciclo Otto da RMSP. ....	46
Figura 4: Evolução da frota de veículos automotores leves na RMSP. ....	47
Figura 5: Composição da exaustão de um motor diesel de chassis leve. ....	48
Figura 6: Fatores médios de emissão de aldeídos de motor e veículos a Diesel ..... 51	51
Figura 7: Alteração nas emissões de aldeídos utilizando 20% de biodiesel ..... 52	52
Figura 8: Área para preparação de veículo (drenagem) ..... 63	63
Figura 9: Área para preparação de veículo (abastecimento) ..... 63	63
Figura 10: Área para armazenamento e preparação de combustível ..... 64	64
Figura 11: Área de ensaio ..... 64	64
Figura 12: Foto do auxiliar de motorista ..... 65	65

Figura 13: <b>Detalhe - Tela do monitor Auxiliar de motorista</b> .....	65
Figura 14: <b>Foto do sistema de coleta de aldeídos e álcool e Amostrador de Volume Constante - AVC</b> .....	66
Figura 15: <b>Foto do Amostrador de Volume Constante - AVC - detalhe</b> .....	66
Figura 16: <b>Foto do conjunto de balões de coleta para o gás de escapamento diluído e o ar ambiente</b> .....	67
Figura 17: <b>Foto da sala dos analisadores de gases</b> .....	67
Figura 18: <b>Foto da sala de armazenamento de gases</b> .....	68
Figura 19: <b>Ciclo de condução urbano – FTP 75</b> .....	71
Figura 20: <b>Esquema geral do sistema de amostragem e análise dos poluentes no laboratório.</b> .....	73
Figura 21: <b>Foto do ensaio realizado no veículo FOX sem o conversor catalítico</b> .....	74
Figura 22: <b>Foto do ensaio realizado no veículo FOX com o conversor catalítico</b> .....	75
Figura 23: <b>Esquema de amostragem utilizado para o veículo JUMPER.</b> .....	76
Figura 24: <b>Foto do ensaio realizado no veículo JUMPER após a instalação do misturador e duto homegeneizador.</b> .....	77
Figura 25: <b>Foto do ensaio realizado no veículo JUMPER</b> .....	78
Figura 26: <b>Detalhe do ponto de coleta de aldeídos do gás de escapamento diluído e do ar ambiente</b> .....	79
Figura 27: <b>Foto em detalhe do pré filtro instalado antes do ponto de coleta dos aldeídos</b>	

.....	80
Figura 28: <b>Foto do filtro retirado após a realização da coleta de aldeídos</b> .....	80
Figura 29: <b>Esquema simplificado da coleta de aldeídos para o veículo FOX</b> .....	81
Figura 30: <b>Esquema simplificado na coleta de aldeídos para o veículo JUMPER</b> .....	82
Figura 31: <b>Foto do sistema de coleta de aldeídos e álcool</b> .....	82
Figura 32: <b>Foto dos frascos lavador de gás contendo a solução de absorção (DNPH/ACN)</b> .....	83
Figura 33: <b>Foto dos balões de 100 ml identificados e avolumados com acetonitrila</b> .....	83
Figura 34: <b>Foto do cromatógrafo líquido de alto desempenho – CLAD e do integrador utilizados nos ensaios</b> . .....	84
Figura 35: <b>Foto dos antigos analisadores de gases utilizados nos ensaios do veículo FOX (ciclo Otto)</b> .....	85
Figura 36: <b>Foto dos novos analisadores de gases utilizados nos ensaios do veículo FOX (ciclo Otto)</b> .....	86
Figura 37: <b>Foto do analisador de gases utilizado nos ensaios do veículo JUMPER (ciclo Diesel)</b> .....	87
Figura 38 <b>Foto do analisador de gases por infravermelho utilizado nos ensaios do veículo JUMPER</b> .....	87
Figura 39: <b>Resultados das emissões individuais de aldeídos do veículo JUMPER em %</b> . .....	94
Figura 40: <b>Resultados das emissões individuais de aldeídos do veículo JUMPER em</b>	

<b>mg.km<sup>-1</sup></b> .....	95
<b>Figura 41: Resultados da soma das emissões de formaldeído, acetaldeído e acroleína no veículo JUMPER.</b> .....	95
<b>Figura 42: Resultados das emissões de aldeído total no veículo JUMPER.</b> .....	96
<b>Figura 43: Resultados das emissões médias dos dois ensaios de aldeído total no veículo JUMPER.</b> .....	97
<b>Figura 44: Resultado comparativo das emissões de formaldeído e acetaldeído entre o veículo FOX, o veículo JUMPER e fator médio de emissão do veículo de mesmo ano de fabricação (2005).</b> .....	98
<b>Figura 45 – Resultados das emissões de formaldeído e acetaldeído no veículo FOX testados com AEHC e gasolina padrão.</b> .....	100

# Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 1: Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2008 .....</b>	<b>41</b>
<b>Tabela 2: Contribuições relativas das fontes de poluição do ar na RMSP em 2008 .....</b>	<b>42</b>
<b>Tabela 3: Fatores médios de emissão dos veículos em uso na RMSP em 2008. ....</b>	<b>44</b>
<b>Tabela 4 - Fatores médios de emissão de veículos leves novos de cada ano-modelo pelo volume da produção .....</b>	<b>56</b>
<b>Tabela 5 - Limites máximos de emissão para veículos leves novos <sup>(1)</sup>. ....</b>	<b>58</b>
<b>Tabela 6 - Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais novos <sup>(1)</sup>. ....</b>	<b>59</b>
<b>Tabela 7 - 1ª Etapa - Ensaio do veículo FOX “sem o conversor catalítico” .....</b>	<b>74</b>
<b>Tabela 8 - 2ª - Etapa - Ensaio do veículo FOX “com o conversor catalítico”.....</b>	<b>75</b>
<b>Tabela 9 - 3ª Etapa - Ensaio do veículo JUMPER .....</b>	<b>77</b>
<b>Tabela 10 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX sem o conversor catalítico, realizado com o álcool etílico hidratado combustível – AEHC.....</b>	<b>90</b>
<b>Tabela 11 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX sem o conversor catalítico, realizados com a gasolina padrão. ....</b>	<b>90</b>

<b>Tabela 12 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX com o conversor catalítico, realizado com o álcool etílico hidratado combustível – AEHC.....</b>	<b>91</b>
<b>Tabela 13 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX com o conversor catalítico, realizado com a gasolina padrão.....</b>	<b>91</b>
<b>Tabela 14 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo JUMPER,.....</b>	<b>92</b>
<b>Tabela 15 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo JUMPER, realizado com biodiesel de soja (B100).....</b>	<b>92</b>
<b>Tabela 16 – Resultados das carbonilas medidas em mg.km<sup>-1</sup> nos ensaios realizados no veículo JUMPER, com B2. ....</b>	<b>93</b>
<b>Tabela 17 - Resultados das carbonilas medidas em mg. km<sup>-1</sup> nos ensaios realizados no veículo JUMPER, com B100. ....</b>	<b>93</b>
<b>Tabela 18 - Leitura realizada nos sacos de coleta do veículo Jumper.....</b>	<b>98</b>

# Lista de Abreviaturas

---

**AEHC** Álcool Etílico Hidratado Combustível

**ALDEÍDOS TOTAIS** Resultado da soma das massas de formaldeído e acetaldeído, expressas em grama por quilômetro.

**ANP** Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**AVC** Amostrador de Volume Constante

**B2** Óleo Diesel com 2% de Biodiesel

**B100** 100% Biodiesel

**CETESB** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CLAD** Cromatógrafo Líquido Alto Desempenho

**CG** Cromatógrafo a Gás

**CH<sub>4</sub>** Metano

**CO** Monóxido de Carbono

**CO<sub>2</sub>** Dióxido de Carbono

**CONAMA** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**COV** Compostos Orgânicos Voláteis

**DNPH** - 2,4 dinitrofenilhidrazina

**FTP-75** de sua sigla em inglês Federal Test Procedure, trata-se de um ciclo de condução urbano padronizado, desenvolvido nos Estados Unidos.

**HC** Hidrocarbonetos

**EPA** de sua sigla em inglês Environmental Protection Agency, cujo significado é Agência de Proteção Ambiental

**N<sub>2</sub>** Nitrogênio

**O<sub>2</sub>** Oxigênio

**GASOLINA PADRÃO** Denominação técnica de gasolina pura, sem a adição de álcool.

**GASOOL** Denominação genérica da mistura de 22% a 25% de etanol anidro em gasolina, também denominada Gasolina Comum ou Gasolina C

**MP** Material Particulado

**NO<sub>x</sub>** Óxido de Nitrogênio

**PRODESP** Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo

**PROCONVE** Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

**RMSP** Região Metropolitana de São Paulo

**SO<sub>x</sub>** Oxido de Enxofre

**GNV** Gás natural veicular

# Lista de Apêndices

---

Apêndice 1: Seqüência de Cálculos Preliminares .....	115
--	-----



# Lista de Anexos

---

Anexo 1 - TABELAS .....	121
Anexo 2 – Estrutura química dos aldeídos e cetonas .....	127



# Sumário

---

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
<b>1.1. Introdução .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2. Objetivo .....</b>	<b>30</b>
1.2.1. Objetivo Geral .....	30
1.2.2. Objetivo Específico .....	31
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>33</b>
<b>2.1. Poluição Atmosférica.....</b>	<b>33</b>
2.1.1. Definição .....	33
2.1.2. Tipos de poluente e efeitos na saúde .....	34
2.1.3. Meio ambiente .....	37
2.1.4. Fontes de poluição do ar no estado de São Paulo.....	39
2.1.5. Caracterização da fonte de poluição.....	39
2.1.6. A emissão de poluentes atmosféricos na combustão diesel .....	47
2.1.7. Emissão de aldeídos dos veículos diesel .....	48
2.1.8. Proconve .....	52
2.1.9. Limite de emissão de aldeídos.....	58
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1. Materiais.....</b>	<b>61</b>
3.1.1. Instalações .....	61
3.1.2. Reagentes, padrões e vidrarias.....	68
3.1.3. Gases.....	69
3.1.4. Veículos .....	69
3.1.5. Combustíveis .....	70
<b>3.2. Métodos .....</b>	<b>70</b>
3.2.1. Normas ABNT.....	71
<b>3.3. Ensaio.....</b>	<b>72</b>
3.3.1. Preparação dos ensaios .....	72
3.3.2. Execução dos ensaios .....	72

3.3.3. Preparo da solução .....	78
3.3.4. Preparo do frasco lavador .....	79
3.3.5. Amostragem de aldeídos .....	79
3.3.6. Análise de aldeídos .....	84
3.3.7. Análise dos gases .....	85
<b>3.4. Calibração da instrumentação .....</b>	<b>88</b>
3.4.1. Cromatógrafo líquido de alto desempenho (CLAD).....	88
3.4.2. Analisadores de gases .....	88
<b>3.5. Cálculos dos Resultados .....</b>	<b>88</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1. Resultados e Discussão.....</b>	<b>89</b>
4.1.1. Resultados .....	89
4.1.2. Discussão .....	94
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>101</b>
<b>5.1. Conclusões.....</b>	<b>101</b>
<b>5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>113</b>
<b>6. ANEXOS .....</b>	<b>121</b>

# Introdução e Objetivos

---

## 1.1. INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental ligada à poluição atmosférica, às mudanças climáticas e à necessidade crescente de uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, tem impulsionado diversos estudos em combustíveis alternativos. O biodiesel, considerado uma alternativa ao diesel derivado do petróleo, tem sido amplamente difundido, por possuir propriedades similares àsquelas do diesel derivado de petróleo, mas com as vantagens de ser renovável, biodegradável, possuir ciclo de carbono fechado, baixa volatilidade, maior número de cetano, alta lubrificidade e menores níveis de emissões de CO, SO<sub>2</sub> e material particulado.

O governo federal, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, autorizou em dezembro de 2004 a adição de 2% de biodiesel ao diesel combustível, onde a partir de janeiro de 2008 essa adição tornou-se obrigatória, conforme descrito na Resolução ANP nº 02 de 29 de janeiro de 2008.

Como decorrência de sua obrigatoriedade e crescente utilização, a preocupação com seus impactos sociais e ambientais – como emissões de poluentes atmosféricos – têm despontado como um assunto de importância fundamental.

Considerando que toda medida para controlar a incidência de ozônio na troposfera deve ser analisada, restringir a emissão de aldeídos na atmosfera é importante, pois os aldeídos apresentam riscos para a saúde humana, contribuem para o aumento das taxas de morbidade e mortalidade da biota, além de participarem significativamente nas reações fotoquímicas de formação de ozônio na baixa troposfera e, tendo em vista a tendência de crescimento da frota de veículos a diesel e a perspectiva de melhora na qualidade dos combustíveis nos próximos anos, o presente trabalho que faz parte de um projeto denominado “Tira-Teima”, teve a finalidade de avaliar as emissões de aldeídos de um veículo equipado com motor de ignição por compressão (ciclo Diesel), abastecido com o diesel metropolitano contendo 2% de biodiesel (B2) e com 100% de biodiesel de soja (B100), uma vez que essa categoria não possui limite de emissão estabelecido para os aldeídos. Nesse trabalho procurou-se também, avaliar as emissões de aldeídos de um veículo equipado com motor de ignição por centelha (ciclo Otto) com e sem o conversor catalítico, com intuito de comparar essas emissões com as do veículo diesel, uma vez que as Resoluções CONAMA N° 03, de 15.06.1989 no artigo 1° e CONAMA N° 015, de 13.12.1995, estabeleceram somente limites de emissão de aldeídos totais (formaldeído + acetaldeído) respectivamente em veículos leves de passageiros e comerciais novos do ciclo Otto, movidos a gasool<sup>†</sup>, etanol e suas misturas, ficando o controle de suas emissões por meio do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE).

O projeto “Tira-Teima” tinha finalidade de conhecer e avaliar a realidade das emissões veiculares do ciclo Otto e do ciclo Diesel, operando com combustíveis fósseis (gasolina e diesel) e renováveis (álcool e biodiesel), onde foram realizadas as seguintes pesquisas:

---

<sup>†</sup> Gasool: é a denominação genérica para misturas de gasolina pura contendo de 20% a 25% de álcool etílico anidro combustível.

- Ácidos carboxílicos – HCOOH;
- Frota de veículos;
- Mutagenicidade;
- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs;
- Metais;
- Compostos orgânicos voláteis – COVs.
- Aldeídos – RCOH.

O projeto era composto dos seguintes pesquisadores: Antonio Carlos Sedl Oliveira, Deuzuita dos Santos Oliveira, Edson Elpídio Neto e Mirian Cilene Spasiani Rinaldi, sob a coordenação do Prof. Dr. Josmar Plaghiuso, gerando os seguintes trabalhos:

NETO, EDSON E. Caracterização preliminar das emissões de aldeídos e ácidos carboxílicos em motores de combustão interna. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, A.C.S. Estudo da emissão da frota de veículos diesel e ciclo Otto, sem os conversores catalíticos nos municípios de Sorocaba e Votorantim. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, DEUZUITA S. Avaliação e comparação do potencial de risco mutagênico dos

poluentes presentes na exaustão dos combustíveis renováveis (álcool e biodiesel) e não-renováveis (gasolina e diesel) através do bioensaio Trad-SH. (avaliação da mutagenicidade dos poluentes provenientes dos combustíveis através de bioindicador vegetal). Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

RINALDI, MIRIAN C. S. Avaliação, sob condições de campo (na região de Cubatão), a eficiência de amostragem passiva dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) mais tóxicos pela superfície foliar de três espécies vegetais: *Lolium multiflorum* ssp *italicum* cv. Lema; *Tibouchina pulchra* (manacá da serra) e de *Psidium guajava* cv. Paluma (goiabeira), comparando-a com a amostragem de material particulado em filtros de fibra de vidro. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

## **1.2. OBJETIVO**

Considerando que o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA por meio das Resoluções CONAMA Nº 03, de 15.06.1989 no artigo 1º e CONAMA Nº 015, de 13.12.1995, estabeleceu limites de emissão de aldeídos totais (formaldeído + acetaldeído) respectivamente em veículos leves de passageiros e comerciais do ciclo Otto apenas, portanto, não estabelecendo limites de emissão destes poluentes para veículos do ciclo Diesel, cuja categoria vem crescendo anualmente e, em razão da obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel no diesel comercial (B2) desde 2008, foram fixados os seguintes objetivos:

### **1.2.1. OBJETIVO GERAL**

Avaliar as emissões de aldeídos em duas categorias de veículos. Um veículo leve comercial

---

em uso equipado com motor de ignição por compressão (ciclo Diesel), abastecido com diesel metropolitano contendo 2% de biodiesel (B2) e abastecido com 100 % de biodiesel de soja (B100) e um veículo leve de passageiro em uso equipado com motor de ignição por centelha (ciclo Otto) com e sem conversor catalítico, abastecido com etanol hidratado e com gasolina padrão.

### **1.2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO**

Quantificar os principais aldeídos emitidos por um veículo em uso sem prévia regulagem, abastecido com o combustível comercial, de modo a conhecer a quantidade real desses poluentes.

Comparar as emissões de aldeídos oriundas do veículo do ciclo diesel com a emissão do veículo do ciclo Otto e com os limites estabelecidos na legislação nacional.



# Revisão Bibliográfica

---

## 2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

### 2.1.1. DEFINIÇÃO

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 3 de 28/06/1990, poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Com relação a sua origem, os poluentes podem ser classificados como:

- Primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
- Secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais na atmosfera.

Quando se determina a concentração de um poluente na atmosfera, mede-se o grau de exposição dos receptores (seres humanos, outros animais, plantas, materiais) como resultado

final do processo de lançamento desse poluente na atmosfera a partir de suas fontes de emissão e suas interações na atmosfera, do ponto de vista físico (diluição) e químico (reações químicas). O sistema pode ser visualizado da seguinte forma:

FONTES DE POLUIÇÃO → PROCESSOS ATMOSFÉRICOS → RECEPTORES  
(POLUENTES) (DILUIÇÃO E/OU REAÇÕES QUÍMICAS)

(Cetesb 2008)

### 2.1.2. TIPOS DE POLUENTE E EFEITOS NA SAÚDE

- **Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)** - Composto formado pela reação do oxigênio com o enxofre contido nos combustíveis industriais (óleos combustíveis) ou automotivos (óleo diesel e gasolina), em concentrações baixas, provoca espasmos dos músculos lisos dos bronquíolos pulmonares, já em concentrações maiores, causam aumento da secreção na mucosa das vias respiratória superiores, provocando inflamação intensa nessa região (Cetesb, 2008).
- **Hidrocarbonetos (HC)** - Compostos formados pela reação incompleta do oxigênio com os combustíveis industriais (óleos combustíveis) ou automotivos (óleo diesel e gasolina) ou vapores de combustíveis não queimados, a exposição a altas concentrações provoca intoxicação crônica do organismo, afetando fígado e rins, já a exposição a baixas concentrações acarreta incômodos como dor de cabeça, enjôo e vômitos; os hidrocarbonetos aromáticos (BTX) podem causar câncer e alterações genéticas (Cetesb, 2008).
- **Monóxido de carbono (CO)** - Formado pela combustão incompleta dos combustíveis, em altas concentrações, provocam a redução na acuidade visual, na capacidade de trabalho, bem como no aprendizado, podendo levar até a morte por asfixia química, já em baixas concentrações, causa afecções de caráter

crônico nos sistemas nervoso central, cardiovascular e pulmonar, sendo particularmente nocivo às pessoas anêmicas e com deficiências respiratórias e/ou circulatórias (Cetesb, 2008).

- **Ozônio (O<sub>3</sub>)** – O ozônio não é um poluente emitido diretamente pelas fontes, mas formado na baixa atmosfera pela reação entre os compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) em presença de luz solar. Embora benéfico na estratosfera, onde forma uma camada protetora contra efeitos danosos da radiação ultravioleta, tem efeitos tóxicos nas camadas mais baixas da atmosfera, por atingir diretamente os seres vivos (Cetesb, 2008).
- **Óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>)** - Lançados na atmosfera através de processos de combustão (veicular e industrial). A formação do ozônio na troposfera inicia-se pela fotólise do NO<sub>2</sub>, o produto desta reação, NO, reage rapidamente com O<sub>3</sub> para regenerar o NO<sub>2</sub>. Causa irritação nos olhos, nariz e garganta, aumentando a incidência de tosse e asma (Cetesb, 2008).
- **Formaldeído (HCHO)** – Lançados na atmosfera através de processos de combustão veicular, principalmente aqueles sem a presença de catalisadores. Na indústria química o formaldeído é utilizado como intermediário nos processos de fabricação de vários plásticos, colas, lubrificantes, explosivos e fertilizantes. Foi observado em voluntários que, em concentrações a partir de 0,06 µg/m<sup>3</sup> (0,05 ppb) de formaldeído, causam ardor nos olhos e irritação no trato respiratório, e a partir de 0,12 µg/m<sup>3</sup> causam tosse, dispnéia, vômitos, dores de cabeça e irritabilidade, estas sensações variam de acordo com a sensibilidade de cada indivíduo e, em pessoas mais sensíveis causam asma e alergia dérmica, sendo reconhecido seu potencial de dano aos tecidos a partir de 0,5 µg/m<sup>3</sup>. Os sintomas

principais são fraqueza, dor de cabeça, dor abdominal, sensação de ardor nos olhos e garganta, sede, depressão no sistema nervoso central, diarreia, irritação, necrose das mucosas, vômitos, náusea, palidez e dermatites (citado por Abrantes et al., 2002).

- **Acetaldeído (RCHO onde R - CH<sub>3</sub>)** – Lançados na atmosfera através de processos de combustão veicular. É encontrado em alimentos, bebidas, fumaça de cigarro, resíduos industriais, degradação de hidrocarbonetos, esgotos, bem como nos gases de foguete e na incineração de gás, óleo combustível e carvão. Em estudos realizados com voluntários, o acetaldeído produziu irritação nos olhos e vias aéreas superiores e sensação de desconforto decorrente da exposição por breves períodos a concentrações a partir de 90 mg/m<sup>3</sup> e 240 mg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Exposição aguda causa também edema pulmonar, dor de cabeça, dor de garganta, dermatite, conjuntivite (citado por Abrantes et al., 2002).
- **Acroleína (RCHO onde R - CHCH<sub>2</sub>)** – É um derivado tóxico da decomposição do glicerol e de óleos comestíveis por processos químicos ou bacteriológicos. É produzida na queima de tabaco, de óleos de cozinha e de carros e é empregada como algicida, bactericida, moluscicida e no controle de crescimento de plantas, além de poder ser utilizada em guerra química. Seu uso no controle de pragas leva à contaminação de águas e solos, causando danos ambientais severos. Sua inalação promove irritação do trato respiratório, náuseas, vômito, úlceras gástricas e pode até levar à morte (Cetesb 2009; Wikipédia).

As fórmulas estruturais do formaldeído, acetaldeído e acroleína estão demonstradas no anexo

### **2.1.3. MEIO AMBIENTE**

O assunto das mudanças climáticas trouxe de volta a discussão sobre o impacto antropogênico na atmosfera como um dos grandes desafios a ser enfrentado pela sociedade. O crescimento populacional, em todos os aspectos, é responsável pelos maiores impactos negativos causados ao meio ambiente, que só não é maior, no caso da qualidade do ar, devido ao avanço tecnológico no controle das emissões atmosféricas seja ele de fonte industrial ou fonte veicular. Por esta razão, a energia limpa tem sido tema constante de debates na comunidade científica, contudo não há uma proposta de solução de curto prazo para esta complexa equação (Cetesb, 2007).

O crescimento populacional, na maioria dos países, ainda tem acontecido de maneira significativa, que associado às mudanças econômicas e sociais, tem trazido problemas ambientais, tais como contaminação do solo, das águas (superficiais e subterrâneas) e da atmosfera por substâncias que comprometem o bem estar da população e causam desequilíbrio na biota.

O lançamento excessivo dos poluentes na atmosfera tem contribuído de maneira relevante para o agravamento dos problemas globais, como o efeito estufa e o buraco na camada de ozônio, e com isso causando variações climáticas, que poderão trazer

conseqüências imprevisíveis para a sobrevivência das gerações futuras (Mage, 1992).

As concentrações de determinados poluentes na atmosfera, tais como compostos orgânicos voláteis, ácidos, fenóis, entre outros, têm crescido de maneira preocupante, segundo Kawamura (2000), Kirton (1991) e trazendo a necessidade de realização de estudos mais aprofundados, a fim de se conhecer a quantidade de poluentes lançados na atmosfera e seus impactos, principalmente nos grandes centros urbanos e quando for pertinente, estabelecer limites de emissão de cada fonte poluidora, buscando garantir o bem estar público.

Segundo WHO (1989), diversas são as origens dos poluentes atmosféricos, alguns são oriundos de fontes naturais tais como atividades vulcânicas, decomposição de material orgânico, queimadas e etc.

