



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA



**MARCELO PEREIRA BALES**

***PROPOSTA METODOLÓGICA PARA O DESENVOLVIMENTO DE  
ÍNDICE QUE REFLITA O IMPACTO DAS EMISSÕES DE POLUENTES DE  
VEÍCULOS DO CICLO OTTO NA QUALIDADE DO AR DA REGIÃO  
METROPOLITANA DE SÃO PAULO***

**SÃO PAULO  
2015**



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA



**MARCELO PEREIRA BALES**

Proposta metodológica para o desenvolvimento de índice que reflita o impacto das emissões de poluentes de veículos do ciclo Otto na qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Ambiente, Saúde e Sustentabilidade, da Faculdade de Saúde Pública, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

**SÃO PAULO**  
**2015**

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.

Catálogo da Publicação  
Biblioteca/CIR: Centro de Informação e Referência em Saúde Pública  
Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo  
Dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Bales, Marcelo Pereira

Proposta metodológica para o desenvolvimento de índice que reflita o impacto das emissões de poluentes de veículos do ciclo Otto na qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo : / Marcelo Pereira Bales; orientador João Vicente Assunção. -- São Paulo, 2015.  
80 p.

Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Emissão veicular. 2. Poluentes atmosféricos. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Ozônio. 5. Indicadores ambientais. I. Assunção, João Vicente, orient. II. Título.

BALES, Marcelo Pereira, Proposta metodológica para o desenvolvimento de índice que reflita o impacto das emissões de poluentes de veículos do ciclo Otto na qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

# FOLHA DE APROVAÇÃO (DISSERTAÇÃO)



Janus

Universidade de São Paulo

## ATA DE DEFESA

Aluno: 6139 - 8473611 - 1 / Página 1 de 1

Ata de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Marcelo Pereira Bales no Programa: Mestrado Profissional Ambiente, Saúde e Sustentabilidade, do(a) Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo.

Aos 30 dias do mês de novembro de 2015, no(a) Sala Samuel M.Branco realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Marcelo Pereira Bales, apresentada para a obtenção do título de Mestre intitulada:

"Proposta metodológica para o desenvolvimento de índice que reflita o impacto das emissões de poluentes de veículos do ciclo Otto na qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
João Vicente de Assunção	Presidente	FSP - USP	<i>aprovado</i>
Helena Ribeiro	Titular	FSP - USP	<i>aprovado</i>
Francisco Emilio Baccaro Nigro	Titular	EP - USP	<i>aprovado</i>

Resultado Final: *aprovado*

Parecer da Comissão Julgadora \*

Eu, Marilene Rosa Silva Pereira *Marilene*, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 30 dias do mês de novembro de 2015.

*Helena Ribeiro*  
Helena Ribeiro

*Francisco Emilio Baccaro Nigro*  
Francisco Emilio Baccaro Nigro

*João Vicente de Assunção*  
João Vicente de Assunção  
Presidente da Comissão Julgadora

\* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

Dedico este estudo aos meus pais,  
Maria de Lourdes e Jesus, que conferiram  
à educação formal de seus filhos e alunos  
o valor principal da formação do homem.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, João Vicente de Assunção, a oportunidade que me proporcionou de ser conduzido por um dos mais importantes e dedicados pesquisadores desta instituição. Agradeço à Professora Wanda por me dar caminhos e oportunidades. Agradeço ao Professor Leandro por me oferecer um horizonte diferente do que eu sempre enxerguei. Agradeço à Professora Helena e ao Professor Nigro pelas recomendações durante minha qualificação. Agradeço aos inúmeros colegas da Faculdade de Saúde Pública pelo companheirismo. Desculpem pois não posso citar todos, mas lembrarei sempre de Sandra, Francis, Monica, Tania, Thatiana, Gisele, Cristiane, Neuzeti, Ari, André, Natasha, Fernando, Amanda, Laís. Agradeço ao Borsari ao me incentivar a voltar aos estudos e mostrar que era sim possível. Agradeço aos colegas mais próximos da CETESB, Liliana, Cristiane e Bruni, sempre presentes nas minhas dúvidas simples ou complexas. Agradeço aos estagiários Willian e Rodrigo pela paciência com minha pouca dedicação nos períodos mais difíceis da minha jornada. Agradeço muito minha colega e companheira nesse desafio do mestrado pela ajuda imensurável na elaboração dessa dissertação e principalmente pela motivação, quase imposição, para que eu juntasse forças para ir até o fim. Agradeço os colegas Rui, Lacava, Daniel, Linke e todos com quem convivi e aprendi na minha jornada profissional. E agradeço muito minha esposa Cristina e minha pequena Julia por me darem tantos momentos de alegria, de paz, de descanso, que me permitiram recuperar as energias e ter coragem de voltar ao trabalho.