No entanto, o impacto ambiental causado por estes poluentes não depende somente de sua quantidade lançada na atmosfera, mas também de variáveis tais como topografia, quantidade de radiação solar e condições climáticas, que podem ser favoráveis ou não para a dispersão dos poluentes, tais como a velocidade do vento, a pluviosidade, e a ocorrência de inversões térmicas, entre outras (Cetesb, 2001).

Dentre os principais problemas, destacam-se o crescimento acentuado da frota de veículos que além de ocasionar congestionamentos, tem feito com que milhares de toneladas de poluentes sejam lançados na atmosfera diariamente em todo o globo, criando condições para a ocorrência de episódios críticos de poluição do ar, principalmente nos grandes centros urbanos, afetando a qualidade de vida e, de acordo com Saldiva (2001), comprometendo a saúde da população, causando doenças agudas e crônicas, aumentando assim as taxas de morbidade e mortalidade, principalmente entre as crianças e os idosos.

#### **2.1.4. FONTES DE POLUIÇÃO DO AR NO ESTADO DE SÃO PAULO**

O Estado de São Paulo, localizado na região sudeste do Brasil, com uma área aproximada de 249.000 km<sup>2</sup>, que corresponde a 2,9% território nacional, é a unidade da federação de maior ocupação territorial, maior contingente populacional (em torno de 41 milhões de habitantes) e maior desenvolvimento econômico (agrícola, industrial e serviços), enfrenta uma situação particularmente preocupante, por deter cerca de 40% da frota automotiva registrada no país. Segundo dados da Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo (PRODESP, dez/2008), a frota motorizada no Estado São Paulo era de aproximadamente 18,3 milhões de veículos, dos quais 1,1 milhão são movidos a diesel, 3,5 milhões são motocicletas e 13,7 milhões são veículos do ciclo Otto – gasolina, álcool e gás. Como consequência, apresenta grande alteração na qualidade do ar, destacando-s as regiões Metropolitinas de São Paulo e Campinas e o município de Cubatão.(Cetesb 2008)

#### **2.1.5. CARACTERIZAÇÃO DA FONTE DE POLUIÇÃO**

A deterioração da qualidade do ar na RMSP é decorrente das emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e da frota registrada de aproximadamente 9,2 milhões de veículos (PRODESP, dez/2008). Esta é composta por 7,4 milhões de veículos

do ciclo Otto, 490 mil veículos a diesel e 1,2 milhão de motos, que representam cerca de 1/5 do total nacional. De acordo com as estimativas de 2008, essas fontes de poluição são responsáveis pela emissão para a atmosfera dos seguintes poluentes: 1,56 milhões de t/ano de monóxido de carbono, 387 mil t/ano de hidrocarbonetos, 367 mil t/ano de óxidos de nitrogênio, 62,3 mil t/ano de material particulado total e 25,5 mil t/ano de óxidos de enxofre. Desses totais, os veículos são responsáveis por 98% das emissões de CO, 97% de HC, 96% de NOx, 40% de MP e 33% de SOx (Cetesb 2008).

Segundo o relatório da CETESB, 2008 o Brasil como todo país em desenvolvimento, apresenta um crescimento explosivo de suas regiões metropolitanas. Saliente-se que o Brasil é o único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível. Na frota atual da RMSP, os veículos movidos a etanol hidratado representam 10,6% e os movidos a gasolina (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina) representam 56,9%. O álcool etílico, considerando o anidro e o hidratado, corresponde a 63,1% do combustível consumido, segundo dados de consumo. Os veículos do tipo “flex-fuel” (bi-combustível), lançados recentemente no mercado, correspondem a 14%, as motocicletas representam 13,1% e os veículos movidos a diesel representam 5,4% da frota. Deve-se também destacar que a frota da RMSP é bastante antiga, sendo que 54,9% desta é anterior a 1998.

A estimativa de emissão por tipo de fonte, que é um resumo do inventário de fontes para a RMSP, é mostrada na tabela 1. Este inventário de emissão para a RMSP é baseado nas informações disponíveis no ano-referência de 2008. Alguns dos fatores de emissão foram extraídos do Compilation of Emission Factors da EPA - Environmental Protection Agency

(Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), enquanto os demais foram obtidos de ensaios de emissão das próprias fontes.

Os fatores de emissão dos veículos a diesel foram atualizados considerando-se a ação benéfica do PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores ao longo de suas fases de controle, e que 41,8% da frota da RMSP atende à fase 1; 6,8% atende à fase 2; 12,1% atende à fase 3; 27,7% atende à fase 4 e 11,6% já atende aos limites da fase P5.

Também os fatores de emissão das motocicletas foram atualizados considerando-se a ação benéfica do PROMOT – Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares, sendo que para a frota da RMSP, 49,8% são veículos sem controle de emissão, 16,2% atendem à fase 1 do programa e 34% atendem à fase 2 do mesmo.

**Tabela 1:** Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2008

FONTES DE EMISSÃO		POLUENTE (1000 t/ano)					
		CO	HC	NOX	SOX	MP <sup>4</sup>	
MÓVEIS	TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	GASOLINA C <sup>1</sup>	650,2	66,8	43,0	3,8	4,6
		ÁLCOOL + FLEX	200,2	22,5	14,0		
		DIESEL <sup>2</sup>	398,8	61,4	291,2	4,1	14,3
		TAXI	1,9	1,0	2,1		
		MOTOCICLETA E SIMILARES	267,4	36,1	3,1	0,5	1,2
	EMISSÃO DO CÁRTER E EVAPORATIVA	GASOLINA C <sup>1</sup>		118,7			
		ÁLCOOL		18,7			
		MOTOCICLETA E SIMILARES		33,5			
	PNEUS <sup>3</sup>	TODOS OS TIPOS					10,6
	OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL	GASOLINA C <sup>1</sup>		13,5			
ÁLCOOL			2,7				
FIXA	OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL (Número de indústrias inventariadas)	38,6 <sup>5</sup> (750)	12,0 <sup>5</sup> (800)	14,0 <sup>5</sup> (740)	17,1 <sup>6</sup> (245) <sup>7</sup>	31,6 <sup>6</sup> (308) <sup>7</sup>	

RESSUSPENSÃO DE PARTÍCULAS					25,00
TOTAL					62,30
		1557,10	386,50	367,40	25,50

1 - Gasolina C: gasolina contendo 22% de álcool anidro e 350 ppm de enxofre (massa).

2 - Diesel com 350 ppm de enxofre (massa).

3 - Emissão composta para o ar (partículas) e para o solo (impregnação).

4 - MP refere-se ao total de material particulado, sendo que as partículas inaláveis são uma fração deste total.

5 - Ano de consolidação do inventário: 1990.

6 - Ano de consolidação do inventário: 1998.

7 - Estas indústrias representam mais de 90% das emissões totais.

**Nota 1:** Devido ao refinamento na metodologia de cálculo, não é válida a comparação dos valores aqui apresentados com as estimativas de emissão apresentadas nos relatórios anteriores a 1996.

**Nota 2:** Para 2005, a PRODESP realizou uma atualização no banco de dados de veículos registrados no Estado de São Paulo, que ocasionou a redução numérica da frota considerada.

Fonte: Cetesb (2008)

A contribuição relativa de cada fonte de poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está apresentada na Tabela 2 e pode ser mais facilmente visualizada na figura 1, onde observa-se que os veículos automotores são as principais fontes de monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio. Para os óxidos de enxofre, as indústrias e os veículos são importantes fontes e, no caso das partículas inaláveis, contribuem ainda outros fatores como a ressuspensão de partículas do solo e a formação de aerossóis secundários. No caso específico de partículas inaláveis, as estimativas de contribuição relativa das fontes foram feitas a partir de dados obtidos no estudo de modelo receptor.

**Tabela 2: Contribuições relativas das fontes de poluição do ar na RMSP em 2008**

FONTES DE EMISSÃO		POLUENTE (%)				
		CO	HC	NOX	SOX	MP
TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	GASOLINA C	41,76	17,27	11,70	14,90	9,15
	ÁLCOOL	12,86	5,82	3,81		
	DIESEL	25,61	15,87	79,26	16,08	28,46
	TAXI	0,12	0,26	0,57		
	MOTOCICLETA E SIMILARES	17,17	9,33	0,84	1,96	2,39
EMIÇÃO DO CÁRTER E EVAPORATIVA	GASOLINA C		30,68			
	ÁLCOOL		4,83			

	MOTOCICLETA E SIMILARES		8,66			
OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL	GASOLINA C		3,49			
	ÁLCOOL		0,70			
OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL (1990)		2,48	3,10	3,81	67,06	10,00
RESSUSPENSÃO DE PARTÍCULAS						25,00
AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS						25,00
<b>TOTAL</b>		<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

(1) Contribuição conforme estudo modelo receptor para partículas inaláveis. A contribuição dos veículos (40%) foi rateada entre veículos a gasolina e diesel de acordo com os dados de emissão disponíveis

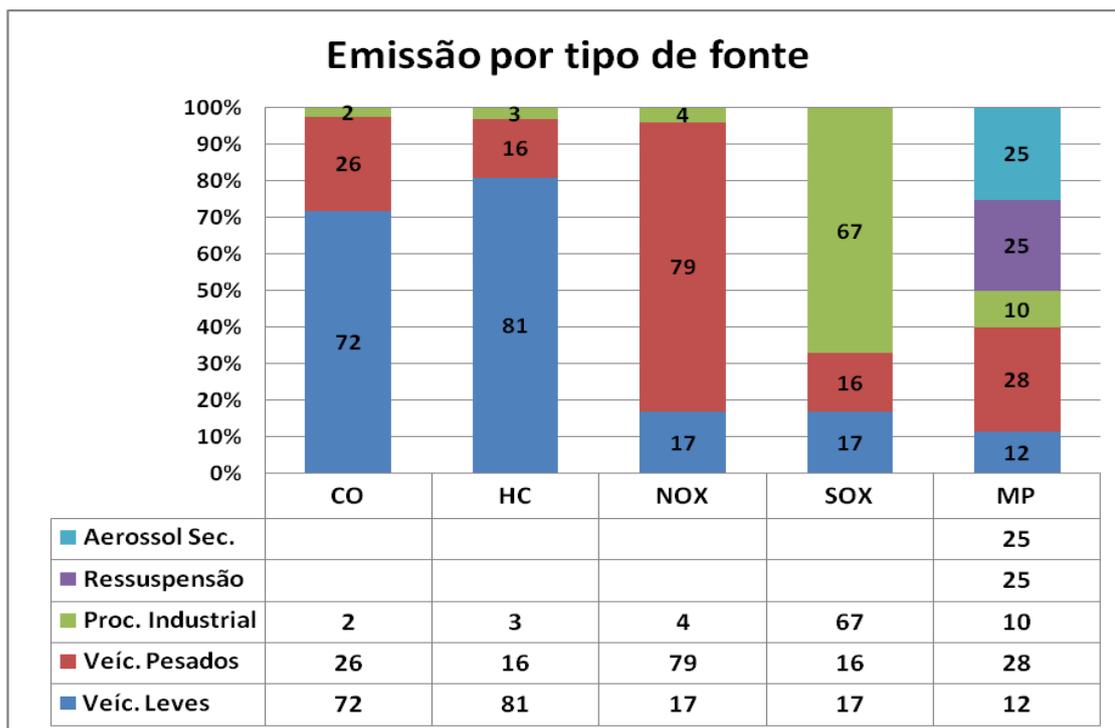


Figura 1: Emissões relativas de poluentes por tipo de fonte – 2008.

Com relação às emissões veiculares, é importante o acompanhamento de sua evolução, uma vez que o cenário sofre constantes mudanças como alteração do perfil da frota (álcool, gasolina e “flex-fuel”), composição dos combustíveis, fatores de emissão dos veículos novos que entram em circulação, onde pesa o avanço tecnológico (como por exemplo, o uso de catalisadores).

A estimativa de emissão por tipo de fonte, que é um resumo do inventário de fontes para a RMSP é mostrada na tabela 3.

**Tabela 3: Fatores médios de emissão dos veículos em uso na RMSP em 2008.**

FONTES DE EMISSÃO		FATOR DE EMISSÃO (g/km)				
		CO	HC	NOX	SOX	MP
TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	GASOLINA C <sup>1</sup>	11,20	1,16	0,74	0,07	0,08
	ÁLCOOL	20,00	2,16	1,29		
	FLEX (ÁLCOOL)	0,60	0,11	0,08		
	DIESEL <sup>2</sup>	13,70	2,11	10,00	0,13	0,49
	TAXI <sup>3</sup>	0,80	0,44	0,90		
	MOTOCICLETA E SIMILARES	11,20	1,51	0,13	0,02	0,05
EMISSÃO DO CÁRTER E EVAPORATIVA	GASOLINA C <sup>1</sup>		2,00			
	ÁLCOOL		1,50			
	MOTOCICLETA E SIMILARES		1,40			
PNEUS	TODOS OS TIPOS					0,07

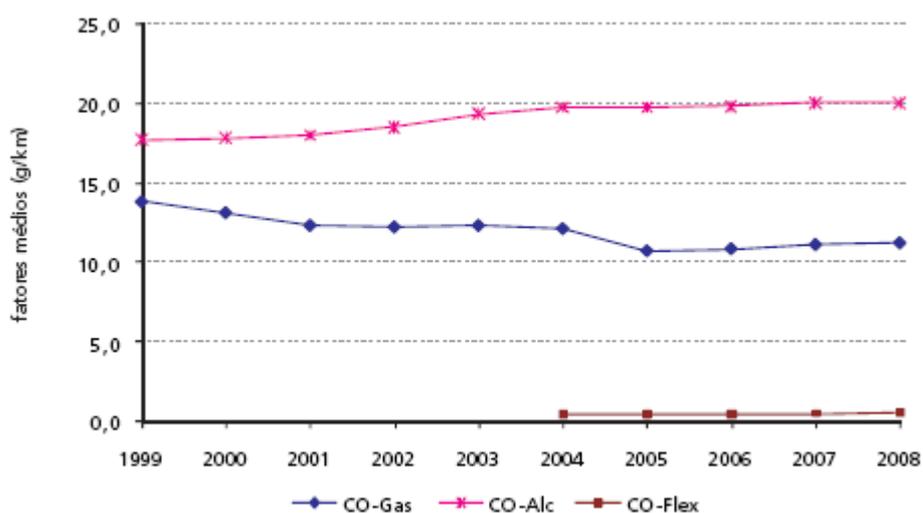
1 – Gasolina C: gasolina contendo 22% de etanol anidro e 350 ppm de enxofre (massa).

2 – Diesel: tipo metropolitano com 350 ppm de enxofre (massa).

3 – Considerou-se a frota movida a gás natural (GNV).

Fonte: Cetesb (2008)

Na Figura 2 são apresentados os fatores da emissão média de CO das frotas de veículos a gasolina C e a álcool nos últimos 10 anos. Nota-se um decréscimo significativo dos fatores para veículos movidos a gasolina C até 2005, basicamente devido às melhorias tecnológicas implementadas para atendimento ao PROCONVE, e à significativa modernização da frota movida por esse combustível. Embora nos últimos anos os fatores médios para álcool e gasolina tenham sofrido pequeno acréscimo, há que se destacar a presença cada vez maior dos veículos flex, que por representarem frota mais nova que a de álcool e gasolina, além de ser mais homogênea em termos de fatores de emissão, faz com que o fator médio de emissão para esta categoria de veículos seja consideravelmente menor.

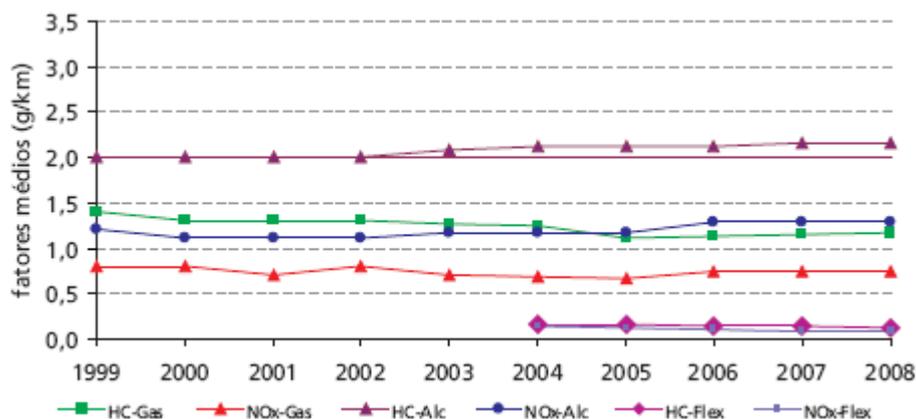


Fonte: Cetesb (2008)

Figura 2: Evolução dos fatores médios de emissão de CO dos veículos do ciclo Otto da RMSP.

Os fatores médios de emissão de hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio são apresentados na figura 3. Não se observam variações significativas na última década. O menor fator de emissão médio observado para os veículos flex está relacionado ao perfil mais novo desta frota.

A redução dos HC e  $\text{NO}_x$ , considerados os principais precursores de ozônio, pode contribuir para a diminuição das concentrações deste poluente na atmosfera. Entretanto, é importante lembrar que, além do aumento da frota circulante, outras fontes de precursores de  $\text{O}_3$  na RMSP são consideradas importantes, como as emissões evaporativas que ocorrem no momento do reabastecimento dos tanques dos veículos e dos postos de gasolina, bem como fontes industriais que emitem compostos orgânicos voláteis.



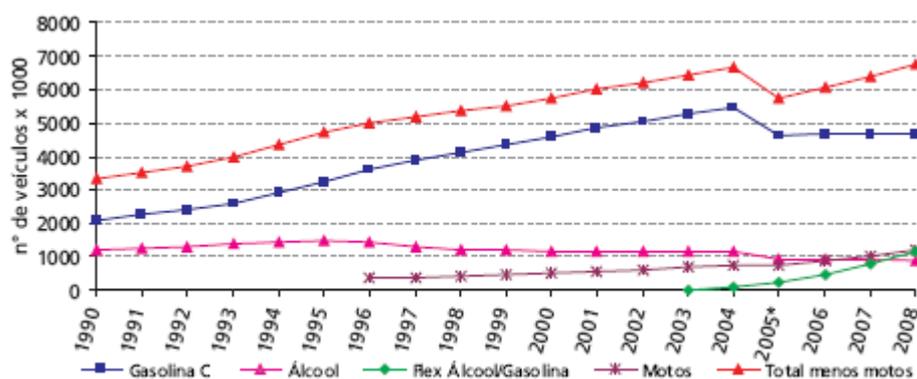
Fonte: Cetesb (2008)

Figura 3: Evolução dos fatores médios de emissão de HC e NO<sub>x</sub> dos veículos do ciclo Otto da RMSP.

A figura 4 apresenta a evolução da frota de veículos leves licenciada na RMSP. Em 2005, a redução observada para os veículos a gasolina deve-se, principalmente, à atualização do banco de dados de veículos registrados, realizada pela PRODESP, que resultou na retirada de um grande número de veículos, principalmente os mais antigos, anteriores a 1980.

Embora os veículos a álcool representem uma fração bem menor que a dos veículos a gasolina C, sua frota se constitui, em sua maioria, de veículos mais antigos, em crescente deterioração, o que a leva a emitir cada vez mais.

É oportuno destacar que os dados apresentados nas figuras 4 e 7 foram processados com base no cadastro de registro de veículos do DETRAN - Departamento Estadual de Trânsito, em banco de dados gerenciado pela PRODESP.



(\*) A redução do número de veículos registrados se deve à atualização do banco de dados, realizada pela PRODESP.  
Fonte PRODESP.

Figura 4: Evolução da frota de veículos automotores leves na RMSP.

### 2.1.6. A EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA COMBUSTÃO DIESEL

A combustão ideal deveria gerar somente calor, água ( $H_2O$ ), gás nitrogênio ( $N_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), este último embora não seja considerado nocivo ao bem estar dos seres vivos e nem danoso aos materiais, é precursor de um dos mais graves problemas globais que a humanidade está se deparando, o “efeito estufa”, nome dado ao fenômeno de aquecimento da atmosfera terrestre, provável causador das mudanças climáticas que estão acontecendo no globo. Na prática a emissão dos motores diesel contém centenas de compostos químicos, que são emitidos na fase gasosa e na fase sólida (fuligem). De acordo com Westerholm (1991) foram identificadas um total de 445 substâncias na emissão dos veículos a diesel.

Os principais produtos da exaustão diesel são dióxido de carbono, oxigênio, nitrogênio, vapor de água, monóxido de carbono, óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, MP, e os compostos orgânicos voláteis, dos quais os hidrocarbonetos fazem parte. Uma representação média da composição da exaustão de um motor diesel leve é mostrada na Figura 5.

Substância	Concentração (% massa)
Nitrogênio	75,2
Oxigênio	15,0
Dióxido de carbono	7,1
Vapor de água	2,6
Monóxido de carbono	0,03
Óxidos de nitrogênio	0,03
Dióxido de enxofre	0,01
Material particulado	0,006
Hidrogênio	0,002
Aldeídos	0,0014
Hidrocarbonetos	0,0007
Sulfatos	0,00016
Amônia	0,00005

Fonte: WHO (1996)

Figura 5: Composição da exaustão de um motor diesel de chassis leve.

As concentrações relativas à fração de aldeídos são: cerca de 45% em massa de formaldeído, 17% em massa de acetaldeído, 14% em massa de acetona e acroleína, menos que 10% de crotonaldeído, propionaldeído, isobutiraldeído, benzaldeído, e hexanaldeído, metiletilcetona também estão presente (Volkswagem AG 1989 citado por WHO1996).

### 2.1.7. EMISSÃO DE ALDEÍDOS DOS VEÍCULOS DIESEL

Aproximadamente 6% da frota brasileira de veículos rodoviários automotores é movida a óleo diesel, entretanto, em grandes centros urbanos tal como a RMSP, as participações relativas na emissão de poluentes chegam cerca de 79% de (NO<sub>x</sub>), 16% de SO<sub>x</sub>, 28% de MP, 26% de CO e 16% de HC, pois, entre outros fatores, os veículos a Diesel

circulam muito mais que os veículos de passageiros (Cetesb 2008). No entanto, além desses poluentes que são regulamentados pelo PROCONVE, os veículos a Diesel também são responsáveis pelo lançamento de centenas de outros compostos, dentre os quais os aldeídos (Siegl et al., 1999; Abrantes et al., 2005; Weiss et al., 2008).

Sjögren *et al.* (1996) estudou a emissão de aldeídos em dois motores pesados a diesel, um com 11 L e outro com 9,6 L, utilizando dez especificações diferentes de óleo diesel, em um ciclo de condicionamento severo para ônibus urbano (*bus cycle*) com diversas paradas e “arrancadas”, e encontrou fatores médio de emissão de  $89,4 \pm 56,3 \text{ mg.km}^{-1}$  de formaldeído e  $55,2 \pm 36,0 \text{ mg.km}^{-1}$  de acetaldeído.

Siegl *et al.* (1999) testando um veículo com motor turbo alimentado de 2,5 L, com catalisador, sob o ciclo de condicionamento MVEG, em três ensaios realizados encontrou fatores médio de emissão de  $9,23 \pm 0,51 \text{ mg.km}^{-1}$  de formaldeído e  $3,51 \pm 0,03 \text{ mg.km}^{-1}$  de acetaldeído, entre outras carbonilas, valores bem inferiores ao trabalho de Sjögren *et al.* (1996), todavia convém ressaltar que o ciclo de condução do veículo é menos rigoroso, o motor é menor e o catalisador exerce papel relevante na mitigação na emissão destes compostos.

Abrantes *et al.* (2002) testando quatro veículos comerciais leves, três vans e uma pick-up, com motores variando entre 2.7L e 3,1L, movidos a óleo diesel, sem sistema de pós tratamento, sob um ciclo padronizado para veículos novos leves do ciclo Otto, conforme a norma NBR 6601 (ABNT, 2005), em dez ensaios realizados, encontrou fatores médio de emissão de  $43,2 \pm 34,4 \text{ mg.km}^{-1}$  de formaldeído e  $15,5 \pm 13,3 \text{ mg.km}^{-1}$  de acetaldeído, valores

bem superiores ao veículos do ciclo Otto.

Em avaliação referente à emissão de compostos tóxicos em veículos Diesel o governo Australiano encontrou, em doze veículos testados em um ciclo de condicionamento de congestionamento urbano, fatores médio de emissão de  $94,9 \pm 120 \text{ mg.km}^{-1}$  de formaldeído e  $40,6 \pm 47,7 \text{ mg.km}^{-1}$  de acetaldeído. Neste estudo também observou se que a concentração de enxofre, bem como os aromáticos não tem um efeito significativo na emissão dos aldeídos (Environment Australia, 2003).

Hesterberg (2008) mostrou que veículos Diesel, equipados com catalisador de oxidação, reduzem as emissões desses dois aldeídos (formaldeído e acetaldeído) em média de 2,4 vezes menos e quando equipados com filtro de particulados catalisados em média de 10 vezes menos.

Em avaliação em túnel na Califórnia (Estados Unidos) Weiss *et al.* 2008 estimaram que os fatores de emissão de veículos pesados a Diesel são aproximadamente  $129 \pm 18 \text{ mg.km}^{-1}$  de formaldeído e  $46 \pm 12 \text{ mg.km}^{-1}$  para acetaldeído. Esses resultados são 6 a 8 vezes maiores que os fatores de emissão em veículos de passageiros, obtidos no mesmo estudo. A Figura 6 mostra as emissões de aldeídos dos trabalhos citados anteriormente.

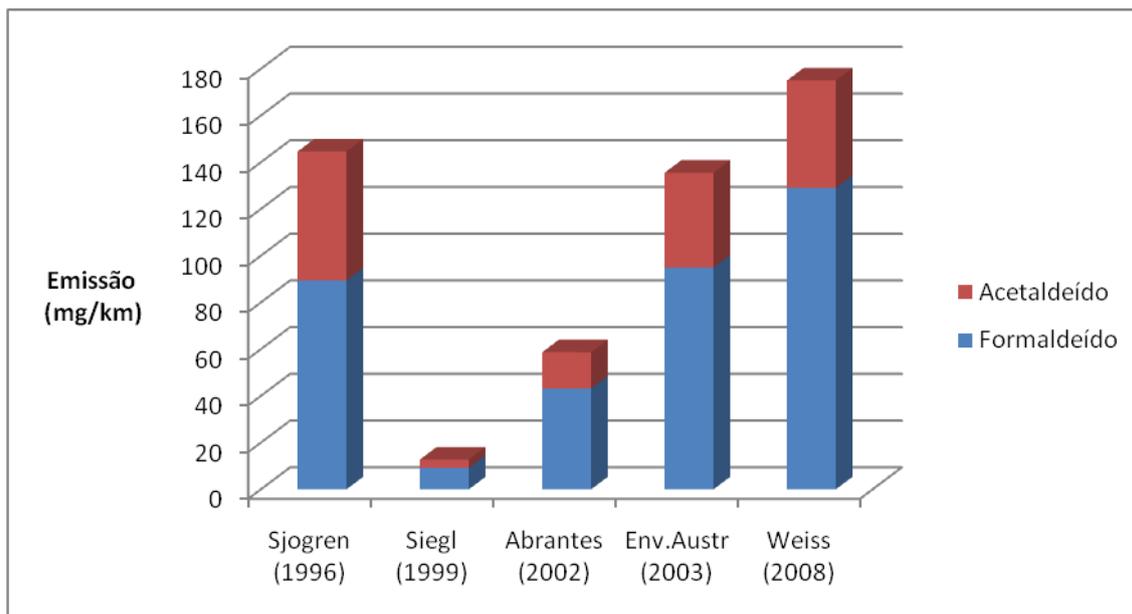


Figura 6: Fatores médios de emissão de aldeídos de motor e veículos a Diesel

Em relação ao uso de biodiesel como combustível, tem-se observado ganhos ambientais no que se refere a mitigação da emissão de gases de efeito estufa e em relação à emissão dos poluentes regulamentados, tais como CO e HC, inclusive hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, no entanto para a emissão de NO<sub>x</sub> os resultados ainda são inconclusivos (Peng *et al.*, 2008).

No que se refere às emissões de aldeídos os resultados dos trabalhos realizados são controversos, pois, como já discutido, são resultantes das condições de combustão e dependem do ciclo de condicionamento, bem como da matéria-prima do combustível (tipo de oleaginosa ou de origem animal). Desta forma, partes dos trabalhos em geral, indicam que há aumento das emissões da ordem de 1 a 35% para adição de 20% de biodiesel ao diesel fóssil, conforme mostra a Figura 7. Os trabalhos controversos mostram que há necessidade de realizar estudos mais detalhados em ensaios padronizados, para entender qual a influência destas variáveis na emissão dos aldeídos (Baldassarri *et al.*, 2004; Corrêa & Arbilla, 2008; Peng *et al.*, 2008).

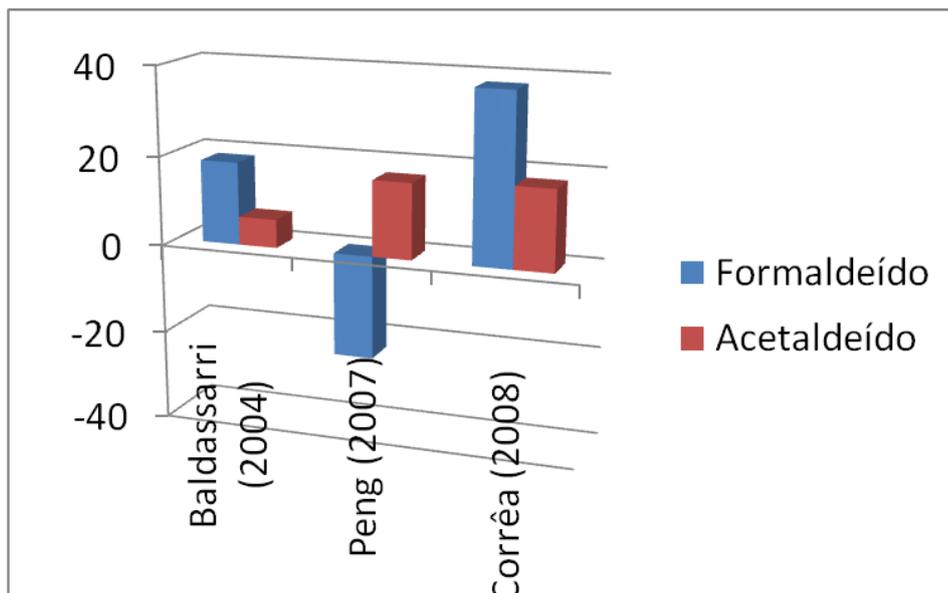


Figura 7: Alteração nas emissões de aldeídos utilizando 20% de biodiesel

### 2.1.8. PROCONVE

Dada a Constatação da gravidade da poluição gerada pelos veículos, a CETESB, durante a década de 80, desenvolveu as bases técnicas que culminaram com a Resolução N° 18/86 do CONAMA que estabeleceu o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), posteriormente complementada por outras Resoluções CONAMA. A Lei Federal N° 8.723 de 28 de outubro de 1993 retificada no Diário Oficial da União (DOU) em 29 de outubro de 1993, definiu os limites de emissão para veículos leves e pesados. (Cetesb 2008)

Baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos, o PROCONVE exige que os veículos e motores novos atendam a limites máximos de emissão, em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. O programa impõe, ainda, a certificação de protótipos e de veículos da produção, a autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento e reparo dos veículos ou motores encontrados em desconformidade com a produção ou o projeto, e proíbe a comercialização dos modelos de veículos não homologados segundo seus critérios.

A CETESB é o órgão técnico conveniado ao IBAMA para assuntos de homologação de veículos e tem a responsabilidade pela implantação e operacionalização do PROCONVE no país. Assim, todos os novos modelos de veículos e motores nacionais e importados são submetidos obrigatoriamente à homologação quanto à emissão de poluentes. Para tal, são analisados os parâmetros de engenharia do motor e do veículo relevantes à emissão de poluentes, sendo também submetidos a rígidos ensaios de laboratório, onde as emissões reais são quantificadas e comparadas aos limites máximos em vigor.

Os fabricantes de veículos vêm cumprindo as exigências legais, o que resultou na redução média da emissão de poluentes dos veículos leves novos de 2008, em mais de 95% em relação ao início do programa.

Os veículos leves foram considerados prioritários pelo PROCONVE, devido a sua grande quantidade e intensidade de utilização, o que os caracteriza como o maior problema a ser enfrentado.

Atualmente, estão implantados os limites para as próximas fases do PROCONVE nas Resoluções CONAMA Nº 315/2002 e Nº 403/2008, sendo que a evolução histórica dos limites é apresentada nas tabelas 1 a 3 do anexo 1. O cronograma de implantação, com limites progressivamente mais restritivos em suas diversas fases, está previsto até 2012 e é apresentado nas tabelas 4 a 6 do anexo 1. As informações contidas nas tabelas apresentam dados informativos e não têm cunho legal ou substitutivo da legislação oficial vigente no país. Os avanços do PROCONVE abrangem veículos leves e pesados dos ciclos Diesel e Otto.

Os fatores médios de emissão de veículos novos de cada ano-modelo pelo volume da produção descrito na Tabela 4 permite uma comparação mais detalhada dos resultados obtidos nos diversos estágios de desenvolvimento tecnológico exigidos pelo PROCONVE em relação aos veículos ano-modelo 1985, que representam a situação sem controle de emissão. O termo “gasolina C” caracteriza a gasolina com 22% de álcool, que é o combustível adequado aos

veículos fabricados a partir de 1982. Esta tabela apresenta também, os fatores referentes aos veículos conhecidos como “flex-fuel”, para os quais os modelos da produção foram ensaiados com gasolina C e com álcool carburante.

Relevante foi a descontinuidade em 2007 da produção nacional dos veículos dedicados ao álcool exclusivamente, visto a produção dos modelos do tipo “flex-fuel” ter alcançado patamares da ordem de 90%.

Outro fato marcante em 2008 foi a sucessão de eventos que levaram à impossibilidade de implantação a partir de 01/01/2009, da Fase P6 do PROCONVE, voltada ao controle das emissões dos veículos pesados a Diesel.

Esta descontinuidade em um programa ambiental de sucesso, que vinha atuando sem interrupções desde 1987, provocou reação do Ministério do Meio Ambiente, o qual manteve a vigência da Fase P6 para os motores/veículos pesados movidos a outros combustíveis (gás natural, álcool) que não o óleo diesel, e exigiu o adiantamento no estabelecimento de uma nova etapa mais restritiva para o controle das emissões de veículos pesados a Diesel.

O motivo principal que levou à impossibilidade de atendimento da Fase P6 foi a falta da regulamentação em tempo hábil do óleo diesel automotivo com 50 partes por milhão (ppm) de enxofre (S50), para uso comercial e padrão de ensaio, forçando o estabelecimento ainda em 2008 de ações civis públicas que resultaram em um Acordo Judicial entre o Ministério Público Federal, a Petrobrás, a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e as montadoras de motores/veículos pesados a Diesel, que motivou a elaboração da Resolução CONAMA N° 403/2008 que estabeleceu a Fase P7 do PROCONVE, introduzindo limites similares ao EURO V, para o controle das emissões dos veículos pesados a Diesel, a partir de janeiro de 2012.

Atendendo ainda a demanda do Ministério do Meio Ambiente e o Acordo Judicial, estão acelerados os trabalhos para a implantação, ainda no primeiro semestre de 2009, da Fase L6 do PROCONVE, para o controle das emissões dos veículos leves, com ênfase nos veículos comerciais leves a Diesel.

O PROCONVE considera a qualidade do combustível e a concepção tecnológica do motor como principais fatores da emissão dos poluentes. Para obter a menor emissão possível, é necessário dispor de tecnologias avançadas de combustão e de dispositivos de controle de emissão, bem como de combustíveis “limpos” (baixo potencial poluidor). O Brasil, pelo fato de ter adicionado 22% de álcool à gasolina, passou a produzir um combustível de elevada qualidade sob o ponto de vista ambiental, nos colocando como pioneiros na utilização, em larga escala, da adição de álcool etílico à gasolina e de combustíveis renováveis. Além disso, a compatibilidade entre o motor e o combustível é fundamental para o pleno aproveitamento dos benefícios que podem ser obtidos, tanto para a redução das emissões, quanto para a melhoria do desempenho, dirigibilidade, consumo de combustível e manutenção mecânica. Ainda a disponibilidade do etanol hidratado e da mistura gasolina C, no mercado nacional desde o princípio da década de 80, trouxe benefícios para o meio ambiente e para a saúde pública, destacando-se a redução drástica das concentrações de chumbo na atmosfera, visto que o etanol é também um anti-detonante substituto do aditivo à base de chumbo, totalmente retirado do combustível nacional desde 1991. Além disso, a adição de etanol à gasolina trouxe imediatamente reduções da ordem de 50% na emissão de CO da frota antiga dos veículos.

Há uma tendência mundial para a adição de compostos oxigenados à gasolina visando à redução do impacto poluidor. A experiência internacional tem demonstrado a superioridade, sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública, da utilização de alcoóis, notadamente do etanol como no caso brasileiro, em relação aos éteres.

**Tabela 4 - Fatores médios de emissão de veículos leves novos de cada ano-modelo pelo volume da produção**

ANO MODELO	COMBUS-TÍVEL	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	CHO (g/km)	EMIÇÃO EVAPORATIVA DE COMBUSTÍVEL (g/teste)
<b>PRÉ - 80</b>	Gasolina	54,0	4,7	1,2	0,050	ND
<b>80 - 83</b>	Gasolina C	33,0	3,0	1,4	0,050	ND
	Álcool	18,0	1,6	1,0	0,160	ND
<b>84 - 85</b>	Gasolina C	28,0	2,4	1,6	0,050	23,0
	Álcool	16,9	1,6	1,2	0,180	10,0
86 - 87	Gasolina C	22,0	2,0	1,9	0,040	23,0
	Álcool	16,0	1,6	1,8	0,110	10,0
<b>88</b>	Gasolina C	18,5	1,7	1,8	0,040	23,0
	Álcool	13,3	1,7	1,4	0,110	10,0
<b>89</b>	Gasolina C	15,2 (-46%)	1,6 (-33%)	1,6 (00%)	0,040 (-20%)	23,0 (0%)
	Álcool	12,8 (-24%)	1,6 (0%)	1,1 (-08%)	0,110 (-39%)	10,0 (0%)
<b>90</b>	Gasolina C	13,3 (-53%)	1,4 (-42%)	1,4 (-13%)	0,040 (-20%)	2,7 (-88%)
	Álcool	10,8 (-36%)	1,3 (-19%)	1,2 (00%)	0,110 (-39%)	1,8 (-82%)
<b>91</b>	Gasolina C	11,5 (-59%)	1,3 (-46%)	1,3 (-19%)	0,040 (-20%)	2,7 (-88%)
	Álcool	8,4 (-50%)	1,1 (-31%)	1,0 (-17%)	0,110 (-39%)	1,8 (-82%)
<b>92</b>	Gasolina C	6,2 (-78%)	0,6 (-75%)	0,6 (-63%)	0,013 (-74%)	2,0 (-91%)
	Álcool	3,6 (-79%)	0,6 (-63%)	0,5 (-58%)	0,035 (-81%)	0,9 (-91%)
<b>93</b>	Gasolina C	6,3 (-77%)	0,6 (-75%)	0,8 (-50%)	0,022 (-56%)	1,7 (-93%)
	Álcool	4,2 (-75%)	0,7 (-56%)	0,6 (-50%)	0,040 (-78%)	1,1 (-89%)
<b>94</b>	Gasolina C	6,0 (-79%)	0,6 (-75%)	0,7 (-56%)	0,036 (-28%)	1,6 (-93%)
	Álcool	4,6 (-73%)	0,7 (-56%)	0,7 (-42%)	0,042 (-77%)	0,9 (-91%)
<b>95</b>	Gasolina C	4,7(-83%)	0,6 (-75%)	0,6(-62%)	0,025(-50%)	1,6 (-93%)
	Álcool	4,6 (-73%)	0,7 (-56%)	0,7 (-42%)	0,042 (-77%)	0,9 (-91%)
<b>96</b>	Gasolina C	3,8 (-86%)	0,4 (-83%)	0,5 (-69%)	0,019 (-62%)	1,2 (-95%)
	Álcool	3,9 (-77%)	0,6 (-63%)	0,7 (-42%)	0,040 (-78%)	0,8 (-92%)
<b>97</b>	Gasolina C	1,2 (-96%)	0,2 (-92%)	0,3 (-81%)	0,007 (-86%)	1,0 (-96%)

	Álcool	0,9 (-95%)	0,3 (-84%)	0,3 (-75%)	0,012 (-93%)	1,1 (-89%)
98	Gasolina C	0,8 (-97%)	0,1 (-96%)	0,2 (-88%)	0,004 (-92%)	0,8 (-97%)
	Álcool	0,7 (-96%)	0,2 (-88%)	0,2 (-83%)	0,014 (-92%)	1,3 (-87%)
99	Gasolina C	0,7 (-98%)	0,1 (-96%)	0,2 (-88%)	0,004 (-92%)	0,8 (-97%)
	Álcool	0,6 (-96%)	0,2 (-88%)	0,2 (-83%)	0,013 (-93%)	1,6 (-84%)
00	Gasolina C	0,73 (-97%)	0,13 (-95%)	0,21 (-87%)	0,004 (-92%)	0,73 (-97%)
	Álcool	0,63 (-96%)	0,18 (-89%)	0,21 (-83%)	0,014 (-92%)	1,35 (-87%)
01	Gasolina C	0,48 (-98%)	0,11 (-95%)	0,14 (-91%)	0,004 (-92%)	0,68 (-97%)
	Álcool	0,66 (-96%)	0,15 (-91%)	0,08 (-93%)	0,017 (-91%)	1,31 (-87%)
02	Gasolina C	0,43 (-98%)	0,11 (-95%)	0,12 (-95%)	0,004 (-92%)	0,61 (-97%)
	Álcool	0,74 (-96%)	0,16 (-90%)	0,08 (-93%)	0,017 (-91%)	ND
03	Gasolina C	0,40 (-98%)	0,11 (-95%)	0,12 (-93%)	0,004 (-92%)	0,75 (-97%)
	Álcool	0,77 (-95%)	0,16 (-90%)	0,09 (-93%)	0,019 (-89%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,50 (-98%)	0,05 (-98%)	0,04 (-98%)	0,004 (-92%)	ND
	Flex-Álcool	0,51 (-88%)	0,15 (-90%)	0,14 (-93%)	0,020 (-89%)	nd
04	Gasolina C	0,35 (-99%)	0,11 (-95%)	0,09 (-94%)	0,004 (-92%)	0,69 (-97%)
	Álcool	0,82 (-95%)	0,17 (-89%)	0,08 (-93%)	0,016 (-91%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,39 (-99%)	0,08 (-97%)	0,05 (-97%)	0,003 (-94%)	ND
	Flex-Álcool	0,46 (-97%)	0,14 (-91%)	0,14 (-91%)	0,014 (-92%)	ND
05	Gasolina C	0,34 (-99%)	0,10 (-96%)	0,09 (-94%)	0,004 (-92%)	0,90 (-96%)
	Álcool	0,82 (-95%)	0,17 (-89%)	0,08 (-93%)	0,016 (-91%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,45 (-98%)	0,11 (-95%)	0,05 (-97%)	0,003 (-94%)	ND
	Flex-Álcool	0,39 (-98%)	0,14 (-91%)	0,10 (-92%)	0,014 (-92%)	ND
06	Gasolina C	0,33 (-99%)	0,08 (-96%)	0,08 (-95%)	0,002 (-96%)	0,46 (-98%)
	Álcool	0,67 (-96%)	0,12 (-93%)	0,05 (-96%)	0,014 (-92%)	ND
	Flex-Gasol.C	0,45 (-98%)	0,10 (-95%)	0,05 (-97%)	0,003 (-94%)	0,62 (-97%)
	Flex-Álcool	0,47 (-98%)	0,11 (-95%)	0,07 (-96%)	0,014 (-92%)	1,27 (-87%)
(1) Médias ponderadas de cada ano-modelo pelo volume da produção.						
ND: não disponível.						
(%) refere-se à variação verificada em relação aos veículos 1985, antes da atuação do PROCONVE.						
Gasolina C: 78% gasolina + 22% álcool.						

Fonte: Cetesb (2008)

### 2.1.9. LIMITE DE EMISSÃO DE ALDEÍDOS

O PROCONVE passou a controlar os limites de emissão de aldeídos totais (formaldeído + acetaldeído) dos veículos leves novos do ciclo Otto a partir de 1992 com o limite máximo de  $150 \text{ mg.km}^{-1}$  ( $0,15\text{g/km}$ ) e, em 1997 esse limite foi reduzido para  $30 \text{ mg.km}^{-1}$  ( $0,03\text{g/km}$ ), conforme mostrado na tabela 5, ou seja, houve uma redução de 80%.

**Tabela 5 - Limites máximos de emissão para veículos leves novos** <sup>(1)</sup>.

Fase do Proconve	Poluente	CO	HC	NOx	RCHO <sup>(2)</sup>	MP <sup>(3)</sup>	EVAP <sup>(4)</sup>	Cárter	CO ML
ANO	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/teste) <sup>(5)</sup>		(% vol)
L-1	89-91	24	2,1	2,0			6	nula	3,0
L-2	92-96 <sup>(4)</sup>	24	2,1	2,0	0,15		6	nula	3,0
L-2	92-93	12	1,2	1,4	0,15		6	nula	2,5
L-2	Mar/94	12	1,2	1,4	0,15	0,05	6	nula	2,5
L-3	Jan/97	2,0	0,3	0,6	0,03	0,05	6	nula	0,5
L-4	Mai/03	2,0	0,3	0,6	0,03	0,05	2	nula	0,5
L-4	Jan/07	2,0	0,16 <sup>(5)</sup> ou 0,30 <sup>(6)</sup>	0,25 <sup>(7)</sup> ou 0,60 <sup>(3)</sup>	0,03	0,05	2	nula	0,5 <sup>(6)</sup>
L-5	Jan/09	2,0	0,05 <sup>(5)</sup> ou 0,30 <sup>(6)</sup>	0,12 <sup>(7)</sup> ou 0,25 <sup>(3)</sup>	0,02	0,05	2	nula	0,5 <sup>(6)</sup>

(1) = Medições de acordo com a Norma ABNT NBR 6601 (US-FTP-75) e, conforme as Resoluções CONAMA n° 15/95 e n° 315/02.

(2) = Apenas para veículos do ciclo Otto. Aldeídos totais (soma de formaldeído e acetaldeído), conforme norma ABNT-NBR 12026.

(3) = Apenas para veículos do ciclo Diesel.

(4) = Apenas para veículos do ciclo Otto, exceto para movidos a Gás Natural Veicular (GNV).

(5) = Hidrocarbonetos não metano (NMHC).

(6) = Hidrocarbonetos totais somente para veículos a GNV, que também atendem ao item (5).

(7) = Apenas para veículos do ciclo Otto, inclusive a GNV.

Fonte: Cetesb (2008)

Em 1998 esse programa passou a exigir dos veículos leves comerciais novos do ciclo Otto, o limite de  $30 \text{ mg.km}^{-1}$  ( $0,03\text{g/km}$ ) para os veículos com massa de ensaio até 1.700 kg e o limite de emissão de  $60 \text{ mg.km}^{-1}$  ( $0,06\text{g/km}$ ) para os veículos com massa de ensaio maior que 1.700 kg, e a partir de 2009 estes limites foram reduzidos para  $20 \text{ mg.km}^{-1}$  e  $40 \text{ mg.km}^{-1}$ , respectivamente (Ibama, 2004) e mostrados na tabela 6.

Tabela 6 - Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais novos <sup>(1)</sup>.

Data de entrada em vigor	M.T.M. <sup>(2)</sup> (kg)	M.V.E. <sup>(3)</sup> (kg)	Ciclo	Limites das emissões (g.km <sup>-1</sup> )					CO <sup>(6)</sup> Marcha Lenta %	Cárter	Evap. <sup>(7)</sup> (g/teste)
				CO	HC	NOx	RCHO <sup>(4)</sup>	MP <sup>(5)</sup>			
Jan/98	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,30	0,60	0,03	0,12	0,50	Nula	6,0
		>1700	FTP 75	6,2	0,50	1,40	0,06	0,16	0,50	Nula	6,0
Mai/03	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,30	0,60	0,03	0,12	0,5	Nula	2,0
		>1700	FTP 75	6,2	0,50	1,40	0,06	0,16	0,50	Nula	2,0
Jan/07	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,16 <sup>(8)</sup> ou 0,30 <sup>(9)</sup>	0,25 <sup>(10)</sup> ou 0,60 <sup>(5)</sup>	0,03	0,08	0,50	Nula	2,0
		>1700	FTP 75	2,7	0,20 <sup>(8)</sup> ou 0,50 <sup>(9)</sup>	0,43 <sup>(10)</sup> ou 1,00 <sup>(5)</sup>	0,06	0,10	0,50	Nula	2,0
Jan/09	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,05 <sup>(8)</sup> ou 0,30 <sup>(9)</sup>	0,12 <sup>(10)</sup> ou 0,25 <sup>(5)</sup>	0,02	0,05	0,50	Nula	2,0
		>1700	FTP 75	2,7	0,06 <sup>(8)</sup> ou 0,50 <sup>(9)</sup>	0,25 <sup>(10)</sup> ou 0,43 <sup>(5)</sup>	0,04	0,06	0,50	Nula	2,0
Jan/96	≥2000 <sup>(11)</sup>		13 modos	4,9	1,20	9,0		0,40 <sup>(13)</sup> ou 0,70 <sup>(12)</sup>		Nula	
Jan/00	≥2000 <sup>(11)</sup>		13 modos	4,0	1,10	7,0		0,15		Nula	
Jan/06	≥2000 <sup>(11)</sup>		ELR <sup>(14,15)</sup>	2,1	0,66	5,0		0,10 ou 0,13 <sup>(16)</sup>		Nula	
Jan/06	≥2000 <sup>(11)</sup>		ETC <sup>(17)</sup>	5,45	0,78	5,0		0,16 ou 0,21 <sup>(16)</sup>		Nula	
Jan/09	≥2000 <sup>(11)</sup>		ESC + ELR <sup>(18)</sup>	1,50	0,46	3,50		0,02		Nula	
Jan/09	≥2000 <sup>(11)</sup>		ETC <sup>(19)</sup>	4,0	0,55	3,50		0,03		Nula	

(1) = conforme Resolução Conama n.º 15/95 e 315/02

(2) = M.T.M. - Massa Total Máxima

(3) = M.V.E. - Massa de Veículo para Ensaio

(4) = Apenas para veículos ciclo Otto. Aldeídos totais (soma de formaldeído e acetaldeído), conforme norma ABNT-NBR 12026.