Nunca nos devemos deixar persuadir senão por evidência da razão.  
(René Descartes)

## RESUMO

---

BALES, M. P. Proposta metodológica para o desenvolvimento de índice que reflita o impacto das emissões de poluentes de veículos do ciclo Otto na qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

A qualidade do ar dos grandes centros urbanos é impactada diretamente pela emissão de poluentes dos veículos automotores. São dois os principais indicadores da deterioração da qualidade do ar: a concentração de material particulado e de ozônio. A concentração desses poluentes frequentemente atinge valores preocupantes, em especial na Região Metropolitana de São Paulo. O ozônio é um poluente secundário formado a partir de reações fotoquímicas em ambiente com a presença de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, dentre os principais compostos precursores emitidos pela combustão dos motores dos veículos. A metodologia desenvolvida busca caracterizar o impacto da circulação dos veículos utilizando um índice, baseado na especificação, quantificação e reatividade dos precursores de ozônio emitidos. Esse índice pode identificar o impacto de um modelo de veículo e atender a demanda por rotulagem ambiental ou o impacto de um conjunto de veículos e subsidiar políticas públicas de redução das emissões.

**Palavras-chave:** Emissão veicular; Poluentes atmosféricos; Compostos orgânicos voláteis; Ozônio; Indicadores ambientais.

## ABSTRACT

---

BALES, M. P. Methodological proposal for the development of an index that reflects the impact of pollutant emissions by Otto cycle vehicle in the air quality of the metropolitan region of São Paulo. 2015. 89f. Thesis (Master's degree) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

Air quality in large urban centers is directly impacted by the emission of pollutants from motor vehicles. There are two main indicators of the deterioration of air quality: the concentration of particulate matter and ozone. The concentration of these pollutants often reaches alarming values, particularly in São Paulo Metropolitan Area. Ozone is a secondary pollutant formed by photochemical reactions in atmosphere with the presence of volatile organic compounds and nitrogen oxides, precursors compounds emitted by combustion in vehicle engines. The methodology developed seeks to characterize the impact of the movement of vehicles using an index based on speciation, quantification and reactivity of emitted ozone precursors. This index can identify the impact of a vehicle and meet the demand for environmental labeling or the impact of a set of vehicles and support public policies to reduce emissions.

**Keywords:** Vehicular emission; Atmospheric pollutants; Volatile organic compounds; Ozone; Environmental indicators.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

---

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores  
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
CARB - *California Air Resources Board*  
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
CH<sub>4</sub> - metano  
CIT - *California Institute of Technology*  
CO - monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub> - dióxido de carbono  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
COV – compostos orgânicos voláteis  
EPA - *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos EUA – vide também USEPA)  
EUA - Estados Unidos da América  
FE - fator de emissão  
GNV - Gás Natural Veicular  
HChidrocarbonetos totais  
IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis  
MIR - *Maximum Incremental Reactivity*  
MP - material particulado  
MP<sub>10</sub> - material particulado inalável ou partículas inaláveis (<=10 µm de diâmetro aerodinâmico)  
MP<sub>2,5</sub> - material particulado inalável fino ou partículas inaláveis finas (<=2,5µm de diâmetro aerodinâmico)  
NMHC - hidrocarbonetos não metano  
NO - monóxido de nitrogênio  
NO<sub>2</sub> - dióxido de nitrogênio  
NO<sub>x</sub> - óxidos de nitrogênio  
OFP - potencial de formação de ozônio  
O<sub>3</sub> - ozônio  
ONU - Organização das Nações Unidas  
PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores  
Pb - chumbo  
PTS - partículas totais em suspensão  
RCHO - aldeídos  
REVIHAAP - *Review of evidence on health aspects of air pollution Project*  
RMSP - Região Metropolitana de São Paulo