(5) = Apenas para veículos ciclo Diesel

(6) = Apenas para veículos ciclo Otto

(7) = Apenas para veículos ciclo Otto, exceto para movidos a GNV.

(8) = Hidrocarbonetos não metano, apenas motores Otto, inclusive GNV.

(9) = Hidrocarbonetos totais, apenas para motores a GNV.

(10) = Para motores Otto, inclusive a GNV.

(11) = Procedimento opcional, apenas para veículos a Diesel, com as emissões expressas em g/kwh.

(12) = Para motores até 85Kw.

(13) = Para motores com mais de 85kw.

(14) = Exceto para motores a GNV.

(15) = Limite de opacidade para motores do ciclo Diesel no ciclo ELR = 0,8 m (-1)

(16) = Somente par motores até 0,75 L/cilindro e rotação de potência nominal acima de 3000 m(-1).

(17) = Para motores do ciclo Diesel com pós tratamento de emissões (que deverão atender também ao item 14) e para motores a GNV.

(18) = Limite de opacidade para motores do ciclo Diesel no ciclo ELR = 0,5 m (-1).

(19) = Motores do ciclo Diesel atenderão aos limites nos ciclos ESC, ERL e ETC. Motores a GNV atenderão apenas a este item.

Fonte: Cetesb (2008)

Recentemente o CONAMA publicou a resolução nº 403 que tem como principal objetivo a mitigação do ozônio troposférico e prevê, além de limites de emissão de HC e de NO<sub>x</sub> mais restritivos, um desenvolvimento de método apropriado para a análise de aldeídos nos diversos procedimentos de homologação para motores e veículos do ciclo Diesel, e a determinação de limites típicos de emissão, que servirá de base para a implantação de futuros limites de emissão para veículos do ciclo Diesel à partir de 2013 (CONAMA, 2008).

# **Materiais e Métodos**

---

## **3.1. MATERIAIS**

Para viabilizar a realização desta pesquisa e do projeto Tira Teima, foi apropriado que os ensaios dos veículos, deveriam ser realizados em dinamômetro de chassi de modo a simular um percurso urbano, onde ciclo de condução escolhido, foi o FTP-75 para a realização das amostragens e análises, cuja instalação e equipamentos estão descritos a seguir:

### **3.1.1. INSTALAÇÕES**

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Emissão Veicular da CETESB – São Paulo –SP, cujo local possui as seguintes instalações:

- Área para preparação de veículo (check up, calibragem de pneu, drenagem de combustível e abastecimento de combustível para o ensaio especificado);
- Área para condicionamento térmico de veículo (ambiente com temperatura controlada entre 20 e 30 °C) aparelhado com: um dinamômetro de chassi hidráulico para simular as condições de carga do veículo em pista; um sistema de amostragem do tipo Amostrador de volume constante (AVC) para captar os gases pelo tubo de

descarga do veículo e medir o volume total da mistura gás de escapamento/ar de diluição; um conjunto de balões (“bags”) para coletar o gás de escapamento diluído e o ar ambiente; um ventilador com velocidade constante para resfriar o motor; um “auxiliar de motorista” para orientar o condutor do veículo (motorista) durante a realização do ensaio e um conjunto de frasco lavadores de gás para captar os aldeídos e álcoois do gás de escapamento diluído e do ar ambiente.

- Área para análise de amostras, composto de uma bancada de analisadores de gases para medir as concentrações de THC, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>.
- Área para preparação de padrões e solução de coleta, aparelhado com: um cromatógrafo líquido alto desempenho (CLAD) configurado com um detector espectrofotométrico ultravioleta, uma bomba analítica, um injetor, uma coluna cromatográfica e um integrador para análise de aldeídos; um cromatógrafo à gás (CG) configurado com um detector de ionização de chama, um injetor, uma coluna cromatográfica, um forno e um sistema de controle e aquisição de dados para análise de álcoois; uma capela; uma balança analítica; um refrigerador e vidrarias.
- Área para o armazenamento e preparação de combustível;
- Área para o armazenamento de gases de ensaio e de calibração;

A seguir as figuras 8 a 18, mostram as fotos do Laboratório de Emissão Veicular da CETESB:



Figura 8: Área para preparação de veículo (drenagem)

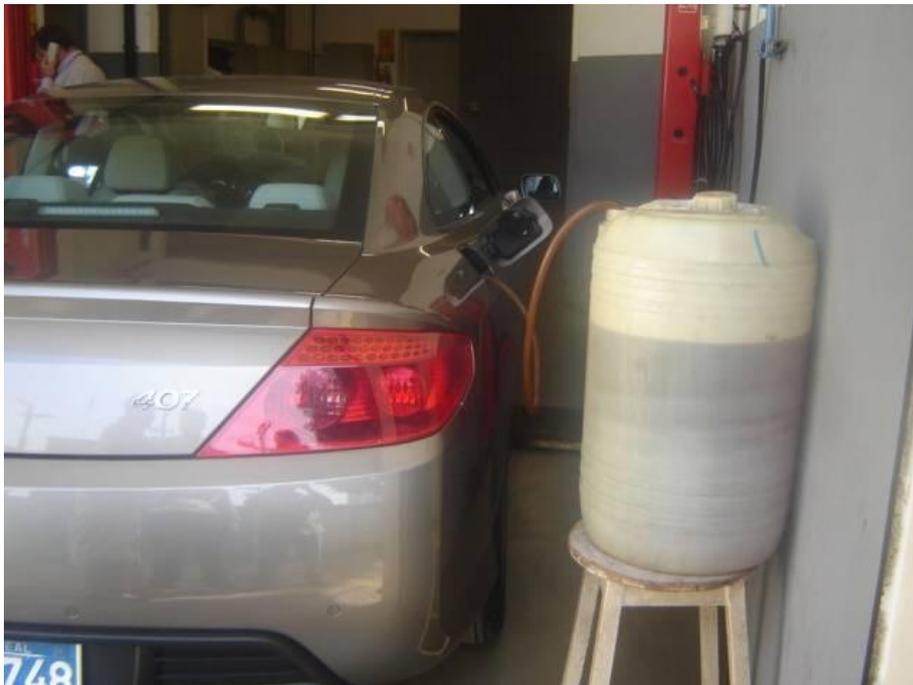


Figura 9: Área para preparação de veículo (abastecimento)



Figura 10: Área para armazenamento e preparação de combustível

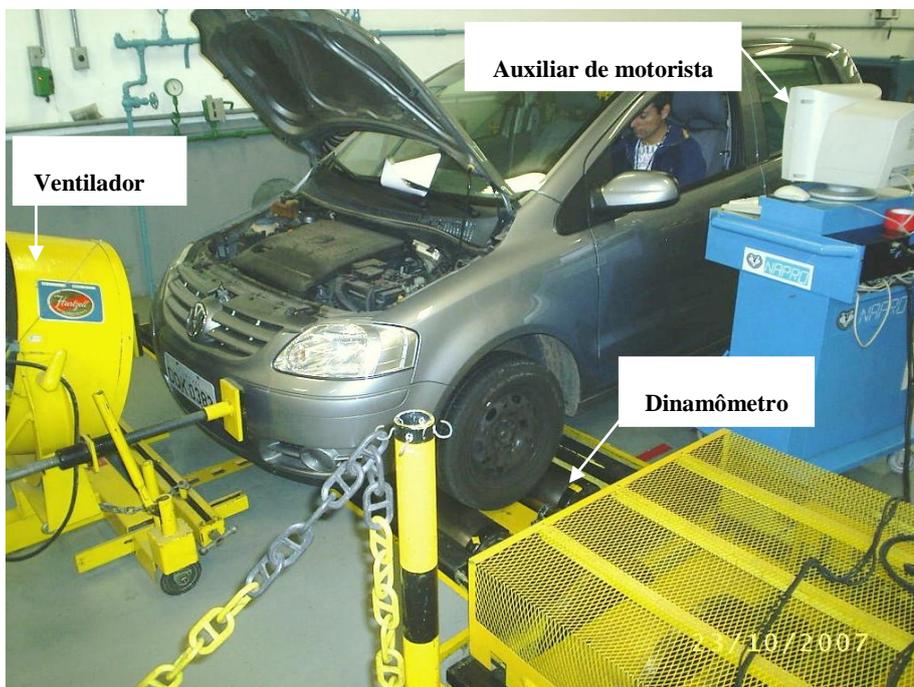
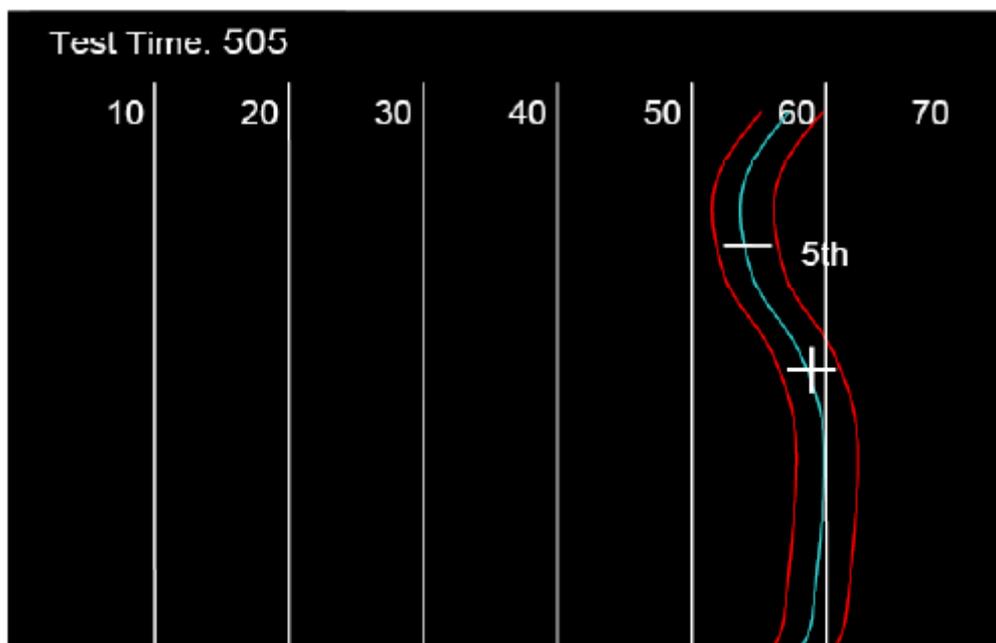


Figura 11: Área de ensaio



Figura 12: Foto do auxiliar de motorista

Figura 13: Detalhe - Tela do monitor Auxiliar de motorista  
(Tolerância dentro da faixa de condução =  $\pm 3,2$  km/h)

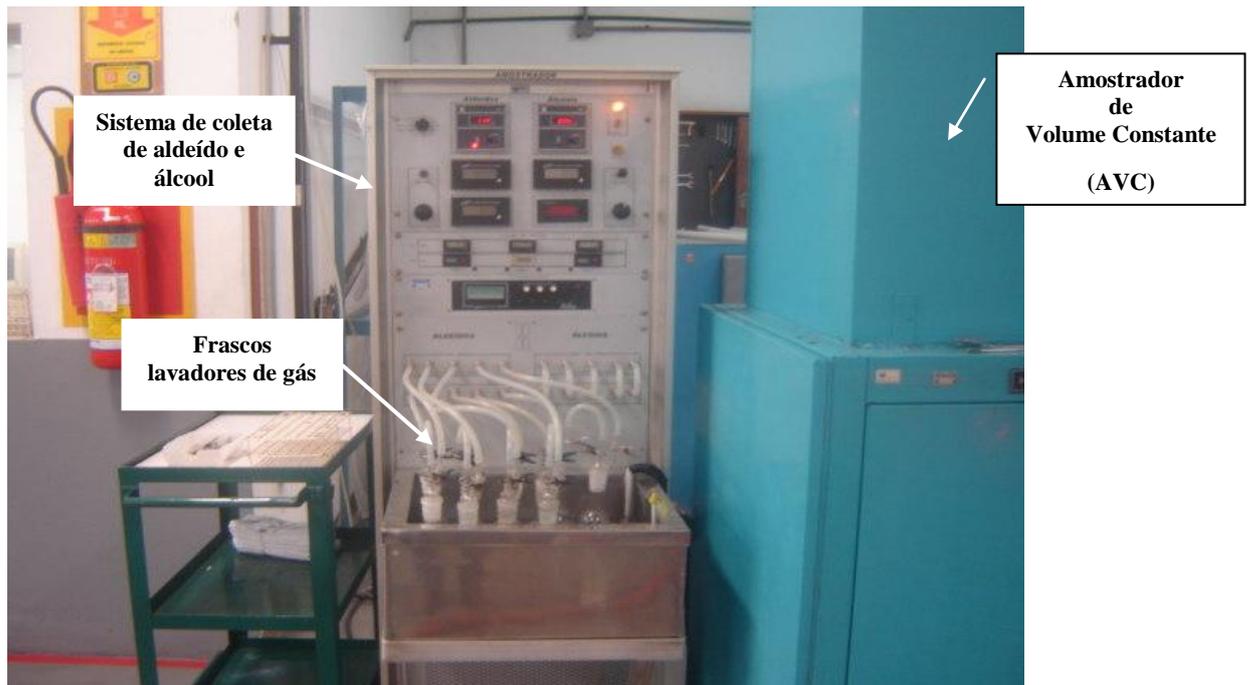


Figura 14: Foto do sistema de coleta de aldeídos e álcool e Amostrador de Volume Constante - AVC



Figura 15: Foto do Amostrador de Volume Constante - AVC - detalhe



Figura 16: Foto do conjunto de balões de coleta para o gás de escapamento diluído e o ar ambiente



Figura 17: Foto da sala dos analisadores de gases



Figura 18: Foto da sala de armazenamento de gases

### 3.1.2. REAGENTES, PADRÕES E VIDRARIAS

Os reagentes, os padrões e as vidrarias utilizadas na coleta de aldeídos dos ensaios, foram conforme estabelecido na norma NBR ABNT 12026 (2002), disponíveis no laboratório químico e descrito a seguir:

- Acetonitrila grau HPLC da Carlo Erba;
- DNPH - 2,4 dinitrofenilhidrazina Sigma Aldrich, pureza igual a 99%;
- Ácido perclórico grau PA 70% da Merck;
- Padrão de formaldeído da Aldrich, pureza 99%;
- Padrão de acetaldeído da Aldrich, pureza 99%;
- Padrão de verificação (formaldeído e acetaldeído);
- Padrão de acroleína;
- Padrão de propionaldeído;
- Padrão de butiraldeído;

- Padrão de benzaldeído;
- Padrões diluídos (formaldeído; acetaldeído; acroleína; propionaldeído; butiraldeído; benzaldeído);
- Solução de absorção (DNPH/ACN);
- Solução de ácido perclórico 1N;
- Água destilada e deionizada;
- Balão volumétrico classe A de 100 ml;
- Balão volumétrico classe A de 1000 ml;
- Frasco lavador de gás;
- Proveta de 1000 ml;
- Pipeta do tipo bico de papagaio de 25 ml;
- Erlenmeyer de 1000 ml.

As fórmulas estruturais dos aldeídos e cetonas encontram-se no anexo 2.

### **3.1.3. GASES**

Os gases utilizados nos ensaios e na calibração dos equipamentos são fornecidos pelos fabricantes de gases, certificados por laboratórios pertencentes à Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio, acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO e conforme descrito na norma ABNT – NBR 6601 (2005)

### **3.1.4. VEÍCULOS**

Os veículos utilizados nos experimentos foram testados conforme a norma NBR ABNT 6601 (2005) e descrito a seguir:

1 – Ciclo Otto

Veículo marca: Volkswagen

Modelo FOX 1.6 Flex

Ano/modelo: 2005

Hodômetro: 51.000/71.000/90.000 quilômetros

### 2 – Ciclo Diesel

Veículo marca: Citröen

Modelo JUMPER 2.8L Diesel

Ano/modelo: 2006

Hodômetro: 148.465 quilômetros

### **3.1.5. COMBUSTÍVEIS**

Para os ensaios com o veículo do ciclo Diesel, foi utilizado o óleo diesel metropolitano contendo 2% de biodiesel (B2) e biodiesel de soja (B-100).

Para os ensaios com o veículo do ciclo Otto, foi utilizado à Gasolina padrão da Petrobrás e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC).

## **3.2. MÉTODOS**

Como o estudo teve a finalidade de comparar as emissões de um veículo comercial leve a Diesel com as emissões dos veículos leves Otto e com os Fatores Médios de Emissão de Veículos Leves Novos das médias ponderadas de cada ano-modelo pelo volume da produção, descritos na Tabela 10, foi considerado apropriado para esse trabalho, usar o ciclo de condução FTP-75, uma vez que esse ciclo é utilizado pela norma americana para os veículos desta mesma categoria. (CRF. 40, 1977).

Esse ciclo de condução foi desenvolvido nos Estados Unidos e simula um percurso médio urbano, realizado por um “americano”, partindo de sua casa ao trabalho. O ciclo consiste em submeter o veículo a uma seqüência de acelerações e desacelerações

padronizadas em função do tempo e é dividido em três etapas. A primeira etapa é realizada com uma partida fria e tem a duração de 505 segundos, conhecida como fase fria. A segunda etapa tem a duração de 867 segundos e é conhecida como fase estabilizada, que após esse período percorrido, o veículo é desligado por 600 segundos e não há a realização de amostragem dos poluentes. A terceira etapa, denominada por fase quente, consiste num ciclo de condução e intervalo igual à fase fria, conforme indicado na Figura 19.

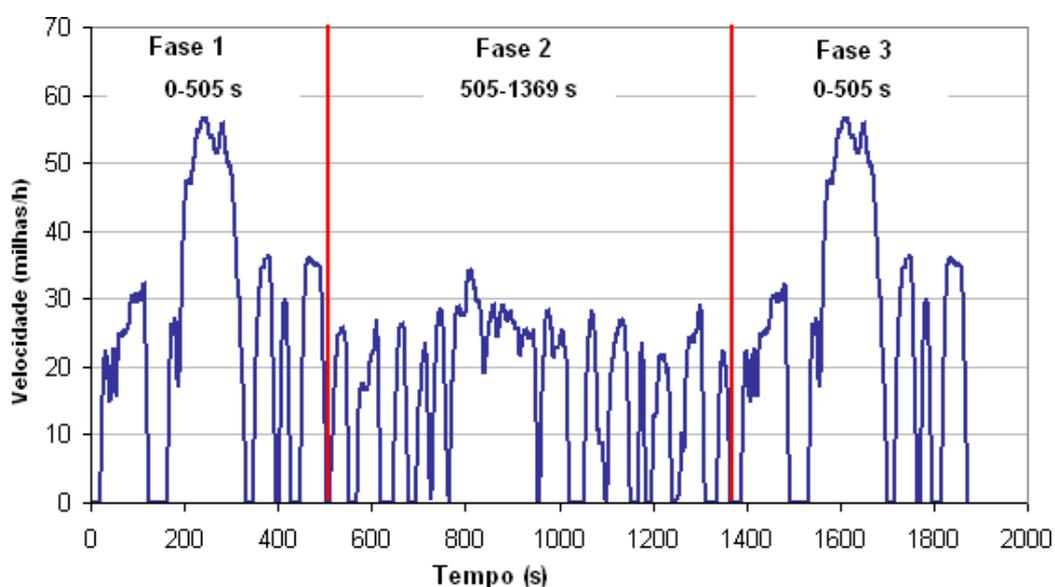


Figura 19: Ciclo de condução urbano – FTP 75

### 3.2.1. NORMAS ABNT

Os ensaios realizados em laboratório foram executados conforme recomendado nas metodologias descritas nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

- Norma Brasileira - NBR 6601 (2005) Veículos rodoviários leves - Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento.
- Norma Brasileira – NBR 12026 (2002) Determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidas no gás de escapamento, por cromatografia líquida – Método DNPH.

- Norma Brasileira – NBR 7024 (2006) Veículos rodoviários leves - Medição de consumo de combustível – Método de ensaio.

### **3.3. ENSAIOS**

#### **3.3.1. PREPARAÇÃO DOS ENSAIOS**

Os veículos ao serem recebidos no laboratório, foram submetidos às verificações quanto a sua condição, a existência de vazamento no sistema de escapamento, e ao alinhamento dos pneus ou qualquer outra anomalia que comprometeria a segurança do ensaio.

Uma vez atendidas às condições mencionadas, o veículo foi posicionado no dinamômetro e o seu escapamento acoplado ao sistema de captação de gases para a realização do pré-condicionamento do veículo.

O pré-condicionamento do veículo foi realizado, simulando um ciclo de condução no dinamômetro de chassi igual ao ensaio, no dia que antecede o primeiro ensaio, porém, sem a realização de coleta dos gases. Uma vez realizado o pré-condicionamento do veículo, o mesmo permaneceu desligado no período de 12 a 36 horas antes do início do primeiro ensaio, conforme estabelecido pela norma adotada. O mesmo período foi aplicado para os ensaios subsequentes.

#### **3.3.2. EXECUÇÃO DOS ENSAIOS**

Os veículos do ciclo Otto e Diesel foram submetidos a um ciclo de condução padronizado em dinamômetro de chassi, onde os gases de escapamento foram coletados, misturados com o ar ambiente e homogeneizados, de maneira a simular o que ocorre no trânsito urbano. Após a homogeneização e por meio de duas sondas, o gás de escapamento

diluído foi coletado para análise de aldeídos, de acordo com a norma ABNT NBR 12026 (2002) e coletado para análise de HC, CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e MP, conforme norma ABNT NBR 6601 (2005) e indicado na Figura 20.

A medição do consumo de combustível dos veículos foi realizado conforme norma ABNT NBR 7024 (2006).

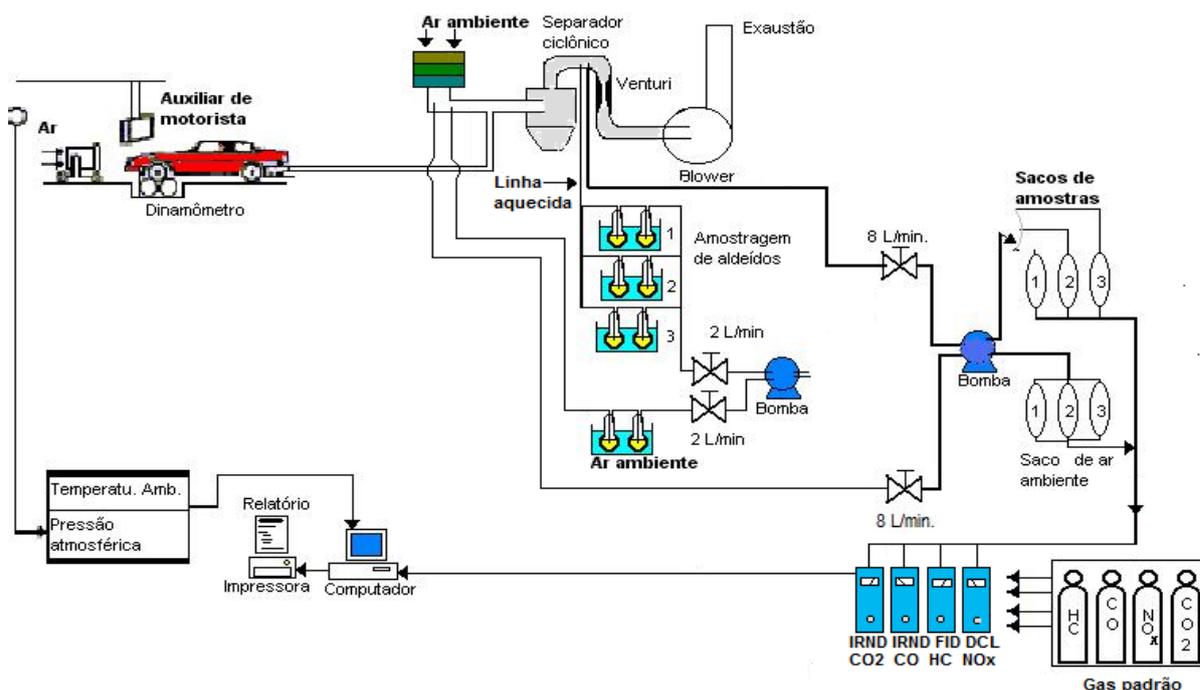


Figura 20: Esquema geral do sistema de amostragem e análise dos poluentes no laboratório.