SEADE - Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados

SO<sub>2</sub> - dióxido de enxofre

UNEP - *The United Nations Environment Programme*

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

VLCO - Veículo leve do ciclo Otto

VOC – *Volatile Organic Compounds*

WHO - Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization*)

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 - Capa da reportagem da revista Quatro Rodas sobre a poluição na cidade de São Paulo no ano de 1963 .....	17
Figura 2 - Mapa do Estado de São Paulo com as regiões que apresentam comprometimento da qualidade do ar por ozônio .....	25
Figura 3 - Mapa do Estado de São Paulo com as regiões que apresentam comprometimento da qualidade do ar por material particulado .....	26
Figura 4 - Série histórica do número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP .....	27
Figura 5 - Série histórica das concentrações médias anuais de $MP_{10}$ na RMSP .....	27
Figura 6 - Desenho esquemático de um laboratório de emissões .....	30
Figura 7 - Ilustração de um modelo típico de catalisador aplicado em veículos leves do ciclo Otto .....	33
Figura 8 - Ilustração de um modelo típico de cânister aplicado em veículos leves do ciclo Otto .....	34
Figura 9 - Evolução histórica dos fatores de emissões de NMHC para veículos leves do ciclo Otto .....	37
Figura 10 - Evolução histórica dos fatores de emissões de $NO_x$ para veículos leves do ciclo Otto .....	37
Figura 11 - Evolução histórica dos fatores de emissões de RCHO para veículos leves do ciclo Otto. ....	38
Figura 12 - Evolução histórica dos fatores de emissões de CO para veículos leves do ciclo Otto. ....	38
Figura 13 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto movidos a gasolina. ....	39
Figura 14 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto movidos a etanol. ....	40
Figura 15 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto flex-fuel quando movidos a gasolina. ....	40
Figura 16 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto flex-fuel quando movidos a etanol. ....	41
Figura 17 – Esquema do processo de emissão de vapor durante o abastecimento.....	42
Figura 18 – Evolução do consumo de etanol e gasolina no Estado de São Paulo no período de 2006 a 2014 .....	43
Figura 19 - Resultado da consulta ao Programa Nota Verde .....	45
Figura 20 - Acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a gasolina..	63
Figura 21- Acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a etanol .....	64

## LISTA DE QUADROS

---

Quadro 1 - Padrões brasileiros de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 3 de 1990 .....	23
Quadro 2 - Padrões estaduais de qualidade do ar estabelecidos pelo Decreto Estadual 59.113/2013 .....	24
Quadro 3 - Evolução dos limites do PROCONVE para veículos leves .....	31
Quadro 4 - Critérios para concessão das estrelas do Nota Verde para os parâmetros CO, NMHC e NOx.....	44
Quadro 5 - Limites de emissões da fase L5 do Proconve utilizados pelo programa Nota Verde .....	44
Quadro 6 - Faixas de classificação no índice conforme emissão de OFP para veículo movido a gasolina.....	74
Quadro 7 - Faixas de classificação no índice conforme emissão de OFP para veículo movido a etanol. ....	74

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 - Espécies de COV e acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a gasolina .....	65
Tabela 2 - Espécies de COV e acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a etanol.....	67
Tabela 3 - Espécies de aldeídos e estimativa de MIR médio para veículo a gasolina....	68
Tabela 4 - Espécies de aldeídos e estimativa de MIR médio para veículo a etanol .....	68
Tabela 5 - Estimativa do valor de MIR médio do vapor de gasolina da Califórnia em 1999 .....	69
Tabela 6 - Fator de emissão evaporativa para o ano de 2006 dos veículos flex-fuel movidos a gasolina na faixa de temperatura 20-35°C .....	71
Tabela 7 – Fator de emissão evaporativo na base mg/km para o valor de referência 1500mg/teste.....	73
Tabela 8 – Resultados dos valores da base da escala em OFP .....	73
Tabela 9 – Resultados da estimativa de OFP do veículo Polo Bluemotion 1.6l Eflex em mg/km.....	75
Tabela 10 - Resultados obtidos e enquadramento no índice dos veículos ensaiados por DE MELO et al., (2014) .....	76
Tabela 11 - Resultados da estimativa de OFP do veículo flex-fuel da fase L3 do Proconve em mg/km.....	76
Tabela 12 - Resultados da estimativa de OFP do veículo a etanol convertido para GNV da fase L3 do Proconve em mg/km .....	77