A fim de se conhecer a emissão real dos aldeídos provenientes da combustão incompleta do motor do veículo FOX 1.6, os ensaios foram realizados em duas etapas.

Na primeira etapa, antes da realização do pré-condicionamento e dos ensaios, foi realizada a retirada do conversor catalítico (original) do veículo e, substituído sem o material cerâmico (“colméia”).

Uma vez sem o conversor, optou-se por utilizar nos ensaios do veículo FOX o álcool etílico hidratado e a gasolina padrão como combustível, ao invés da gasolina C (gasool), com objetivo de conhecer as emissões regulamentadas e não regulamentadas, com o uso destes combustíveis, no caso deste trabalho os aldeídos em especial. A Tabela 7 descreve o período

dos ensaios realizados no laboratório e mostrado na Figura 21.

**Tabela 7 - 1ª Etapa - Ensaios do veículo FOX “sem o conversor catalítico”**

Ensaio	Combustível	Data da execução	Condição de ensaio
01	AEHC <sup>‡</sup>	23/10/07	urbano
02	AEHC	23/10/07	urbano
03	AEHC	24/10/07	urbano
04	AEHC	24/10/07	urbano
05	AEHC	24/10/07	urbano
06	Gasolina padrão	25/10/07	urbano
07	Gasolina padrão	25/10/07	urbano
08	Gasolina padrão	25/10/07	urbano
09	AEHC	27/05/08	urbano
10	AEHC	28/05/08	urbano
11	Gasolina padrão	29/05/08	urbano
12	Gasolina padrão	30/05/08	urbano

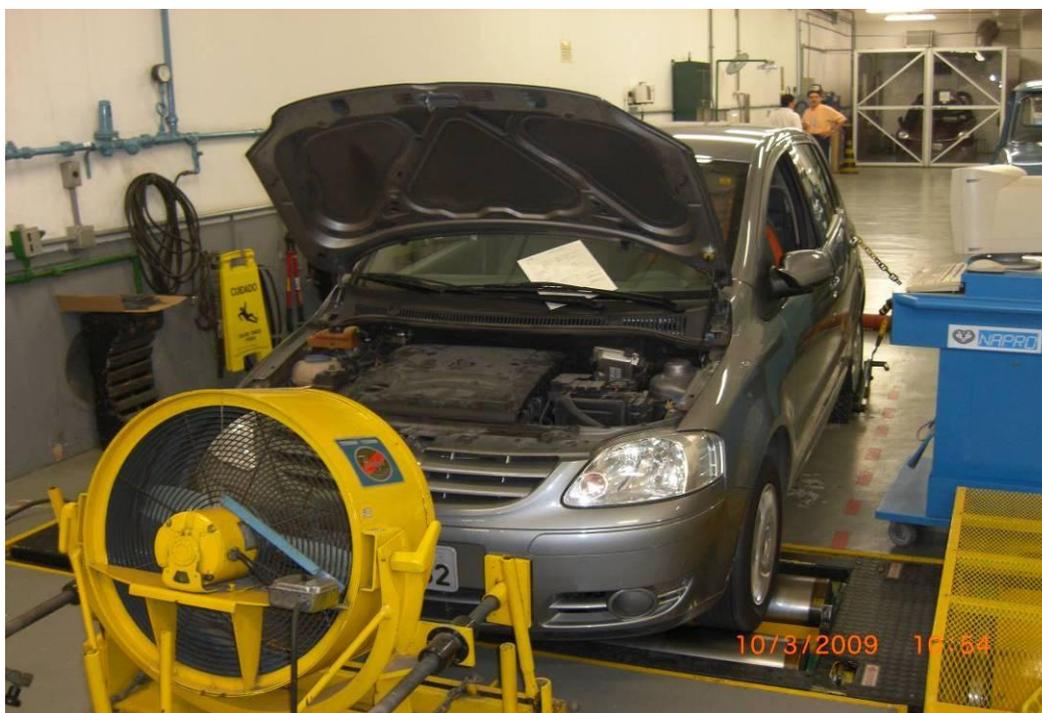


**Figura 21: Foto do ensaio realizado no veículo FOX sem o conversor catalítico**

Na segunda etapa, após a reinstalação do conversor catalítico, o veículo foi testado com o AEHC e com a gasolina padrão, conforme descrito na **Tabela 8** e mostrado na figura 22.

**Tabela 8 - 2ª - Etapa - Ensaio do veículo FOX “com o conversor catalítico”**

Ensaio	Combustível	Data da execução	Condição de ensaio
01	AEHC	10/03/09	urbano
02	AEHC	11/03/09	urbano
03	Gasolina padrão	12/03/09	urbano
04	Gasolina padrão	13/03/09	urbano



**Figura 22: Foto do ensaio realizado no veículo FOX com o conversor catalítico**

‡ AEHC – Álcool etílico hidratado combustível

Para o veículo JUMPER 2.8 L antes da realização do pré-condicionamento e execução dos ensaios, foram instaladas na saída do escapamento um “misturador” e um “duto homogeneizador”. O misturador consistia numa caixa de alumínio, dividida em dois estágios, sendo que o primeiro estágio era composto de pré-filtro e filtros e o segundo um cone de alumínio. O “duto homogeneizador” consistia de uma tubulação de inox com 3 metros de comprimento aproximadamente, conforme indicados nas figuras 23 e 24.

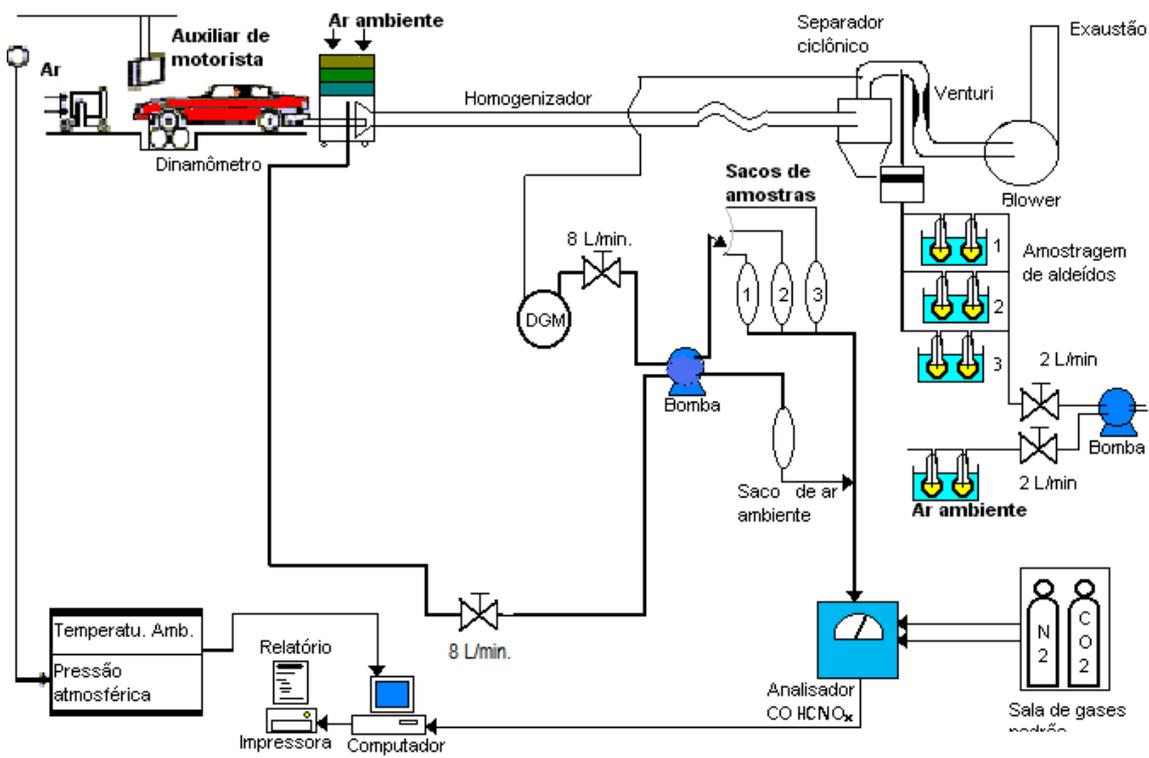


Figura 23: Esquema de amostragem utilizado para o veículo JUMPER.



Figura 24: Foto do ensaio realizado no veículo JUMPER após a instalação do misturador e duto homogeneizador.

A instalação desse sistema foi para assegurar que não ocorresse condensação na linha e que pudesse promover a homogeneização do gás, de maneira análoga ao que ocorre na atmosfera. Uma vez instalado este “sistema”, o veículo foi testado sem a prévia regulagem do motor, utilizando-se como combustível o óleo diesel metropolitano com 2% de biodiesel (B2) e o biodiesel de soja (B100), conforme descrito na **Tabela 9** e mostrado na figura 25.

**Tabela 9 - 3ª Etapa - Ensaio do veículo JUMPER**

Ensaio	Combustível	Data	Condição de ensaio
01	B-2%	16/09/08	urbano
02	B-2% <sup>§</sup>	17/09/08	urbano
03	B-100%	18/09/08	urbano
04	B-100%	19/09/08	urbano



Figura 25: Foto do ensaio realizado no veículo JUMPER

### 3.3.3. PREPARO DA SOLUÇÃO

Na amostragem de aldeídos foi necessária a preparação de duas soluções, sendo uma de absorção e uma de ácido perclórico 1N. No preparo da solução de absorção (solução de DNPH/ACN) foi pesada 150 mg de DNPH pura e esta transferida para um balão volumétrico de 1 litro, dissolvida com acetonitrila e mantida refrigerada até a sua utilização. Para o preparo da solução de ácido perclórico 1N, foi necessário transferir lentamente 85 ml do ácido perclórico concentrado para um balão volumétrico de 1 litro, já contendo aproximadamente 500 ml de água destilada e deionizada, em seguida avolumada com água destilada e deionizada.

<sup>§</sup> B2 – Diesel com 2% de biodiesel

### 3.3.4. PREPARO DO FRASCO LAVADOR

Para realização de cada ensaio, foram separados 4 pares de frascos lavadores de gás na coleta de aldeídos, sendo que em cada frasco, foram transferidos 25 ml da solução de absorção por meio de uma pipeta, onde momento antes de cada ensaio, foram adicionados 5 a 10 gotas da solução de ácido perclórico 1N por meio de um conta gotas.

### 3.3.5. AMOSTRAGEM DE ALDEÍDOS

Para a realização da coleta de aldeídos no veículo FOX, foi utilizada uma linha flexível aquecida próxima ao ponto de amostragem do gás de escapamento diluído e uma linha flexível não aquecida para o ar de diluição, conforme indicado na Figura 26.

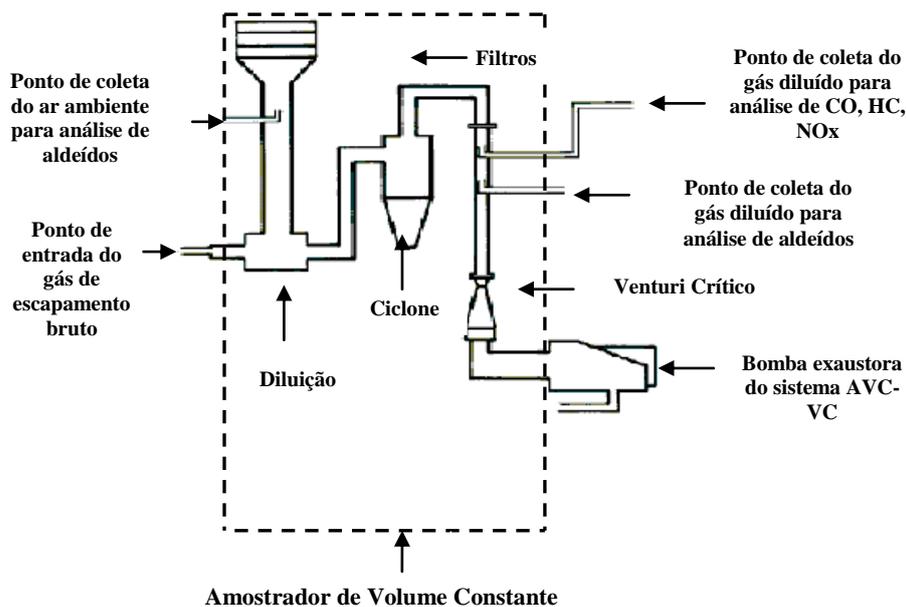


Figura 26: Detalhe do ponto de coleta de aldeídos do gás de escapamento diluído e do ar ambiente

Para a realização de coleta de aldeídos do veículo JUMPER, foi instalado antes da entrada do gás de escapamento diluído na linha flexível aquecida para amostragem de aldeídos, um pré filtro de modo que não houvesse o entupimento dos frascos lavadores de gás,

pelo material particulado emitido durante a realização dos ensaios, conforme indicados nas Figuras 27 e 28.

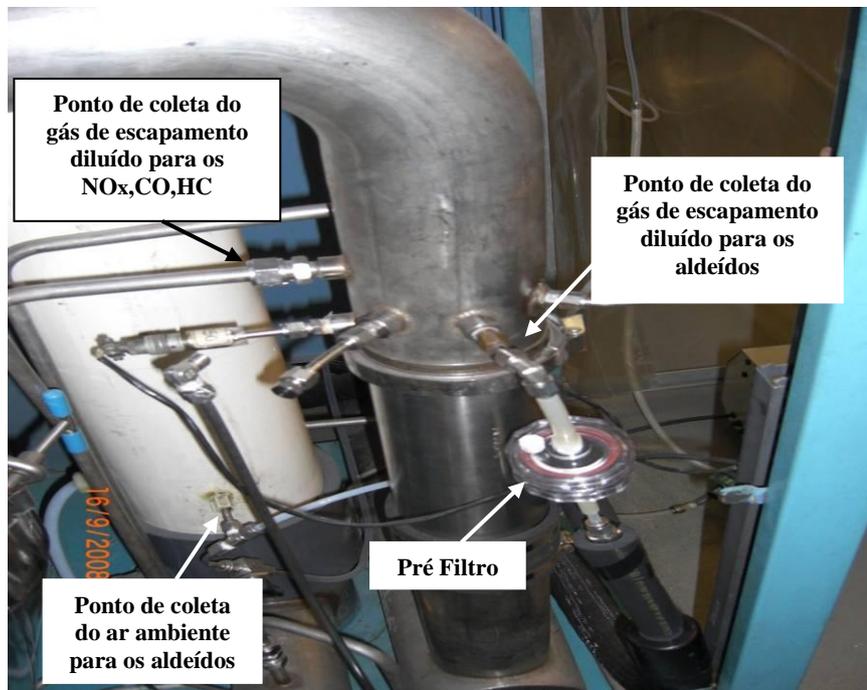


Figura 27: Foto em detalhe do pré filtro instalado antes do ponto de coleta dos aldeídos



Figura 28: Foto do filtro retirado após a realização da coleta de aldeídos

A coleta de aldeídos de cada ensaio foi realizada, borbulhando-se o gás de escapamento diluído para cada fase do ciclo de condução de ensaio (fase transitória fria, fase estabilizada e fase transitória quente) nos frascos lavadores de gás correspondentes, montados em série, dois a dois, contendo a solução de DNPH/ACN acidificada, enquanto que para o ar ambiente foi realizada, borbulhando-se um par de frascos lavadores de gás, contendo a solução de DNPH/ACN acidificada durante todo o ensaio. Em todos os ensaios realizados, a vazão de coleta de aldeídos foi ajustada e mantida em torno de 2 litros por minuto, onde o conjunto de frascos lavadores de gás permaneceu em banho refrigerado a uma temperatura abaixo de 6° C, até o término do ensaio, conforme recomendado na norma ABNT NBR 12026 (2002) e indicados nas Figuras 29 a 32.

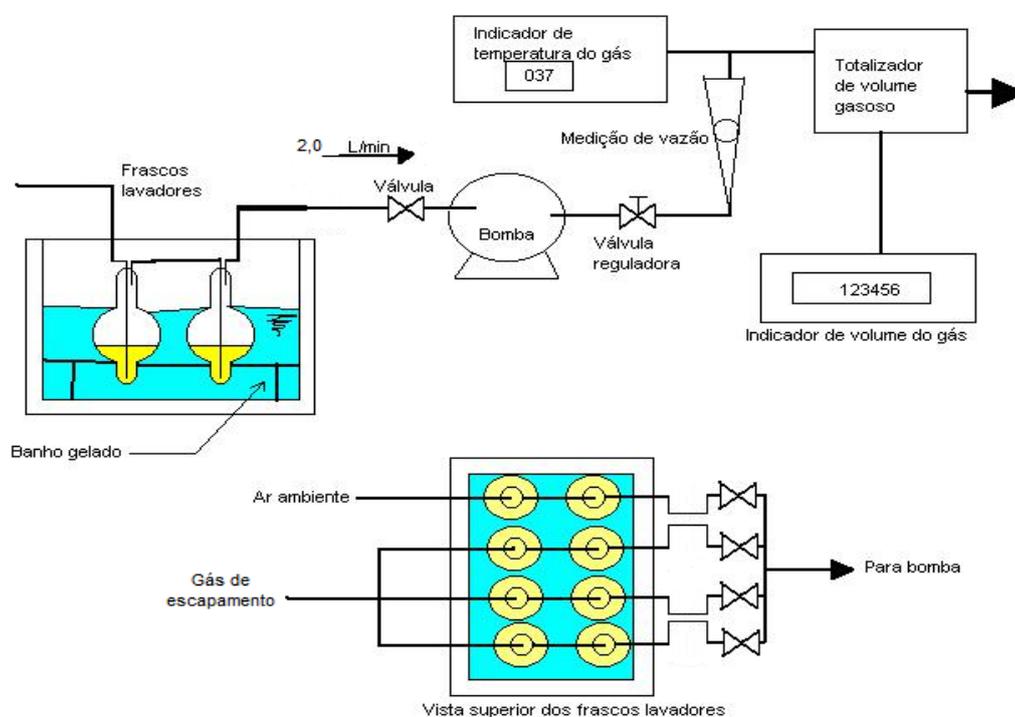


Figura 29: Esquema simplificado da coleta de aldeídos para o veículo FOX

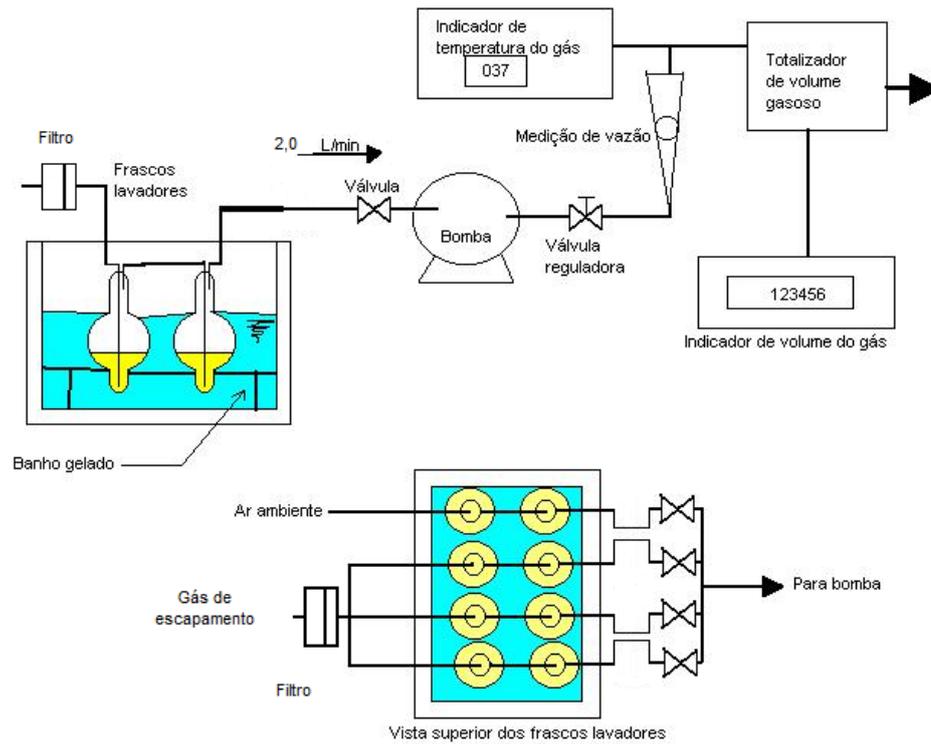


Figura 30: Esquema simplificado na coleta de aldeídos para o veículo JUMPER



Figura 31: Foto do sistema de coleta de aldeídos e álcool

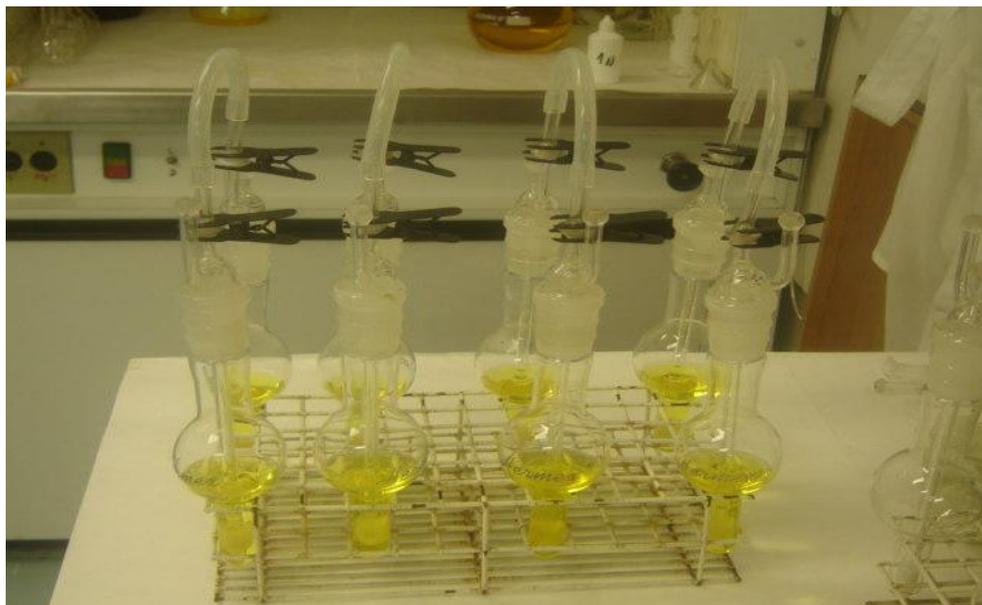


Figura 32: Foto dos frascos lavador de gás contendo a solução de absorção (DNPH/ACN)

Os aldeídos presentes no gás de escapamento diluído e no ar ambiente foram absorvidos na solução de DNPH/ACN e estes pela reação com a solução foram transformados em derivados carbonílicos. Após o ensaio, as soluções contidas nos pares de frascos lavadores de gás, foram transferidas para os balões volumétricos de 100 ml identificados e avolumados com acetonitrila, conforme mostrado na figura 33.



Figura 33: Foto dos balões de 100 ml identificados e avolumados com acetonitrila.

### 3.3.6. ANÁLISE DE ALDEÍDOS

Uma vez transferidas, identificadas e avolumadas, as amostras foram analisadas no cromatógrafo líquido de alto desempenho (CLAD) que estava configurado com um injetor manual (marca Rheodyne modelo 7125) com “loop” de 10  $\mu$ L; uma coluna de fase reversa do tipo octadecilsilano (O.D.S.) – C 18 de 25 cm x 4.6 ID x 5  $\mu$ m (marca Dupont), um detector de absorvância no ultravioleta/visível (marca Jasco modelo UV-970), ajustado para o comprimento de onda a 365 nanômetros; uma bomba analítica de alta pressão (marca Jasco modelo PU-980), ajustado para uma vazão constante de 1 mL/minuto, operando com uma fase móvel na proporção de 65 % de acetonitrila e 35 % de água destilada em volume no modo isocrático.