# SUMÁRIO

---

RESUMO .....	21
ABSTRACT .....	22
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	23
LISTA DE FIGURAS .....	25
LISTA DE QUADROS .....	26
LISTA DE TABELAS .....	26
SUMÁRIO.....	27
INTRODUÇÃO.....	15
PROBLEMATIZAÇÃO DO TEMA DA PESQUISA .....	17
Principais contaminantes da qualidade do ar nos centros urbanos.....	17
Ozônio .....	18
Compostos orgânicos voláteis .....	19
Aldeídos.....	19
Óxidos de nitrogênio .....	20
Poluição do ar e agravos à saúde .....	21
Padrões brasileiros de qualidade do ar .....	23
Padrões do Estado de São Paulo para a qualidade do ar .....	24
Regiões do Estado que apresentam comprometimento da qualidade do ar.....	25
Região Metropolitana de São Paulo .....	26
Política pública de controle da emissão veicular - PROCONVE.....	28
O ensaio de emissão do veículo leve .....	29
A evolução dos limites máximos das emissões .....	30
A evolução da tecnologia veicular.....	32
O catalisador.....	32
O cânister.....	33

Os combustíveis automotivos.....	35
A redução da emissão da exaustão (ou emissão do escapamento).....	36
A redução da emissão evaporativa .....	38
A emissão de abastecimento.....	41
O Programa Nota Verde .....	43
Modelos de classificação da emissão de veículos .....	46
OBJETIVOS.....	49
OBJETIVO GERAL.....	49
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	50
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	51
1.1. Potencial de formação de ozônio.....	51
1.2. Concentração de COV na atmosfera da RMSP .....	52
1.3. Emissões de COV por veículos no Brasil.....	53
CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS .....	55
2.1. Material.....	55
2.2. Método.....	62
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
3.1.....	72
2.2. Resultados.....	72
3.2. Discussão.....	78
CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES.....	79
Conclusões.....	79
Recomendações para estudos futuros .....	81
REFERÊNCIAS .....	82
ANEXO I – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE COV NA EMIÇÃO (GRANER et al., 2013).....	90
APÊNDICE A - Reprodução do artigo a ser publicado nos anais do Congresso SAE Brasil 2015.....	93

## INTRODUÇÃO

---

A poluição do ar tem sido, desde a primeira metade do século XX, um grave problema nos centros urbanos industrializados, com a presença cada vez maior dos automóveis, que vieram a somar com as indústrias, como fontes poluidoras (BRAGA et al., 2001).

O impacto das fontes poluidoras em centros urbanos é frequentemente caracterizado por indicadores e índices de qualidade do ar obtidos a partir do monitoramento ambiental. A agência ambiental federal norte-americana - USEPA *United States Environmental Protection Agency* introduziu em 1976 os primeiros índices de qualidade do ar, denominados *Pollution Standards Index* (Ott & Hunt, 1976 apud HSU et al., 2013).

Estudo patrocinado pela WHO – *World Health Organization* e UNEP - *The United Nations Environment Programme* em 1992 demonstrou que em todas as vinte megacidades estudadas, situadas em diversos países desenvolvidos ou em desenvolvimento, havia ao menos uma ultrapassagem do valor-guia para qualidade do ar estabelecido pela WHO. Em quatorze das cidades, dois ou mais valores-guia foram ultrapassados (MAGE et al., 1996).

A relação entre a poluição gerada pelos veículos nas cidades e a saúde é fartamente registrada na literatura. Estudos indicam redução da função pulmonar (SCHULTZ et al., 2012), morte prematura (BRAGA et al., 2001), ocorrência de asma infantil (PEREZ et al., 2012), alteração na frequência cardíaca (SHIELDS et al., 2013), baixo peso ao nascer (LAURENT et al., 2013), diabetes (PARK e WANG, 2014) e câncer (HYSTAD et al., 2015).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) tem comprometimento da qualidade do ar pelos poluentes ozônio e material particulado. (SILVA JUNIOR et al., 2009).

O ozônio ( $O_3$ ) é um poluente secundário e não é emitido pelas fontes primárias, mas formado na atmosfera a partir de reações químicas na presença de poluentes primários precursores como os compostos orgânicos voláteis (COV) e os óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), na presença de luz solar (CARTER, 1994).

Diferentes espécies de COV são emitidas para a atmosfera. As fontes são variadas e podem ser biogênicas e antropogênicas (MONKS et al, 2009). Entre as fontes antropogênicas se destacam queima de biomassa, processos industriais, uso de solventes, produção e armazenagem de combustível, pinturas, evaporação e queima de combustível nos motores dos veículos (THELOKE e FRIEDRICH, 2007).

CARTER E ATKINSON (1987, 1989) estudaram a reatividade na atmosfera das diferentes espécies de COV, CARTER desenvolveu uma série de escalas de reatividade desses compostos, considerando suas reações em ambientes com concentrações de  $NO_x$  e de COV diferentes submetidos à irradiação solar, simulando atmosfera de regiões impactadas por fontes de poluição.

A escala MIR - *Maximum Incremental Reactivity*, uma das desenvolvidas por Carter, foi demonstrada como adequada para aplicações regulatórias que objetivem o controle da emissão de COV para prevenir a formação de ozônio (CARTER, 1994).

A caracterização desse impacto por indicadores de emissão, definidos como fatores de emissão (FE), está associada ao regramento legal de controle da emissão de poluentes e não diretamente ao impacto ambiental, em especial quando considerados os poluentes secundários, não emitidos diretamente pelas fontes.

Dessa forma, os fatores de emissão desses precursores que caracterizam um veículo não caracterizam exata e diretamente o impacto na formação de ozônio.

A metodologia desenvolvida neste trabalho estabelece um índice que busca caracterizar a emissão de um veículo diretamente em função do impacto na formação de ozônio, a partir de um modelo matemático baseado na escala MIR.

# PROBLEMATIZAÇÃO DO TEMA DA PESQUISA

## Principais contaminantes da qualidade do ar nos centros urbanos

Observada de forma sistemática desde a primeira metade do século XX, a poluição do ar era causada basicamente por processos industriais e pela queima de carvão para aquecimento das residências. O crescente desenvolvimento gerado pela industrialização e a urbanização nesse período levaram aos primeiros episódios de comprometimento da qualidade do ar e da saúde das populações de várias cidades no hemisfério norte, conforme relatam BRAGA et al. (2001).

No começo dos anos 1960, os EUA estabeleceram os primeiros padrões de qualidade do ar para poluentes partículas totais (PTS), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e chumbo (Pb), a partir da promulgação da Lei do Ar Limpo (Clean Air Act). Posteriormente foram adotados também padrões para material particulado (MP<sub>10</sub>) e material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>). Em 1970, a recém-criada Agência de Proteção Ambiental (EPA) passa a administrar as questões de qualidade do ar.

Na Figura 1 é mostrada uma reprodução da capa da reportagem da revista Quatro Rodas sobre a poluição na cidade de São Paulo no ano de 1963. A foto mostra um ônibus emitindo fumaça em um volume que toma toda a paisagem da cidade.

Figura 1 - Capa da reportagem da revista Quatro Rodas sobre a poluição na cidade de São Paulo no ano de 1963



Fonte: Revista Quatro Rodas, edição de setembro de 1963.

Em 1972 a ONU realizou Primeira Conferência Mundial sobre o Homem e o Meio Ambiente, onde foi criada a UNEP, que em parceria com a WHO realizou uma série de estudos sobre qualidade do ar que levaram ao estabelecimento de metodologias de monitoramento, estudos de impactos na saúde e recomendações para controle de fontes. Na primeira fase, os poluentes avaliados eram PTS, CO, NO<sub>2</sub>, MP<sub>10</sub>, Pb e O<sub>3</sub> (MAGE et al., 1996).

Em 1987 a WHO publicou as primeiras diretrizes para o estabelecimento de metas de qualidade do ar. Essas diretrizes foram revisadas em 1997 e em 2005. Em 2013, o relatório *Review of evidence on health aspects of air pollution Project – REVIHAAP* apresentou uma ampla revisão de estudos científicos concluindo que existem evidências de que as diretrizes estabelecidas em 2005 devem ser atualizadas para se garantir a proteção à saúde (WHO, 2013). Além dos poluentes NO<sub>2</sub>, MP (com variações do diâmetro aerodinâmico), O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>, avaliou a emissão de metais (arsênio, cádmio, níquel, chumbo e mercúrio), carbono elementar (*black carbon*) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH).