Os derivados de aldeídos foram identificados e quantificados no integrador (marca Varian modelo 4400), conforme figura 34 e método utilizado para determinar as concentrações dos derivados carbonílicos, foi o método de padronização externa, que baseia se na proporcionalidade das áreas sob os picos cromatográficos relativos ao padrão e à amostra.



Figura 34: Foto do cromatógrafo líquido de alto desempenho – CLAD e do integrador utilizados nos ensaios.

### 3.3.7. ANÁLISE DOS GASES

Após amostragem e ao término de cada ensaio realizado no veículo FOX, os gases de cada fase de ensaio (fase fria, estabilizada e quente) e o ar de diluição, retidos nos sacos de coletas (bags), foram encaminhados por meio de uma bomba à vácuo e lidos nos analisadores de gases, conforme estabelecido na norma ABNT NBR 6601 e mostrado nas figuras 35 e 36.



Figura 35: Foto dos antigos analisadores de gases utilizados nos ensaios do veículo FOX (ciclo Otto).



Figura 36: Foto dos novos analisadores de gases utilizados nos ensaios do veículo FOX (ciclo Otto).

Devido à realização da substituição da bancada de analisadores existentes no laboratório, por novos analisadores com faixa menores, ocorrida no ano de 2008 para o atendimento dos limites de emissões estabelecidos no PROCONVE e por não conhecermos o comportamento do veículo JUMPER quanto a suas emissões e para evitar uma contaminação no equipamento e possível entupimento na linha de amostragem, não foi realizada a leitura dos gases na bancada nova de analisadores do laboratório nos ensaios realizados com o veículo JUMPER.

A amostragem foi realizada em conjuntos de sacos coletas (bags) independente àquela utilizada no laboratório ao término de cada ensaio.

Os gases de cada fase de ensaio (fase fria, estabilizada e quente) e o ar de diluição retidas nos sacos de coletas (bags), foram encaminhados por meio de uma bomba à vácuo e lidos no analisador de gases por infravermelho para os gases de CO, HC, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, conforme mostrado nas figuras 37 e 38.



Figura 37: Foto do analisador de gases utilizado nos ensaios do veículo JUMPER (ciclo Diesel)



Figura 38 Foto do analisador de gases por infravermelho utilizado nos ensaios do veículo JUMPER

### **3.4. CALIBRAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO**

#### **3.4.1. CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTO DESEMPENHO (CLAD)**

O cromatógrafo foi calibrado para uma faixa de leitura 0,01 ug/ml a 20,0 ug/ml e antes de cada ensaio, foi utilizado um padrão diário para verificação da curva de calibração.

#### **3.4.2. ANALISADORES DE GASES**

Os analisadores de bancada para gases foram calibrados antes de cada leitura ser realizada. Sua curva de calibração foi determinada com a periodicidade de três meses. A concentração e pureza dos gases utilizados foram certificados pelos fornecedores.

O analisador de gases por infravermelho foi calibrado antes dos ensaios, com os gases de calibração disponível no laboratório da CETESB.

### **3.5. CÁLCULOS DOS RESULTADOS**

Após a realização das análises dos poluentes, os dados registrados no formulário de ensaio, foram digitados em uma planilha eletrônica, cuja seqüência de cálculos está descrita no Apendice 1.

# Resultados e Discussão

---

## 4.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1.1. RESULTADOS

O veículo FOX ano e modelo 2005, equipado com motor 1.6 FLEX foi testado 16 vezes, sendo 12 vezes sem o conversor catalítico, com 51.000 quilômetros e 71.000 quilômetros rodados e 4 vezes com o conversor catalítico, com 90.000 quilômetros rodados.

Na primeira etapa, dos 12 ensaios realizados no veículo sem o conversor, 7 ensaios foram realizados com o álcool etílico hidratado e 5 ensaios com a gasolina padrão como combustível. A síntese dos resultados destes ensaios pode ser verificada na **Tabela 10** e **Tabela 11**:

**Tabela 10 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX sem o conversor catalítico, realizado com o álcool etílico hidratado combustível – AEHC.**

Ensaio	Data	CO	CO <sub>2</sub>	HC	NO <sub>x</sub>	NMHC	Formal	Acetal	Aldeídos Totais	Autonomia (km/L)	Hodômetro de Ensaio (km)	Ciclo condução
01	23/10/07	6,658	168,60	1,153	1,877	1,049	<i>0,004*</i>	<i>0,012*</i>	<i>0,017*</i>	7,46	51063	Urbano
02	23/10/07	6,320	164,50	1,004	1,914	0,906	<i>0,068</i>	<i>0,201</i>	<i>0,269</i>	7,67	51115	
03	24/10/07	6,551	166,00	1,108	1,898	1,009	<i>0,064</i>	<i>0,198</i>	<i>0,262</i>	7,58	51167	
04	24/10/07	5,777	142,90	0,859	1,577	0,781	<i>0,070</i>	<i>0,197</i>	<i>0,267</i>	8,81	51260	
05	24/10/07	5,897	159,50	0,684	1,777	0,606	<i>0,059</i>	<i>0,164</i>	<i>0,223</i>	7,97	51279	
06	27/05/08	6,808	192,60	0,959	2,042	0,884	<i>0,006</i>	<i>0,014</i>	<i>0,020*</i>	6,60	70015	
07	28/05/08	6,876	191,40	0,828	2,018	0,750	<i>0,000</i>	<i>0,002</i>	<i>0,002*</i>	6,65	70067	
<b>Média</b>		<b>6,412</b>	<b>169,357</b>	<b>0,942</b>	<b>1,872</b>	<b>0,855</b>	<b>0,065</b>	<b>0,190</b>	<b>0,255</b>	<b>7,53</b>		

\*Dados não incluídos na média\*

**Tabela 11 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX sem o conversor catalítico, realizados com a gasolina padrão.**

Ensaio	Data	CO	CO <sub>2</sub>	HC	NO <sub>x</sub>	NMHC	Formal	Acetal	Aldeídos Totais	Autonomia (km/L)	Hodômetro de ensaio (km)	Ciclo condução
01	25/10/07	6,281	179,60	1,092	2,808	1,040	<i>0,029</i>	<i>0,020</i>	<i>0,049</i>	12,25	51395	Urbano
02	25/10/07	5,860	156,10	0,934	2,439	0,893	<i>0,026</i>	<i>0,017</i>	<i>0,043</i>	14,04	51430	
03	25/10/07	5,397	144,00	0,839	2,383	0,802	<i>0,033</i>	<i>0,017</i>	<i>0,050</i>	15,23	51577	
04	29/05/08	7,312	196,10	0,922	2,792	0,880	<i>0,008*</i>	<i>0,010*</i>	<i>0,018*</i>	11,23	70133	
05	30/05/08	7,394	202,70	0,969	2,820	0,929	<i>0,012*</i>	<i>0,012*</i>	<i>0,024*</i>	10,00	70185	
<b>Média</b>		<b>6,449</b>	<b>175,70</b>	<b>0,951</b>	<b>2,648</b>	<b>0,909</b>	<b>0,029</b>	<b>0,018</b>	<b>0,047</b>	<b>12,55</b>		

\*Dados não incluídos na média\*

Observando os resultados do veículo sem o catalisador, a média dos aldeídos totais com o etanol hidratado foi de 0,255 g.km<sup>-1</sup> e 0,047 g.km<sup>-1</sup> com a gasolina padrão. A discussão dos resultados está em 4.1.2.

Na segunda etapa, foram realizados 4 ensaios no veículo com o catalisador, onde 2 foram realizados com o álcool etílico hidratado e 2 com a gasolina padrão. A síntese dos resultados destes ensaios pode ser verificada na **Tabela 12** e **Tabela 13**:

**Tabela 12 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX com o conversor catalítico, realizado com o álcool etílico hidratado combustível – AEHC.**

Ensaio	Data	CO	CO <sub>2</sub>	HC	NO <sub>x</sub>	NMHC	Formal	Acetal	Aldeídos Totais	Autonomia (km/L)	Hodômetro de ensaio (km)	Ciclo condução
01	10/03/09	0,504	199,80	0,104	0,053	0,077	<b>0,002</b>	<b>0,015</b>	<b>0,017</b>	6,78	96341	Urbano
02	11/03/09	0,436	198,30	0,106	0,045	0,082	<b>0,003</b>	<b>0,017</b>	<b>0,020</b>	6,84	96359	
<i>Média</i>		<b>0,470</b>	<b>199,05</b>	<b>0,105</b>	<b>0,049</b>	<b>0,080</b>	<b>0,003</b>	<b>0,016</b>	<b>0,019</b>	<b>6,81</b>		

**Tabela 13 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo FOX com o conversor catalítico, realizado com a gasolina padrão.**

Ensaio	Data	CO	CO <sub>2</sub>	HC	NO <sub>x</sub>	NMHC	Formal	Acetal	Aldeídos Totais	Autonomia (km/L)	Hodômetro de ensaio (km)	Ciclo condução
01	12/03/09	0,295	200,20	0,059	0,095	0,050	<b>0,0019</b>	<b>0,0049</b>	<b>0,007</b>	11,76	96387	Urbano
02	13/03/09	0,393	201,60	0,077	0,110	0,065	<b>0,0014</b>	<b>0,0022</b>	<b>0,004</b>	11,67	96405	
<i>Média</i>		<b>0,344</b>	<b>200,90</b>	<b>0,068</b>	<b>0,102</b>	<b>0,058</b>	<b>0,0017</b>	<b>0,0035</b>	<b>0,005</b>	<b>11,71</b>		

Nos resultados do veículo com o catalisador, a média dos aldeídos totais foi de 0,019 g.km<sup>-1</sup> com o etanol hidratado e 0,005 g.km<sup>-1</sup> com a gasolina padrão.

Observando os resultados das emissões, verificou-se um aumento significativo na emissão de CO<sub>2</sub>, nos ensaios realizados no período de 27/05/2008 a 30/05/2008 no veículo sem o catalisador e no período de 10/03/2009 a 13/03/2009 com catalisador. Também, observou-se uma diminuição significativa na emissão de formaldeído e acetaldeído nos ensaios realizados no veículo sem o catalisador nos dias 27/05/2008 a 30/05/2008. A discussão dos resultados está em 4.1.2.

Na terceira etapa foi realizado o teste no veículo JUMPER ano e modelo 2006, equipado com motor 2.8 L diesel e com 148.500 quilômetros rodados, sendo 2 vezes testados com o óleo diesel metropolitano (B2) e 2 vezes com o biodiesel de soja (B100). A síntese dos resultados destes ensaios pode ser verificada na **Tabela 14** e **Tabela 15**.

**Tabela 14 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo JUMPER, realizado com diesel metropolitano (B2)**

Ensaio	Data	CO	CO <sub>2</sub>	HC	NO <sub>x</sub>	NMHC	Formal	Acetal	Aldeídos Totais	Autonomia (km/L)	Hodômetro de ensaio (km)	Ciclo condução
01	16/09/08	Nd <sup>(*)</sup>	271,60	0 <sup>(*)</sup>	0,745	X	0,008	0,004	0,012	Não calculado	148496	Urbano
02	17/09/08	Nd <sup>(*)</sup>	272,20	0 <sup>(*)</sup>	0,940	X	0,015	0,009	0,024	Não calculado	148515	
<b>Média</b>			<b>271,90</b>		<b>0,842</b>	<b>X</b>	<b>0,011</b>	<b>0,007</b>	<b>0,018</b>			

(\*) Não detectado no analisador de gás por infravermelho dispersivo.

**Tabela 15 - Resultados das emissões em g.km<sup>-1</sup> dos ensaios do veículo JUMPER, realizado com biodiesel de soja (B100).**

Ensaio	Data	CO	CO <sub>2</sub>	HC	NO <sub>x</sub>	NMHC	Formal	Acetal	Aldeídos Totais	Autonomia (km/L)	Hodômetro de ensaio (km)	Ciclo condução
01	18/09/08	Nd <sup>(*)</sup>	274,70	0 <sup>(*)</sup>	1,199	X	0,021	0,008	0,030	Não calculado	148595	Urbano
02	19/09/08	Nd <sup>(*)</sup>	282,80	0 <sup>(*)</sup>	1,178	X	0,019	0,008	0,027	Não calculado	148646	
<b>Média</b>			<b>278,75</b>		<b>1,189</b>	<b>X</b>	<b>0,020</b>	<b>0,008</b>	<b>0,028</b>			

(\*) Não detectado no analisador de gás por infravermelho dispersivo.

Em relação aos resultados de HC e CO constarem “Nd” nas Tabelas 14 e 15, foi em virtude do equipamento (analisador de gases por infravermelho) utilizado nos ensaios, não ser sensível a concentração emitida pelo veículo, uma vez que o gás de escapamento (as

amostras) foi diluído de 15 a 20 vezes com o ar ambiente.

Observando os resultados do veículo Diesel, a média dos aldeídos totais foi de 0,018 g.km<sup>-1</sup> com o B2 e 0,029 g.km<sup>-1</sup> com o B100. A discussão dos resultados está em 4.1.2.

Nesta etapa também, além de medir as emissões de formaldeído e acetaldeído, no veículo JUMPER, foram medidas as demais carbonilas. A síntese dos resultados pode ser verificada na **Tabela 16 e Tabela 17**.

**Tabela 16 – Resultados das carbonilas medidas em mg.km<sup>-1</sup> nos ensaios realizados no veículo JUMPER, com B2.**

Ensaio	Data	Comb.	Formal	Acetal	Acrol.	Prop.	Mec +But	Benzal	Soma dos Aldeídos	Autonomia (Km/L)	Ciclo condução
01	16/09/08	B-2	7,55	4,46	2,66	0,40	0,37	0,17	15,60	Não calculado	Urbano
02	17/09/08	B-2	14,94	8,87	5,83	0,61	0,66	0,28	31,19	Não calculado	
<i>Média</i>			<i>11,25</i>	<i>6,67</i>	<i>4,25</i>	<i>0,50</i>	<i>0,51</i>	<i>0,22</i>	<i>23,40</i>		

**Tabela 17 - Resultados das carbonilas medidas em mg. km<sup>-1</sup> nos ensaios realizados no veículo JUMPER, com B100.**

Ensaio	Data	Comb.	Formal	Acetal	Acrol.	Prop.	Mec +But	Benzal	Soma dos Aldeídos	Autonomia (Km/L)	Ciclo condução
01	18/09/08	B-100	21,13	8,34	6,22	0,54	0,42	0,40	37,05	Não calculado	Urbano
02	19/09/08	B-100	18,78	7,55	5,22	0,58	0,44	0,00	32,57	Não calculado	
<i>Média</i>			<i>19,96</i>	<i>7,94</i>	<i>5,72</i>	<i>0,56</i>	<i>0,43</i>	<i>0,20</i>	<i>34,81</i>		

Observando os resultados do veículo Diesel, verificou que a emissão de NOx do 1º ensaio realizado com B2 foi 26% menor em relação ao 2º ensaio e sua média foi 41% menor em relação a média com o B100.

#### 4.1.2. DISCUSSÃO

Nos 4 ensaios realizados com o veículo JUMPER, além de medir o formaldeído, acetaldeído, acroleína, propionaldeído, MEC+ butiraldeído e benzaldeído, observou-se a presença das outras carbonilas na emissão do escapamento, tais como: crotonaldeído, metacroleína, 2-butanona, valeraldeído e p-tolualdeído, entretanto, os mesmos não foram quantificados, em razão de não dispormos padrões individuais.

Os ensaios demonstraram que as emissões de formaldeído e acetaldeído foram predominantes e representaram em média respectivamente 48% e 29% com o uso do B2 e 57% e 23% com o uso do B100% como combustível.

Os ensaios demonstraram que a emissão de acroleína não era desprezível, pois representou em média, respectivamente de 18% e 16,5% das carbonilas quantificadas, com o uso do B2 e B100 como combustível.

Verificou-se que as emissões de formaldeído, acetaldeído e acroleína representaram 96% dos aldeídos quantificados.

As Figuras 39, 40 e 41 mostram as proporções das emissões dos aldeídos emitidos e quantificados nos ensaios.

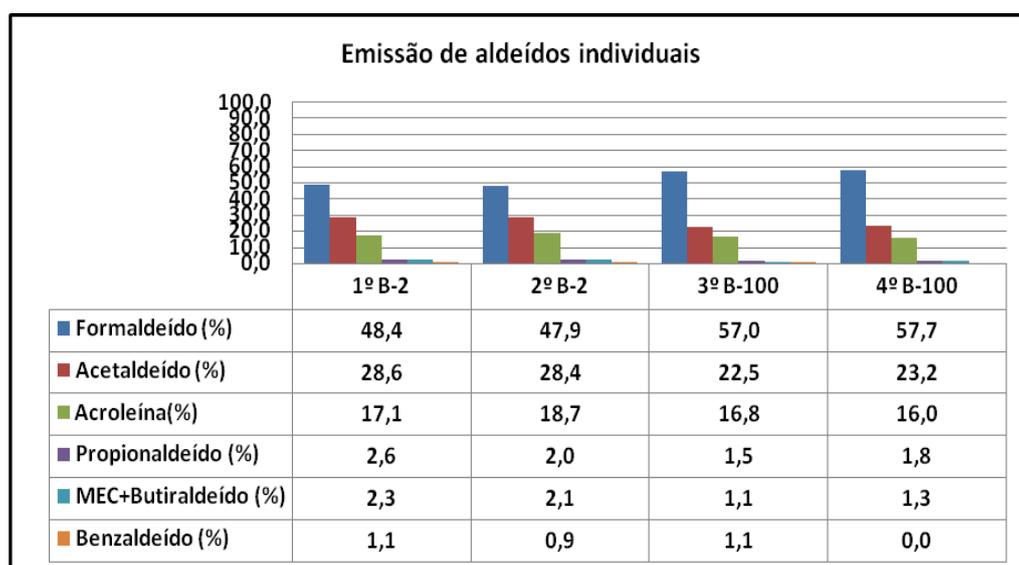


Figura 39: Resultados das emissões individuais de aldeídos do veículo JUMPER em %.

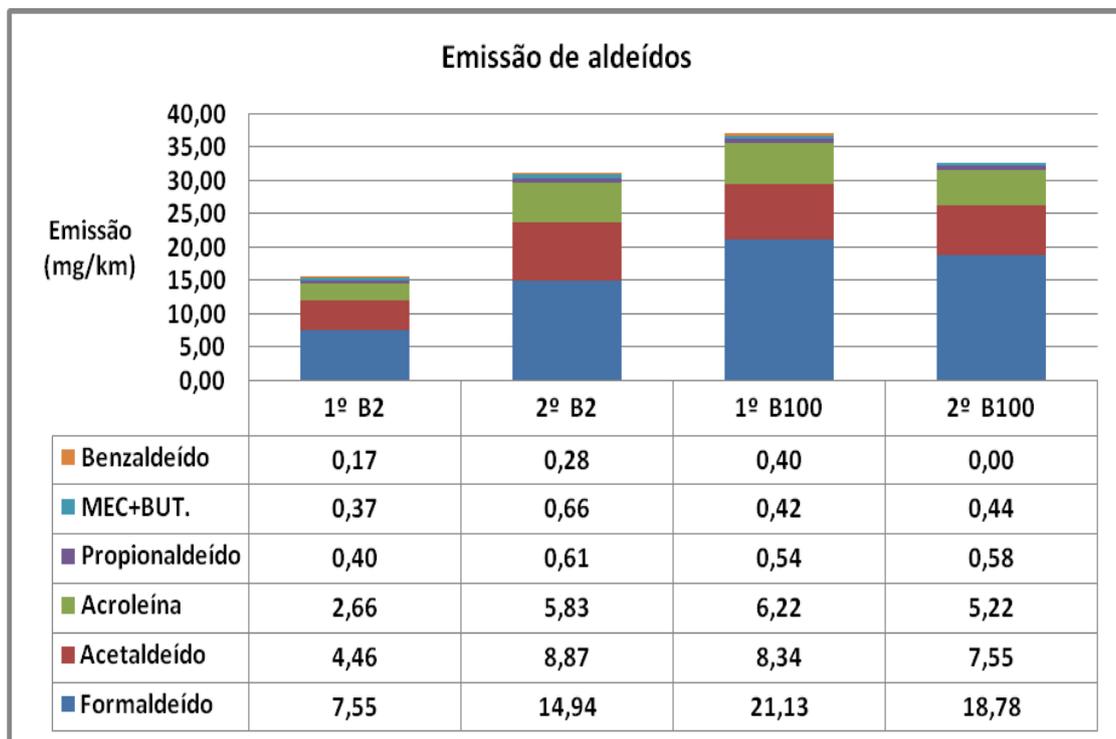


Figura 40: Resultados das emissões individuais de aldeídos do veículo JUMPER em mg.km<sup>-1</sup>.

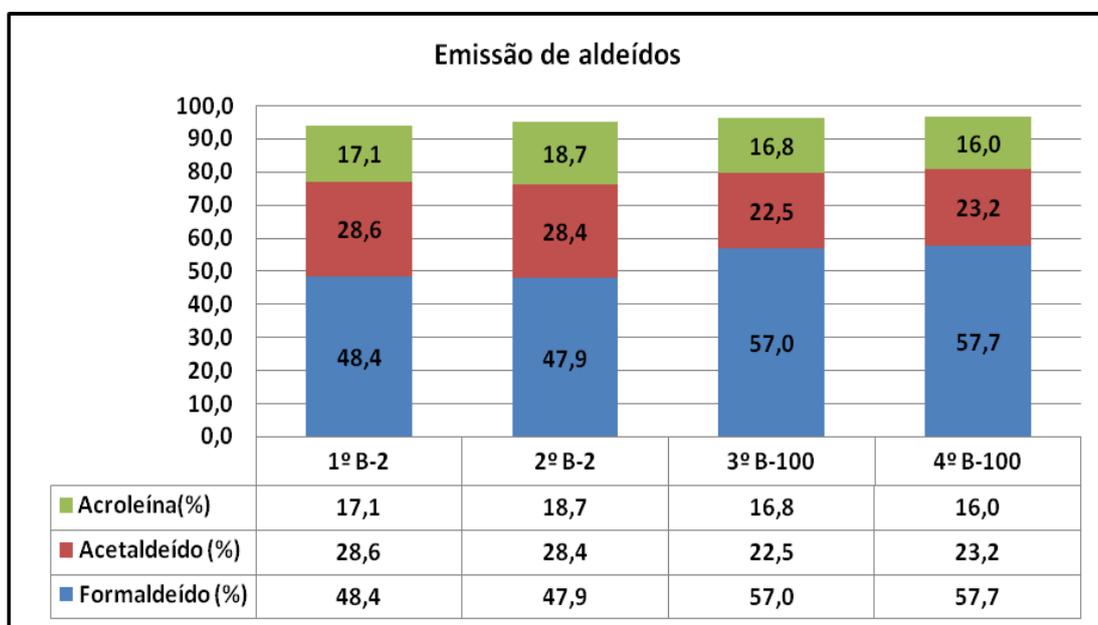


Figura 41: Resultados da soma das emissões de formaldeído, acetaldeído e acroleína no veículo JUMPER.

Verificou-se que o uso de biodiesel (B100) como combustível, no veículo testado sem prévia regulagem, apresentou um aumento das emissões de formaldeído + acetaldeído da ordem de 55% em relação ao diesel metropolitano, conforme mostra a Figura 43, da mesma forma observada nos trabalhos de outros pesquisadores, da ordem de 1 a 35%, citados no item 2.1.7 da revisão bibliográfica, porém com o uso de 20% de biodiesel ao diesel fóssil.

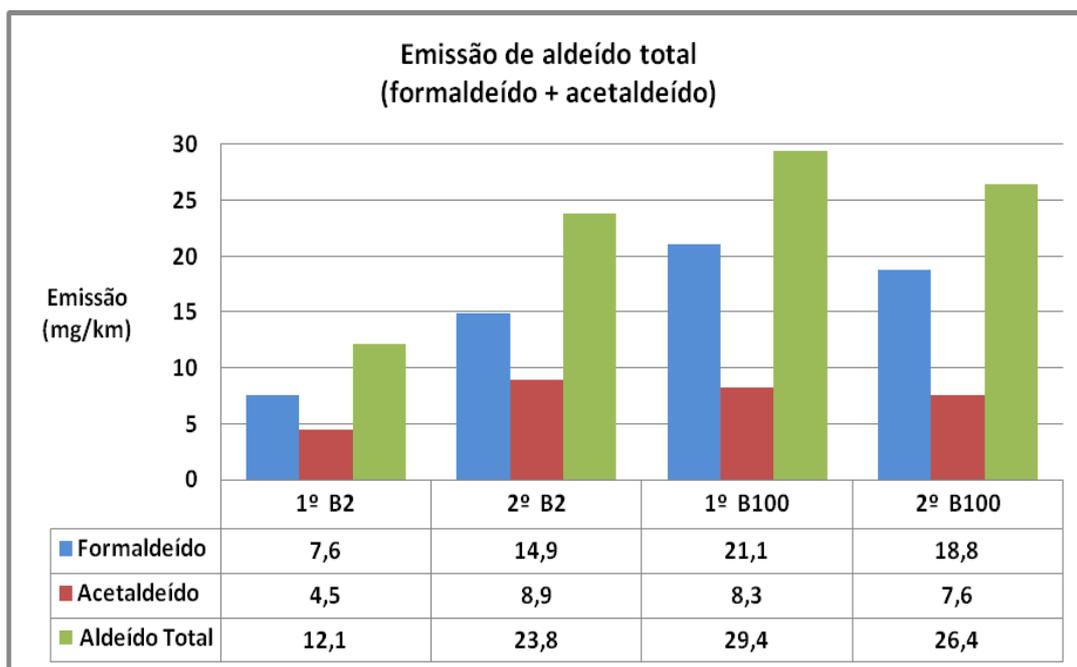


Figura 42: Resultados das emissões de aldeído total no veículo JUMPER.