MONKS et al. (2009) fazem ampla revisão de estudos que caracterizam os compostos emitidos por fontes biogênicas e antropogênicas e os encontrados na atmosfera, listando entre outros os compostos orgânicos voláteis (COV) de várias fontes, poeira, aerossóis, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, MP, fumaça, amônia, metano, carbono elementar (*black carbon*), PAH, compostos orgânicos oxigenados, nitratos, sulfatos, halogênios entre outros.

Estudo de HSU et al (2013) recomenda ainda o estabelecimento de indicadores de poluição do ar que incluam a interação entre os compostos MP, O<sub>3</sub>, mercúrio e poluentes orgânicos persistentes (POPs).

Objeto deste estudo, o ozônio é citado por todos os estudos como um dos principais contaminantes da atmosfera dos centros urbanos e tem papel importante no agravamento da saúde da população exposta.

## Ozônio

Conforme CHEN et al. (2012) o ozônio, cuja fórmula molecular é O<sub>3</sub>, é um poluente formado por reações complexas na atmosfera entre compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) na presença de radiação solar. Essas reações formam, além do próprio ozônio, outros compostos tóxicos, como oxidantes fotoquímicos e aerossóis secundários (GENTNER et al., 2013).

As reações para a formação de ozônio, conforme MARTINS (2006), ocorrem pela fotólise do NO<sub>2</sub>, este por sua vez originado da conversão do NO emitido pelos processos de combustão, em especial os motores dos veículos. Ainda segundo a autora, o composto radical hidroxila (OH), gerado na atmosfera principalmente a partir da fotólise do ozônio, com a participação do vapor d'água, é o principal desencadeante das reações de oxidação dos COV e de uma série de outras reações que levam a alta produção de ozônio.

## Compostos orgânicos voláteis

Considerado como todo composto que contém carbono e reage fotoquimicamente na atmosfera, excluindo carbono elementar, monóxido e dióxido de carbono. Alguns autores excluem também o metano ( $\text{CH}_4$ ) dessa categoria.

O relatório do grupo *Reactivity Research Work Group* traz as definições do EPA e do CARB – *California Air Resources Board* para COV, como qualquer composto de carbono (excluindo o monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonetos metálicos ou carbonatos e amônio carbonato) que tem uma pressão de vapor superior a 0,1 (0,5 no CARB) mm de Hg a condições normais. Outra definição da legislação americana é um composto orgânico que participa de reações fotoquímicas atmosféricas; ou que é medido por um método de referência, um método equivalente, um método alternativo, ou que é determinada por procedimentos especificados nos termos de qualquer subparte. (RRWG, 1999).

Alguns autores consideram uma classe específica aqueles COV que contém oxigênio, também chamados oxigenados. Esses podem ter origem biogênica, antropogênica ou ainda ser formados na atmosfera em reações de oxidação de hidrocarbonetos (MONKS, 2009).

GENTNER (2013) classifica ainda os COV em função de sua volatilidade, considerando além dos voláteis, os intermediários e os semivoláteis.

COV lançados na atmosfera, na presença de luz solar e óxidos de nitrogênio contribuem para a formação de ozônio. Entretanto, as diversas espécies de COV diferem na velocidade e na reatividade das reações fotoquímicas de formação ou depleção do ozônio. (CARTER, 1989).

## Aldeídos

Aldeído é uma classe de compostos orgânicos oxigenados caracterizada pela presença do grupo fórmula ( $\text{CHO}$ ) ligado a um radical. As espécies formaldeído e acetaldeído são geradas em processos de combustão, em especial nos motores de veículos. No Brasil, a legislação de controle de emissões veiculares impõe padrões máximos de emissão desses compostos, principalmente em função do uso de etanol, puro ou misturado à gasolina. A combustão do etanol leva a formação de aldeídos em concentração maior que a obtida de outros combustíveis. (NOGUEIRA et al., 2014).

## Óxidos de nitrogênio

Os chamados óxidos de nitrogênio são os compostos moleculares NO e NO<sub>2</sub>, gases originados dos processos de combustão, principalmente dos motores de veículos, processos industriais e usinas termelétricas (BRAGA et al., 2001). Durante a combustão, sob elevadas temperaturas, o oxigênio reage com o nitrogênio formando óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e outros óxidos de nitrogênio (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Esses compostos são extremamente reativos e na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>), ozônio e hidrocarbonetos, o NO se transforma em NO<sub>2</sub>. Por sua vez, o NO<sub>2</sub>, na presença de luz do sol, reage com hidrocarbonetos e oxigênio formando ozônio, sendo um dos principais precursores desse poluente na troposfera.

## Poluição do ar e agravos à saúde

BRAGA et al (2001), revisou uma série de estudos realizados no Município de São Paulo e concluiu que crianças, adolescente e idosos são as faixas etárias mais suscetíveis aos efeitos da poluição do ar na saúde. Encontrou associação entre concentração de poluentes e mortes fetais, aumento nas consultas ao pronto-socorro e internações por doenças respiratórias e cardiovasculares, aumento da mortalidade por doenças respiratórias de crianças e idosos devido ao aumento da poluição do ar.

BRUNEKREEF E HOLGATE (2002) fizeram uma ampla revisão dos estudos sobre a relação entre saúde e poluição disponíveis na base *Medline* no intervalo de 20 anos até 2002. Entre os cerca de 200 estudos revisados, destacaram aqueles relacionados aos poluentes ozônio (O<sub>3</sub>), material particulado (MP) e óxido de nitrogênio (NO). Explicam que a importância desses compostos emergiu nos anos 1980, a partir da urbanização e do controle dos poluentes incidentes em períodos anteriores, como compostos de enxofre e fumaça preta.

LAURENT et al. (2013) estudaram registros de nascimentos de filhos de mães residentes nas regiões de Los Angeles e Orange, Califórnia (EUA) e associou o baixo peso ao nascer com exposição aos poluentes atmosféricos dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>). A partir de uma base com mais de 100 mil registros, foram eliminados aqueles em que outras condicionantes influenciariam na redução do peso, tais como questões de saúde da gestante, gestação múltipla, pré ou pós maturidade do bebê. Aspectos de etnia, condição socioeconômica, tipo de atendimento à saúde e condições de saúde da mãe foram considerados. Foi encontrada associação positiva entre o aumento da concentração de O<sub>3</sub> e aumento do risco de baixo peso ao nascer.

BELL et al. (2006) afirmam que qualquer contribuição antropogênica de ozônio para o ambiente, mesmo a mais sutil, ainda apresenta incremento no risco de mortalidade prematura.

Estudo realizado com 1900 crianças de oito anos de idade na Suécia monitorou a função pulmonar por espirometria e reação alérgica por concentração de imunoglobulina no sangue e demonstrou a associação entre a exposição à poluição do ar e a redução da função pulmonar, em especial asmáticos e alérgicos (SCHULTZ et al., 2012).

HABERMANN E GOUVEIA (2012) associaram o aumento da taxa de mortalidade por doenças do aparelho circulatório em homens e a densidade de vias na região de residência dos mesmos no Município de São Paulo, concluindo que esse aumento ocorreu em função da exposição aos poluentes atmosféricos e ao ruído gerado pelo tráfego de veículos.

PEREZ et al. (2012) associaram a incidência de asma em crianças residentes nas proximidades de vias de grande tráfego de veículos na região de Los Angeles, Califórnia (EUA). De acordo com o estudo, aproximadamente 8% dos atendimentos no sistema de saúde por sintomas de asma eram de pessoas que moravam até 75 metros de distância da residência à via principal do bairro, enquanto que 65% dos atendimentos eram devidos aos agravos nos sintomas respiratórios devido à poluição da região,

incluindo os residentes próximos ou não das vias principais dos bairros. O estudo considerou como indicadores a concentração de  $\text{NO}_2$  e de  $\text{O}_3$  para demonstrar a influência direta da via e da poluição dispersa na região (background).