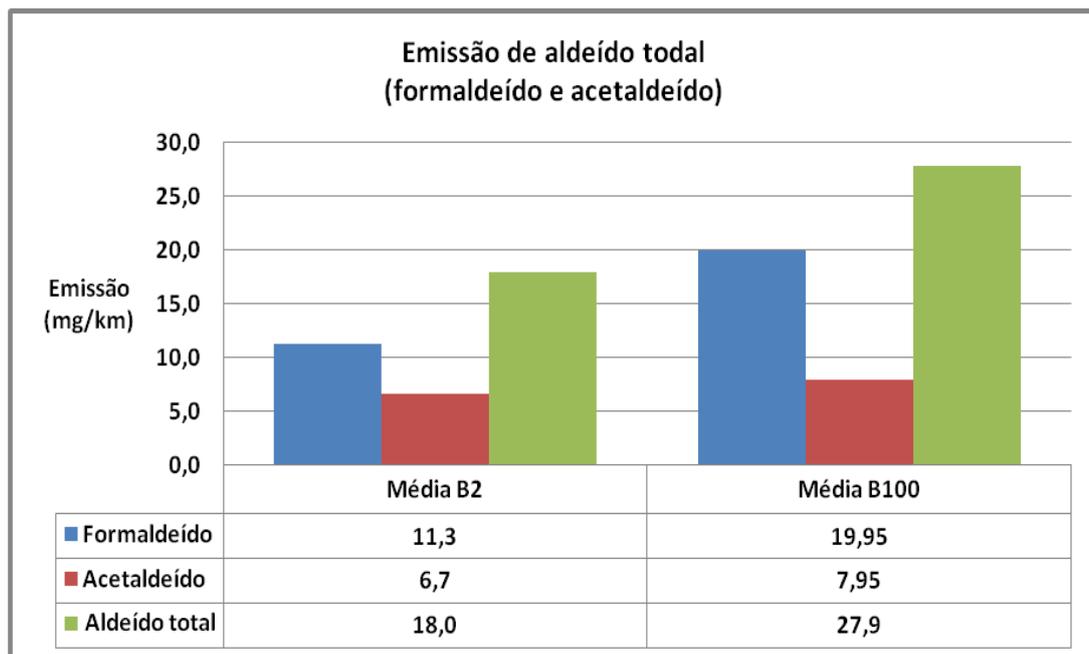


Figura 43: Resultados das emissões médias dos dois ensaios de aldeído total no veículo JUMPER.

Observou-se que as emissões dos aldeídos (formaldeído + acetaldeído) do veículo Jumper (ciclo Diesel) com o uso do B2 e B100, foram relativamente superiores a emissão do veículo FOX (ciclo Otto), ficando próximo ao limite de emissão estabelecido de  $30,0 \text{ mg.km}^{-1}$  no PROCONVE para os veículos leves passageiro novos do ciclo Otto a partir de 1997 e para os veículos comerciais novos do ciclo Otto a partir de 2007 e superior ao fator médio de emissão para o veículo do ano 2005 descrito na Tabela 4 (página 51) e conforme mostrado na figura 44. Cabe ressaltar que somente o veículo do ciclo Otto possuía catalisador e levar em consideração o peso e a capacidade de carga no veículo do ciclo Diesel, uma vez que o esforço exercido no dinamômetro não foram os mesmos nos dois veículos ensaiados.

Os resultados deste trabalho e o estudo realizado em 4 veículos do ciclo Diesel por Abrantes et al., 2002, utilizando-se o mesmo ciclo de condução, porém com o uso do diesel metropolitano, demonstraram que alguns veículos do ciclo Diesel emitiam muito mais aldeídos do que os veículos do ciclo Otto em circulação.

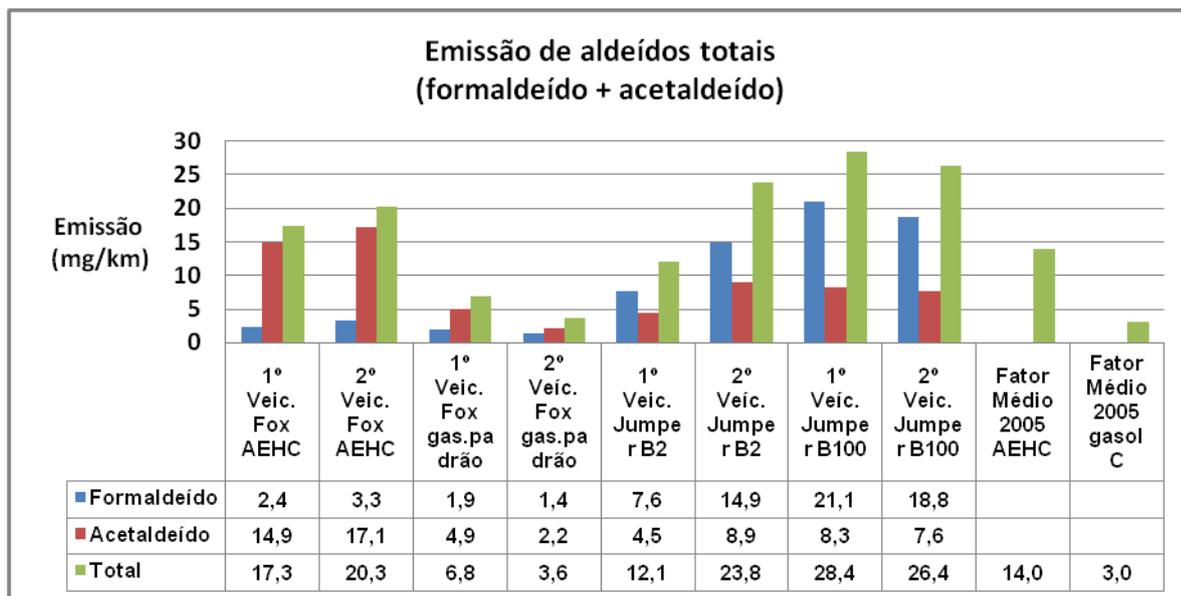


Figura 44: Resultado comparativo das emissões de formaldeído e acetaldeído entre o veículo FOX, o veículo JUMPER e fator médio de emissão do veículo de mesmo ano de fabricação (2005).

Em relação ao NO<sub>x</sub>, após realizarmos a coleta dos gases nos sacos (bags), observou-se uma degradação do NO<sub>x</sub> entre 21% e 53%, uma vez exposto na presença de luz, fato este ocorrido no 1º ensaio e confirmado nos demais ensaios, após deixarmos os sacos(bags), contendo gases e realizarmos a leitura no analisador após 1 hora, conforme mostra a Tabela 18, o que mostra uma cautela na amostragem deste gás. Os ensaios demonstraram que o NO<sub>x</sub> deve ser analisado imediatamente após a sua coleta. Caso não seja realizada sua leitura imediatamente após a coleta, recomenda-se que os bags sejam protegidos contra presença de luz.

**Tabela 18 - Leitura realizada nos sacos de coleta do veículo Jumper.**

Ensaio	Leitura de NO <sub>x</sub> (ppm) realizada no analisador						Degradação (%)		
	Após ensaio			Após 1 hora					
	fase 1	fase 2	fase 3	fase 1	fase 2	fase 3	fase 1	fase 2	fase 3
01	nr	nr	nr	30	25	34			
02	36	29	45	27	23	31	25,0	21,0	31,0
03	44	34	60	23	20	28	48,0	41,0	53,0
04	45	33	58	nr	nr	nr			
	nr = não realizado								

Nos 16 ensaios realizados com o veículo FOX, foram medidos somente as emissões de formaldeído e acetaldeído, uma vez que à soma destes aldeídos, está regulamentado na legislação brasileira para os veículos leves novos do ciclo Otto, segundo o PROCONVE.

Observou-se no 1º ensaio realizado no veículo sem o conversor catalítico (23/10/2007) que o resultado da emissão de aldeído total ( $0,017 \text{ g.km}^{-1}$ ) estava na mesma ordem de grandeza da emissão encontrada nos ensaios realizados no veículo com catalisador (média  $0,019 \text{ g.km}^{-1}$ ), ou seja, muito abaixo do esperado, provavelmente devido uma falha na linha de amostragem deste poluente, não ocorrida nos ensaios subseqüentes realizados no mesmo período e não observada nos demais poluentes (CO, HC e  $\text{NO}_x$ ), razão pela qual o aldeído total não foi considerado para efeito do cálculo da média, conforme mostrado na tabela 10.

Observou-se nos 4 ensaios realizados no período de 27/05/2008 a 30/05/2008, 2 com AEHC e 2 com gasolina padrão, que o resultado da emissão de aldeído total estava muito abaixo ( $0,002 \text{ g.km}^{-1}$ ) ou na mesma ordem de grandeza da emissão encontrada nos ensaios realizados com catalisador (média  $0,019 \text{ g.km}^{-1}$ ), provavelmente devido uma falha na linha de amostragem deste poluente e não observada nos demais poluentes (CO, HC e  $\text{NO}_x$ ), razão pela qual o aldeído total não foi considerado para efeito do cálculo da média, conforme mostrados nas tabelas 10 e 11.

Observou-se nos ensaios realizados no veículo com o conversor catalítico, que estava com 90.000 quilômetros percorridos, que a soma da emissão de formaldeído e acetaldeído, embora acima do valor de fator médio de emissão de aldeídos de veículos leves com mesmo ano de fabricação, o mesmo atendia os limites estabelecidos no PROCONVE de  $30 \text{ mg.km}^{-1}$  para aldeído total (formaldeído + acetaldeído), conforme mostra a figura 45.

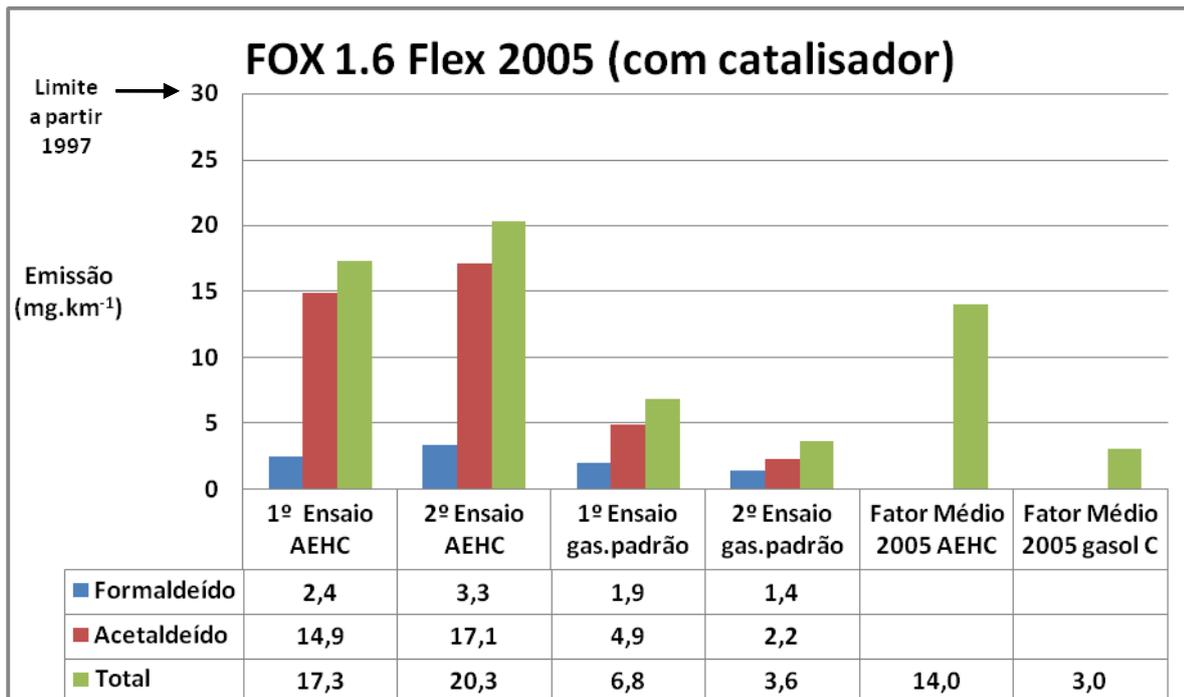


Figura 45 – Resultados das emissões de formaldeído e acetaldeído no veículo FOX testados com AEHC e gasolina padrão.

Observou-se nos ensaios realizados no período de 27/05/2008 a 30/05/2008 no veículo sem o catalisador, testados com AEHC e gasolina padrão, uma leitura mais alta e significativa na emissão de CO<sub>2</sub>, porém sem conhecer a causa, uma vez que foram revisados todos os dados obtidos para o emissão do relatório e não observada nas emissões de NO<sub>x</sub>, HC e CO. Verificou-se que no mês de março de 2008, foi realizada a troca dos analisadores na bancada existente do laboratório, por novos analisadores de faixa menores de concentração, entretanto, não sendo a causa da obtenção das leituras mais altas encontradas nos ensaios, pois os gases de calibração foram os mesmos utilizados na primeira etapa de ensaios.

# Conclusões e Sugestões

---

## 5.1. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu conhecer as emissões de aldeídos de um veículo Diesel, com o uso do diesel metropolitano contendo 2% de biodiesel (B2) e com o biodiesel de soja (B100).

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que, com exceção do trabalho de Siegl *et al.* (1999) que avaliou a emissão em veículos equipados com conversores catalíticos, que reduzem significativamente a emissão dos poluentes, as concentrações de emissão do veículo à Diesel de 12,1 a 23,8 mg.km<sup>-1</sup> para o B2 e 26,4 a 28,4 mg.km<sup>-1</sup> para o B100 são de mesma magnitude ou superior ao limite atual do PROCONVE de 20,0 mg.km<sup>-1</sup> para os veículos leves novos de passageiros.

A mesma conclusão faz-se quando se compara os resultados apresentados com os fatores médios de emissão de aldeídos de veículos leves de ignição por centelha com mesmo ano de fabricação. Tomando por exemplo os resultados obtidos por Abrantes *et al.* (2002), o fator médio de emissão de aldeídos totais foi 58,7 mg.km<sup>-1</sup>, valor superior aos fatores médios de veículos Otto fabricados em 1995 de 25 mg.km<sup>-1</sup> para veículos gasool e 42 mg.km<sup>-1</sup> para os veículos a etanol (Cetesb, 2008).

Pôde-se, observar nesse trabalho que a emissão do veículo Diesel em relação à emissão de aldeídos para o veículo Otto, não é desprezível, mas cabe ressaltar que somente o

veículo do ciclo Otto estava com catalisador e que também deva se levar em consideração o peso e a capacidade de carga dos dois veículos, uma vez que o esforço exercido pelos veículos ensaiados no dinamômetro não foram os mesmos.

Desde 1992 o PROCONVE passou a exigir dos veículos leves novos do ciclo Otto, o limite de emissão da soma dos aldeídos (formaldeído e acetaldeído) de  $150 \text{ mg.km}^{-1}$ . Em 1997, esse limite foi reduzido para  $30 \text{ mg.km}^{-1}$ , ou seja, redução de 80%. Em 1998, esse programa passou a exigir dos veículos leves comerciais novos do ciclo Otto, o limite de  $30 \text{ mg.km}^{-1}$  para os veículos com massa de ensaio de até 1.700 kg e o limite de emissão de  $60 \text{ mg.km}^{-1}$  para os veículos com massa de ensaio maior que 1.700 kg e a partir de 2009 estes limites foram reduzidos para  $20 \text{ mg.km}^{-1}$  e  $40 \text{ mg.km}^{-1}$ , respectivamente.

Tendo em vista a tendência de crescimento da frota de veículos a Diesel e da adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel de origem fóssil, com perspectiva de substituição parcial ou total do combustível nos próximos anos, o presente trabalho mostra que o estabelecimento de limites de emissão para aldeídos torna-se viável e a ser considerado.

Considerando que toda medida para controlar a incidência de ozônio na troposfera deve ser analisada, restringir a emissão de aldeídos na atmosfera é importante, pois os aldeídos apresentam riscos para a saúde humana, contribuem para o aumento das taxas de morbidade e mortalidade da biota, além de participarem significativamente nas reações fotoquímicas de formação de ozônio na baixa troposfera.

Portanto, conclui-se que a realização de mais estudos, inclusive com ensaios realizados em dinamômetro de motores e com outras categorias de veículos, contribuirá para detalhar o perfil das emissões de aldeídos da frota dos veículos a Diesel, com o uso de B2, biodiesel e suas misturas, além de determinar fatores de deterioração destes veículos, bem como ajudar no inventário de emissões destes poluentes, como previsto na resolução CONAMA nº 403 de 11/11/2008, sendo uma importante medida para garantir o bem estar da saúde pública.

## 5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realização de ensaios em dinamômetro de chassi com o uso de diesel metropolitano, biodiesel e suas misturas, com outras categorias de veículos (leve e pesado), outros ciclos de condução e realização de ensaios em dinamômetro de motor, visando a vazão e ponto ideal de coleta de aldeídos, em particular o formaldeído, acetaldeído e a acroleína, este último para averiguar sua participação nas emissões de aldeídos, bem como a realização de medição de combustível pelo método gravimétrico.

Realização de ensaios para verificar a interferência e degradação do  $\text{NO}_x$  na presença de luz durante a coleta nos ensaios, conforme observado neste trabalho.



# Referências Bibliográficas

---

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6601**: Veículos rodoviários automotores leves – Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono no gás de escapamento. Rio de Janeiro 2005, p. 44.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12026**: Veículos rodoviários automotores leves: determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidas no gás de escapamento, por cromatografia líquida – Método DNPH. Rio de Janeiro 2002, p. 10.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14489**: Motor diesel – Análise e determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel – ciclo de 13 pontos. Rio de Janeiro 2000, p. 41.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7024**: Veículos rodoviários automotores leves – Medição do consumo de combustível. Rio de Janeiro 2006, p 12.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: Petróleo e derivados – Determinação da densidade – Método do densímetro. Rio de Janeiro 2001, p 2.

ABRANTES, R. de. Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo Diesel. 2002. 185 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ABRANTES R. de. Influência de Combustíveis, Aditivos e Lubrificantes na Emissão de Dioxinas, Furanos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Veículos do Ciclo Otto. 2007. 180f Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública – Universidade de São Paulo, 2007.

ABRANTES, R. de; ASSUNÇÃO, J. V. de; HIRAI, E. Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo Diesel. *Revista de Saúde Pública*, 2005, v. 39, p.479-485.

ANDRADE, M. V. A. S. de; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. de. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Química nova*, 2002, v. 25, n. 6B, p. 1117 – 1131.

ANFAVEA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. Anuário estatístico da indústria automobilística brasileira 2000. [relatório on line] Disponível em <URL:<http://www.anfavea.com.br/Index.html>> [2002 fev 16].

ANFAVEA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. *Anuário estatístico da indústria automobilística brasileira 2008*. Disponível em <<http://www.anfavea.com.br/anuario.html>> Acesso em 29 jan. 2009.

BALDASSARRI, L. T.; BATTISTELI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; BERARDIS, B. de; IAMICELI, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and “biodiesel” blend. *Science of the Total Environment*, 2004, v. 327, p. 147-162.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 1999. São Paulo; Cetesb, 2000. P. 26-27.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2000. São Paulo, Cetesb, 2001, p. 120.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2006. São Paulo, Cetesb, 2007, p. 80-91.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2007. São Paulo, Cetesb, 2008, p. 298.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 403, de 11 de novembro de 2008: Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 12 nov. 2008.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 2008, v. 42, p. 769–775.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 2006, v. 42, p. 6821–6826.

CODE FEDERAL REGULATIONS. CFR 40 PARTE 86 SUB PARTE B. Emission Regulations for 1977 and Later Model Year New Light-Duty Vehicles and New Light-Duty Trucks; Test Procedures. Disponível em [http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx\\_99/40cfr86\\_99.html](http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_99/40cfr86_99.html) acesso em 12/02/2007.

ENVIRONMENT AUSTRALIA. *Toxic Emissions from Diesel Vehicles in Australia*. Canberra: Environment Australia, 2003, p. 123. Disponível em: <<http://www.environment.gov.au/atmosphere/airquality/publications/report1/pubs/report1.pdf>> Acesso em: 22 abr. 2009.

FERRARI, R. A., OLIVERA, V. S.; SCABIO A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química nova*, 2005, v. 28, n. 1, p. 19 – 23.

GUARIEIRO, L. L. N; PEREIRA, P. A. P.; TORRES, E. A.; ROCHA, G. O da; ANDRADE, J. B. de. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emissions profile. *Atmospheric Environment*, 2008, v. 42, p. 8211–8218.

HESTERBERG, T. W.; LAPIN, C. A.; BUNN, W. B. A. Comparison of Emissions from Vehicles Fueled with Diesel or Compressed Natural Gas. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, v. 42,

17, p. 6437-6445.

IBAMA. *Programa de controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: Proconve/Promot*. 2. Ed. Brasília: IBAMA, 2004, p. 359.

JULIATO, A. Análise da influência de diferentes misturas de biodiesel no desempenho e emissões de poluentes de um motor diesel agrícola. 2006. 159 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.

KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; KAPLAN, I R. Homologous series of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> monocarboxylic acids and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmospheric Environment*, 2000, v. 34, p. 4175-4191.

KIRTON, P. J.; ELLIS, J.; CRISP, P. T. The analysis of organic matter in coke oven emissions. *Fuel*. 1991, v. 70, p. 1383-1389.

KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. Estimativa dos poluentes emitidos pelos ônibus e microônibus de Campo Grande/MS, empregando como combustível diesel, biodiesel ou gás natural. *Eng. Sanit. Ambient.*, 2006, v. II n 2, p. 13-117.

MAGE, D. T., ZALI, O. Motor Vehicle Air Pollution. Geneva: Division of environmental Health World Health Organization, 1992, 245. p. 1-62.

MOGI H., TAJIMA K., HOSOYA M., SHIMODA M. The reduction of diesel engine emissions by using the oxidation catalysts on Japan diesel 13 mode cycle. In: Howitt J, Brown K. Diesel Exhaust aftertreatment. Warrendale: *Society Automotive Engineers Inc.*, 1999, SP-1414. p. 217-224.

MONTERO L. *et al.* Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil. *Environ Sci Technol*, 2001, v. 35, p. 3071-81.

NIGRO, F. E. B.; TRIELLI, M. A.; COSTA, M. C.; SHIRAIWA, N. M.; LEAL, G. Emission

characteristics of OM 904 LA engine operating with biodiesel and blends. XVI Congresso e Exposição Internacionais da Tecnologia da Mobilidade São Paulo - SAE, 2007.

PANG, X., MU, Y., YUAN, J.; HE, H. Carbonyls emissions from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines. *Atmospheric Environment*, 2008, v. 42, p. 1349-1358.

PANG, X., SHI, X.; MU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; CHEN, H.; LI, R. Characteristics of carbonyls compounds emissions from a diesel-engine using biodiesel-ethanol-diesel as fuel. *Atmospheric Environment*, 2006, v. 40, p. 7057-7065.

PENG, C. Y., YANG, H., LAN, C.; CHIEN, S. Effects of the biodiesel blend fuel on aldehydes emissions from diesel engine exhaust. *Atmospheric Environment*, 2008, v. 42, 5, p. 906-915.

PIRES, M., CARVALHO, R. F. de. Presença de compostos carbonílicos no ar ambientes internos na cidade de São Paulo. *Química nova*, 1999, v. 22, n. 4.

PRODESP - COMPANHIA DE PROCESSAMENTO DE DADOS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Licenciamento da frota de São Paulo: 2000; São Paulo: Prodesp, 2007

Renault. Regulations: Emissions, consumption, power. Mechanical Engineering department, 1999. [Publicação corporativa].

Robert Bosch GmbH). Automotive handbook, 2º edição, Stuttgart, Department for Technical Information, 1986. p. 707.

SALDIVA PH, CONCEIÇÃO GM, MIRAGLIA SG, KISHI HS, SINGER JM. Air pollution and child mortality: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. *Environ Health Perspect.* [periódico on line] 2001, 109 Suppl 3:347-50. Disponível em <URL:<http://ncbi.nlm.nih.gov/PubMed>> [2001 Out 13]

SHI, X.; PANG, X.; MU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; WANG, J.; CHEN, H.; LI R. Emissions reduction potencial of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment*, 2006, v. 40, p. 2567-2574.

SIEGL, W. O.; HAMMERLE, R. H.; HERRMANN, H. M.; WENCLAWIAK, B. W.; JONGEN, B. L. Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. *Atmospheric Environment*, 1999, v. 33, p. 797-805.

SILVA, M. V. I. Efeitos do uso do biodiesel sobre propriedades do óleo lubrificante de um motor de ignição por compressão. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SJÖGEN, M. *et al.* Multivariate analysis of exhaust emissions from heavy-duty diesel fuels. *Environ Sci Technol*, 1996, v. 30, p. 38-49.

SOCIETY AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE). Chemical methods for the measurement of nonregulated Diesel emissions In Society Automotive engineers. *Surface vehicles emissions standarts manual*. Warrendale: SAE, 1998. p. 278-87.

WEISS, G. A. B.; McLAUGHLIN, J. P.; HARLEY, R. A.; KEAN, A. J.; GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.. Carbonyl and Nitrogen Dioxide Emissions From Gasoline- and Diesel-Powered Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, v. 42, n. 11, p. 3944-3950.

WESTERHOLM R N, ALMÉN J, LI H. Chemical and biological Characterization of particulate, semivolatile and gas phase associated compounds in diluted heavy duty Diesel exahust. *Environ. Sci. Technol.*, 1991; 25. p. 332-8.

WHO. *Update and revision of WHO air quality guidelines for Europe* [report on-line]. Disponível em: < <http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf> >. Acesso em 29 jan. 2009.

World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety Acetaldehyde Geneva, 1995, Environmental Health Criteria 167. p. 129.

---

World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety Formaldehyde Geneva, 1989, Environmental Health Criteria 89. p. 219.

World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety. Diesel fuel and Exhaust Emissions. Geneva; 1996, Environmental. Health Criteria 171. p. 389.

World Health Organization (WHO). Update and revision of WHO air quality guidelines for Europe. [relatório on line] Disponível em <URL: <http://www.who.nl/index1.htm> > [2001 Out 17].

YANG, H.; CHIEN, S.; LO, M.; LAN, J. C.; LU, W.; KU, Y. Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing. *Atmospheric Environment*, 2007, v. 41, p. 7232-7240.



# APÊNDICES

---



## APÊNDICE 1: SEQÜÊNCIA DE CÁLCULOS PRELIMINARES

---

Para realização da quantificação dos aldeídos é necessário uma seqüência de cálculos preliminares assim descritos:

### SEQÜÊNCIA DE CÁLCULOS PRELIMINARES

1° - CÁLCULOS DA EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO:

2° - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO:

Utilizando-se da resposta em milivolts do analisador de CO<sub>2</sub> entra-se no polinômio de até quarto grau e calcula-se a concentração deste gás para as fases 1, 2, 3 e ar ambiente:

$$C_g = E \times L^4 + D \times L^3 + C \times L^2 + B \times L$$

Sendo:

$C_g$  = Concentração do gás CO<sub>2</sub> em cada fase [ppm];

$L$  = Leitura realizada no mostrador digital da analisador de CO<sub>2</sub> [mV];

$E, D, C, B, A$  = Coeficientes do analisador de CO<sub>2</sub>.

3° - CÁLCULO DA RAZÃO DE DILUIÇÃO

Razão de diluição é um número que expressa a média com que o gás de escapamento foi diluído com o ar ambiente para cada fase, existem várias maneiras de se calcular este número, mas considerando os recursos disponíveis no laboratório foi adotado o cálculo do CFR 40 (1977):

$$RD = \frac{13,4}{C_g}$$

Correção do volume do AVC para o Sistema Internacional (SI)

O controlador do AVC dispõe de transdutor de temperatura e pressão atmosférico, e durante a

amostragem de cada fase, o equipamento corrige o volume totalizado para as condições padrão (1 atm e 20°C), no entanto esta informação é dada em pés cúbicos, sendo necessário somente sua conversão para metros cúbicos:

$$V_{tc} = \frac{Vol_{stcf} \times 28,3}{1000}$$

Onde:

$V_{tc}$  = volume total do AVC corrigido para 1 atm e 20°C [m<sup>3</sup>];

$Vol_{stcf}$  = volume total corrigido [stcf].

#### 4° - CÁLCULO DA MASSA DE CO<sub>2</sub>

É utilizada a seguinte equação para cálculo da massa de CO<sub>2</sub> em cada fase do ensaio, conforme norma ABNT NBR 6601 (2005):

$$M_f = V_{tc} \times D_g \left[ C_{gf} - C_{gd} \left( 1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-2}$$

Onde:

$M_f$  = massa do gás CO<sub>2</sub> emitida pelo veículo em cada fase [g/fase];

$V_{tc}$  = volume total corrigido do AVC para 1 atm e 20°C [m<sup>3</sup>];

$D_g$  = densidade do gás CO<sub>2</sub> para 1 atm e 20°C que é igual a 1830 [g/m<sup>3</sup>];

$C_{gf}$  = concentração do gás CO<sub>2</sub> na fase [ppmV];

$C_{gd}$  = concentração do gás CO<sub>2</sub> do ar ambiente [ppmV];

$RD$  = razão de diluição.

#### 5° - CÁLCULO DA EMISSÃO PELA DISTÂNCIA

Divide-se a massa de cada fase pela respectiva distância percorrida, conforme norma ABNT NBR 6601 (2005):

$$E_f = \frac{M_f}{D_f}$$

Onde:

$E_f$  = emissão de cada fase [g/km];

$M_f$  = massa do gás CO<sub>2</sub> emitida pelo veículo em cada fase [g];

$D_f$  = distância percorrida em cada fase [km].

#### 6° - CÁLCULO DA EMISSÃO MÉDIA PONDERADA

Conforme norma ABNT NBR 6601(2005) utiliza-se a seguinte equação para cálculo da emissão média ponderada:

$$M_p = 0,43 \times \frac{M_1 + M_2}{d_1 + d_2} + 0,57 \times \frac{M_2 + M_3}{d_2 + d_3}$$

Onde:

$M_1, M_2, M_3$  = massa do gás CO<sub>2</sub> emitida pelo veículo na fase 1, 2 e 3 respectivamente [g];

$d_1, d_2, d_3$  = distância percorrida na fase 1, 2 e 3 respectivamente [km].

#### 7° - CÁLCULO DO CONSUMO

O cálculo do consumo é realizado pelo método de balanço de carbono, conforme norma NBR 7024 (2006)

#### 8° - CÁLCULO DA AUTONOMIA

Cálculo da autonomia urbana média ponderada, conforme norma NBR 7024 (2006)

$$Amp = \frac{100}{Cmp}$$

Onde:

$Amp$  = autonomia urbana média ponderada [km/L];

$Cmp$  = consumo médio ponderado [L/100km].

### 9º - CÁLCULO DE ALDEÍDOS

#### Correção do volume amostrado

O amostrador de aldeídos dispõe de um totalizador de volume que corrige para a condição padrão (1atm e 0°C), sendo necessária sua correção para as condições de 1 atm e 20°C em cada uma das fases, inclusive o ar ambiente, dado pela seguinte equação:

$$Vac_{ald} = \frac{293,15}{273,15 \times Va_{ald}}$$

$Vac_{ald}$  = volume amostrado corrigido no amostrador de aldeídos em cada fase [L];

$Va_{ald}$  = volume amostrado totalizado no amostrador de aldeídos [L].

### 10º - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE ALDEÍDOS

Cálculo da concentração de aldeídos, conforme norma ABNT NBR 12026 (2002).

$$Ca = fi \times \left( \frac{Cap \times (Aa - As) \times 24,04 \times 100}{Ap \times Vac_{ald} \times Md} \right)$$

$Ca$  = concentração de aldeídos individuais em cada fase amostrada, inclusive no ar ambiente [ppmv];

$fi$  = Fator de correção, relação entre a massa molecular da carbonila e a massa molecular do derivado carbonílico;

$Cap$  = concentração do aldeído padrão [ $\mu\text{g/ml}$ ];

$Aa$  = área sob o pico cromatográfico da amostra de aldeído, em unidades de área [ua];

$As$  = área sob o pico cromatográfico do aldeído encontrado no solvente, no caso acetoneitrila,

em unidades de área [ua];

$A_p$  = área sob o pico cromatográfico do padrão de aldeído, em unidades de área [ua];

$V_{ac\ ald}$  = volume amostrado corrigido no amostrador de aldeídos em cada fase [L];

$Md$  = massa molecular do composto carbonílico;

### 11° - CÁLCULO DA MASSA DE ALDEÍDOS

$$Mald_f = Vtc \times Da \left[ Ca - Cad \left( 1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-6}$$

Onde:

$Mald_f$  = massa dos aldeídos individuais emitida pelo veículo em cada fase [g];

$Vtc$  = volume total corrigido do AVC para 1 atm e 20°C [m<sup>3</sup>], conforme NBR 6601;

$Da$  = densidade de aldeídos ou cetonas individuais nas condições de 1 atm e 20°C [g/m<sup>3</sup>];

$Ca$  = concentração dos aldeídos individuais na fase [ppmV];

$Cad$  = concentração dos aldeídos individuais do ar ambiente [ppmV];

$RD$  = razão de diluição

### 12° - CÁLCULO DA EMISSÃO PELA DISTÂNCIA

Divide-se a massa de cada fase pela respectiva distância percorrida:

$$Eald_f = \frac{Mald_f}{D_f}$$

Onde:

$Eald_f$  = emissão de aldeído em cada fase [g/km];

$Mald_f$  = massa do aldeído emitida pelo veículo em cada fase [g];

$D_f$  = distância percorrida em cada fase [km].

### 13° - CÁLCULO DA EMISSÃO MÉDIA PONDERADA

Utiliza-se a seguinte equação para cálculo da emissão média ponderada:

$$Ma = 0,43 \times \frac{Mald1 + Mald2}{d1 + d2} + 0,57 \times \frac{Mald2 + Mald3}{d2 + d3}$$

Onde:

$Ma$  = emissão média ponderada dos aldeídos individuais [g/km];

$Mald1$ ,  $Mald2$ ,  $Mald3$  = massa dos aldeídos individuais emitida pelo veículo na fase 1, 2 e 3 respectivamente [g];

$d1$ ,  $d2$ ,  $d3$  = distância percorrida na fase 1, 2 e 3 respectivamente [km].

#### 14° - CÁLCULO DA SOMA DOS ALDEÍDOS

É a soma da média ponderada do formaldeído com média ponderada do acetaldeído:

$$Aldtotais = Maf + Maa$$

Onde:

$Aldtotais$  = soma das médias ponderadas dos aldeídos [g/km];

$Maf$  = emissão média ponderada do formaldeído [g/km];

$Maa$  = emissão média ponderada do acetaldeído [g/km]

# Anexos

## Anexo 1 - TABELAS

**Tabela 1A - Limites máximos de emissão para veículos leves novos <sup>1</sup>**

Fase do Proconve	Poluente	CO	HC	NOx	RCHO <sup>(2)</sup>	MP <sup>(3)</sup>	EVAP <sup>(4)</sup>	Cárter	CO ML
	ANO	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/km)	(g/teste) <sup>(5)</sup>		(% vol)
L-1	89-91	24	2,1	2,0			6	nula	3,0
L-2	92-96 <sup>(4)</sup>	24	2,1	2,0	0,15		6	nula	3,0
L-2	92-93	12	1,2	1,4	0,15		6	nula	2,5
L-2	Mar/94	12	1,2	1,4	0,15	0,05	6	nula	2,5
L-3	Jan/97	2,0	0,3	0,6	0,03	0,05	6	nula	0,5
L-4	Mai/03	2,0	0,3	0,6	0,03	0,05	2	nula	0,5
L-4	Jan/07	2,0	0,16 <sup>(5)</sup> ou 0,30 <sup>(6)</sup>	0,25 <sup>(7)</sup> ou 0,60 <sup>(3)</sup>	0,03	0,05	2	nula	0,5 <sup>(6)</sup>
L-5	Jan/09	2,0	0,05 <sup>(5)</sup> ou 0,30 <sup>(6)</sup>	0,12 <sup>(7)</sup> ou 0,25 <sup>(3)</sup>	0,02	0,05	2	nula	0,5 <sup>(6)</sup>

(1) = Medições de acordo com a Norma ABNT NBR 6601 (US-FTP-75) e, conforme as Resoluções CONAMA n° 15/95 e n° 315/02.

(2) = Apenas para veículos do ciclo Otto. Aldeídos totais (soma de formaldeído e acetaldeído), conforme norma ABNT-NBR 12026.

(3) = Apenas para veículos do ciclo Diesel.

(4) = Apenas para veículos do ciclo Otto, exceto para movidos a Gás Natural Veicular (GNV).

(5) = Hidrocarbonetos não metano (NMHC).

(6) = Hidrocarbonetos totais somente para veículos a GNV, que também atendem ao item (5).

(7) = Apenas para veículos do ciclo Otto, inclusive a GNV.

Fonte: Cetesb (2008)

Tabela 1B - Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais novos <sup>1</sup>

Data de entrada em vigor	M.T.M. <sup>(2)</sup> (kg)	M.V.E. <sup>(3)</sup> (kg)	Ciclo	Limites das emissões (g.km <sup>-1</sup> )					CO <sup>(6)</sup> Marcha Lenta	Cárter	Evap. <sup>(7)</sup> (g/teste)
				CO	HC	NOx	RCHO <sup>(4)</sup>	MP <sup>(5)</sup>	%		
Jan/98	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,30	0,60	0,03	0,12	0,50	Nula	6,0
		>1700	FTP 75	6,2	0,50	1,40	0,06	0,16	0,50	Nula	6,0
Mai/03	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,30	0,60	0,03	0,12	0,5	Nula	2,0
		>1700	FTP 75	6,2	0,50	1,40	0,06	0,16	0,50	Nula	2,0
Jan/07	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,16 <sup>(8)</sup> ou 0,30 <sup>(9)</sup>	0,25 <sup>(10)</sup> ou 0,60 <sup>(5)</sup>	0,03	0,08	0,50	Nula	2,0
		>1700	FTP 75	2,7	0,20 <sup>(8)</sup> ou 0,50 <sup>(9)</sup>	0,43 <sup>(10)</sup> ou 1,00 <sup>(5)</sup>	0,06	0,10	0,50	Nula	2,0
Jan/09	=<3856	≤1700	FTP 75	2,0	0,05 <sup>(8)</sup> ou 0,30 <sup>(9)</sup>	0,12 <sup>(10)</sup> ou 0,25 <sup>(5)</sup>	0,02	0,05	0,50	Nula	2,0
		>1700	FTP 75	2,7	0,06 <sup>(8)</sup> ou 0,50 <sup>(9)</sup>	0,25 <sup>(10)</sup> ou 0,43 <sup>(5)</sup>	0,04	0,06	0,50	Nula	2,0
Jan/96	≥2000 <sup>(11)</sup>		13 modos	4,9	1,20	9,0		0,40 <sup>(13)</sup> ou 0,70 <sup>(12)</sup>		Nula Nula	
Jan/00	≥2000 <sup>(11)</sup>		13 modos	4,0	1,10	7,0		0,15		Nula	
Jan/06	≥2000 <sup>(11)</sup>		ELR <sup>(14,15)</sup>	2,1	0,66	5,0		0,10 ou 0,13 <sup>(16)</sup>		Nula	
Jan/06	≥2000 <sup>(11)</sup>		ETC <sup>(17)</sup>	5,45	0,78	5,0		0,16 ou 0,21 <sup>(16)</sup>		Nula	
Jan/09	≥2000 <sup>(11)</sup>		ESC + ELR <sup>(18)</sup>	1,50	0,46	3,50		0,02		Nula	
Jan/09	≥2000 <sup>(11)</sup>		ETC <sup>(19)</sup>	4,0	0,55	3,50		0,03		Nula	

1 - conforme Resolução Conama n.º 15/95 e 315/02

2 - M.T.M. - Massa Total Máxima

3 - M.V.E. - Massa de Veículo para Ensaio

4 - Apenas para veículos ciclo Otto. Aldeídos totais (soma de formaldeído e acetaldeído), conforme norma ABNT-NBR 12026.

5 - Apenas para veículos ciclo Diesel

6 - Apenas para veículos ciclo Otto

7 - Apenas para veículos ciclo Otto, exceto para movidos a GNV.

8 - Hidrocarbonetos não metano, apenas motores Otto, inclusive GNV.

9 - Hidrocarbonetos totais, apenas para motores a GNV.

10 - Para motores Otto, inclusive a GNV.

11 - Procedimento opcional, apenas para veículos a Diesel, com as emissões expressas em g/kwh.

12 - Para motores até 85Kw.

13 - Para motores com mais de 85kw.

14 - Exceto para motores a GNV.

15 - Limite de opacidade para motores do ciclo Diesel no ciclo ELR = 0,8 m (-1)

16 - Somente par motores até 0,75 L/cilindro e rotação de potência nominal acima de 3000 m(-1).

17 - Para motores do ciclo Diesel com pós tratamento de emissões (que deverão atender também ao item 14) e para motores a GNV.

18 - Limite de opacidade para motores do ciclo Diesel no ciclo ELR = 0,5 m (-1).

19 - Motores do ciclo Diesel atenderão aos limites nos ciclos ESC, ERL e ETC. Motores a GNV atenderão apenas a este item.

Fonte: Cetesb (2008)

**Tabela 1C – Limites de emissão para veículos pesados novos <sup>1</sup>**

TIPO DE EMISSÃO	DATA DE VIGÊNCIA	APLICAÇÃO	LIMITES DE EMISSÃO				K <sup>2</sup> FUMAÇA
			g/kWh				
			CO	HC	NOx	PARTÍCULAS	
ESCAPAMENTO	01/10/1987	Ônibus urbano diesel					2,5
	01/01/1989	Todos os veículos Diesel					
	01/01/1994	Todos os veículos importados <sup>5</sup>	4,9	1,23	9,0	0,7/0,4 <sup>3</sup>	
	01/03/1994	80% dos ônibus nacionais	4,9	1,23	9,0	0,7/0,4 <sup>3</sup>	
		20% dos ônibus e	11,2	2,45	14,4		
		80% dos demais veículos Diesel nacionais	11,2	2,45	14,4		
	01/01/1996	20% dos veículos nacionais	11,2	2,45	14,4		
		80% dos veículos nacionais	4,9	1,23	9,0	0,7/0,4 <sup>3</sup>	
		20% dos ônibus urbanos nacionais	4,9	1,23	9,0	0,7/0,4 <sup>3</sup>	
	01/01/1998	80% dos ônibus urbanos nacionais	4,0 <sup>4</sup>	1,10 <sup>4</sup>	7,0 <sup>4</sup>	0,25/0,15 <sup>4</sup>	
		Todos os veículos importados	4,0 <sup>4</sup>	1,10 <sup>4</sup>	7,0 <sup>4</sup>	0,25/0,15 <sup>4</sup>	
	01/01/2000	80% dos veículos nacionais	4,0 <sup>4</sup>	1,10 <sup>4</sup>	7,0 <sup>4</sup>	0,25/0,15 <sup>4</sup>	
		20% dos veículos nacionais	4,9	1,23	9,0	0,7/0,4 <sup>3</sup>	
	01/01/2002	Todos os veículos	4,0 <sup>4</sup>	1,10 <sup>4</sup>	7,0 <sup>4</sup>	0,25/0,15 <sup>4</sup>	
CÁRTER	01/01/1988	Ônibus urbanos Diesel	EMISSÃO NULA EM QUALQUER CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO DO				
	01/01/1989	Todos os veículos Otto	MOTOR				

	01/07/1989	Todos os veículos Diesel de aspiração natural	
	01/01/1993	Todos os veículos Diesel turboalimentados	EMIÇÃO NULA EM QUALQUER CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO DO MOTOR OU INCORPORADA À EMISSÃO DE HC DO ESCAPAMENTO
	01/01/1996	Todos os veículos Diesel turboalimentados	EMIÇÃO NULA EM QUALQUER CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO DO MOTOR

1 – Medição de acordo com as Normas MB-3295 e NBR-10813 (ECE-R-49)

2 –  $K = CxRAIZ(G)$

3 – 0,7 g/kWh para motore com potência até 85 kW e 0,4 g/kWh para motores de potência superior a 85 kW. Aplicável apenas aos veículos Diesel.

4 – 0,25 g/kWh para motores até 0,7 dm<sup>3</sup>/cilindro com rotação máxima acima de 3000 RPM e 0,15 d/kWh.

5 – Veículos Otto e Diesel

Fonte: Cetesb (2008)

**Tabela 1D – Próximos limites de emissões para veículos pesados novos <sup>1</sup>**

Fase do PROCONVE	CICLO ESC (g/kWh) <sup>2</sup>					Ciclo ELR <sup>2</sup> Opacidade (m <sup>-1</sup> )
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	MP	NH <sub>3</sub> (ppm) Valor Médio	
P-5	2,10	0,66	5,00	0,10 0,13 <sup>3</sup>		0,80
P-6	1,50	0,46	3,50	0,02	25	0,50
P-7 <sup>4</sup>	1,50	0,46	2,00	0,02	25	0,50

1 - Conforme a Resolução CONAMA nº 315/02.

2 - Exceto para motores a GNV, que atendem somente as exigências da tabela 8.

3 - Para motores com até 0,7 L/cilindro e rotação nominal superior a 3000 min.<sup>-1</sup>.

4 - Conforme Resolução Nº 403/08.

Fonte: Cetesb (2008)

**Tabela 1E - Próximos limites de emissões para veículos pesados novos <sup>1</sup>**

Fase do PROCONVE	CICLO ETC (g/kWh) <sup>2</sup>						NH <sub>3</sub> (ppm)
	CO	HC	CH <sub>4</sub> <sup>3</sup>	NOx	MP <sup>4</sup>	NMHC	
<b>P-5</b> <sup>5</sup>	5,45	0,78	1,60	5,00	0,16/0,21 <sup>6</sup>		
<b>P-6</b>	4,00	0,55	1,10	3,50	0,03		
<b>P-7</b> <sup>7</sup>	4,00		1,10	2,00	0,03	0,55	25

1 - Conforme a Resolução CONAMA nº 315/02

2 - Motores a GNV atendem somente as exigências deste ciclo.

3 - Somente motores a GNV.

4 - Exceto motores a GNV.

5 - Motores do ciclo Diesel com injeção eletrônica, válvula de recirculação ERG ou catalisadores de oxidação não atendem à esta fase, apenas a da tabela 7.

6 - Para motores com até 0,75 L/cilindro e rotação de potência nominal a 3000 <sup>-1</sup>.

7 - Conforme Resolução CONAMA Nº 403/08.

Fonte: Cetesb (2008)

**Tabela 1F - Datas de implantação dos novos limites de emissões para veículos pesados<sup>1</sup>.**

DATA	FASE DO PROCONVE	APLICAÇÃO
<b>Janeiro 2004</b>	P-5	100% ônibus urbanos ou 60% ônibus urbanos <sup>2</sup>
<b>Janeiro 2005</b>	P-5	100% microônibus 100% ônibus urbanos <sup>3</sup> 40% demais veículos ou 60% veículos <sup>3</sup>
<b>Janeiro 2006</b>	P-5	100% demais veículos
<b>Janeiro 2009</b> <sup>4</sup>	P-6	Todos os veículos
<b>Janeiro 2012</b>	P-7	Todos os veículos

1 - Conforme a Resolução CONAMA nº 315/02.

2 - O fabricante poderá optar por 60% nesta data, a ser integralizado em jan/05 e, neste caso, deverá atender com 60% dos demais veículos em jan/05.

3 - No caso da opção 2.

4 - Fase não implantada para os veículos a Diesel por falta de combustível adequado (50 ppm S).

Fonte: Cetesb (2008)



## ANEXO 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS ALDEÍDOS E CETONAS

### A ESTRUTURA QUÍMICA DOS ALDEÍDOS E CETONAS

Nome oficial	Nome usual	Formula molecular	Fórmula estrutural
Metanal	Formaldeído	HCHO	
Etanal	Acetaldeído	CH <sub>3</sub> CHO	
Propenal	Acroleína ou acrilaldeído	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CHO	
2-Propanona	Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	
Propanal	Propionaldeído	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	
Trans-2-Butenal	Crotonaldeído	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> CHO	
2-Metil-2-propenal	Metacroleína	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> CHO	
2-Butanona	Metil etil cetona	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
Butanal	n-Butiraldeído	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	
Ciclohexanocarbaldeído	Benzaldeído	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	
Pentanal	n-Valeraldeído	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	
4-Metil benzaldeído	p-Tolualdeído	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> CHO	
Hexanal	Hexaldeído	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	