Estudo realizado na Cidade do México por SHIELDS et al. (2013), mostrou associação entre alteração da frequência cardíaca e poluição do ar em adultos, o que leva ao aumento do risco de doenças cardíacas. Os participantes tiveram os batimentos cardíacos monitorados por equipamento tipo *Holter* por um período contínuo de 9,5 horas, enquanto percorriam regiões diferentes da cidade com um veículo que monitorava a qualidade do ar, medindo as concentrações de diversos poluentes. Técnicas estatísticas demonstraram o impacto dos poluentes ozônio e Partículas Inaláveis Finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ) em exposição de curto prazo na frequência cardíaca dos participantes.

A Organização Mundial de Saúde afirma que a exposição repetida ao ozônio pode tornar as pessoas mais suscetíveis à inflamação do sistema cardiorrespiratório, à redução da função pulmonar, à arteriosclerose, à asma e à redução da expectativa de vida. Nesse universo se destacam os asmáticos, crianças e idosos (WHO, 2013).

PARKER e WANG (2014) revisaram 22 estudos realizados na América do Norte e Europa relacionados ao diabetes mellitus tipo 2 e encontraram associação entre exposição a longo prazo ao  $\text{MP}_{2,5}$  e risco à doença, mesmo considerando que essas regiões têm baixa concentração de poluentes.

Estudo realizado no Canadá (HYSTAD et al., 2015) estabeleceu associação entre aumento na taxa de concentração de  $\text{NO}_2$ , poluente diretamente ligado aos processos de combustão e, em áreas urbanizadas, tráfego veicular e câncer de mama. A partir da análise de dados no período de 1994 e 1997, relativo a uma população exposta ao poluente entre 1975 e 1994, foi possível observar que o aumento de 10 ppb na concentração de  $\text{NO}_2$  correspondeu ao aumento na taxa de risco para câncer de mama de 1,07 a 1,32, conforme a condição de pré ou pós menopausa.

## Padrões brasileiros de qualidade do ar

A Resolução CONAMA nº 3 de 1990 criou o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR, que define os padrões de qualidade do ar, lista os poluentes atmosféricos, os níveis máximos de concentração para cada um dos poluentes, determina as metodologias de amostragem e de avaliação e os “Níveis de Qualidade do Ar”. Os padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Já os padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. No Quadro 1 são apresentados os padrões de qualidade estabelecidos pela resolução citada.

Quadro 1 - Padrões brasileiros de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3 de 1990

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Padrão Secundário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Método de Medição
partículas totais em suspensão	24 horas <sup>1</sup>	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>2</sup>	80	60	
partículas inaláveis	24 horas <sup>1</sup>	150	150	separação inercial/filtração
	MAA <sup>3</sup>	50	50	
fumaça	24 horas <sup>1</sup>	150	100	refletância
	MAA <sup>3</sup>	60	40	
dióxido de enxofre	24 horas <sup>1</sup>	365	100	pararosanilina
	MAA <sup>3</sup>	80	40	
dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190	quimiluminescência
	MAA <sup>3</sup>	100	100	
monóxido de carbono	1 hora <sup>1</sup>	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas <sup>1</sup>	10.000	10.000	
		9 ppm	9 ppm	
ozônio	1 hora <sup>1</sup>	160	160	quimiluminescência

**1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano**

**2 - Média geométrica anual**

**3 - Média aritmética anual**

**Fonte: CETESB (2015), adaptado.**

## Padrões do Estado de São Paulo para a qualidade do ar

O Estado de São Paulo adotou em 2013 novos padrões de qualidade do ar, motivado pela necessidade de atualizar as metodologias e limites máximos de concentração de poluentes em função das diretrizes da WHO. Entre outras alterações aos padrões vigentes anteriormente, incluiu padrões para partículas inaláveis finas (MP<sub>2,5</sub>) e Chumbo (Pb) (SÃO PAULO, 2013).

As diretrizes da WHO são definidas como os Padrões Finais (PF) e não tem data para entrar em vigor. Existem ainda metas intermediárias (MI) a serem alcançadas em três fases. Atualmente vige a MI 1. As demais metas intermediárias também não têm data para vigor.

O Quadro 2 apresenta os padrões de qualidade do ar estabelecidos para o Estado de São Paulo (DE nº 59.113/2013), sendo que os padrões vigentes estão assinalados em negrito.

Quadro 2 - Padrões estaduais de qualidade do ar estabelecidos pelo Decreto Estadual 59.113/2013

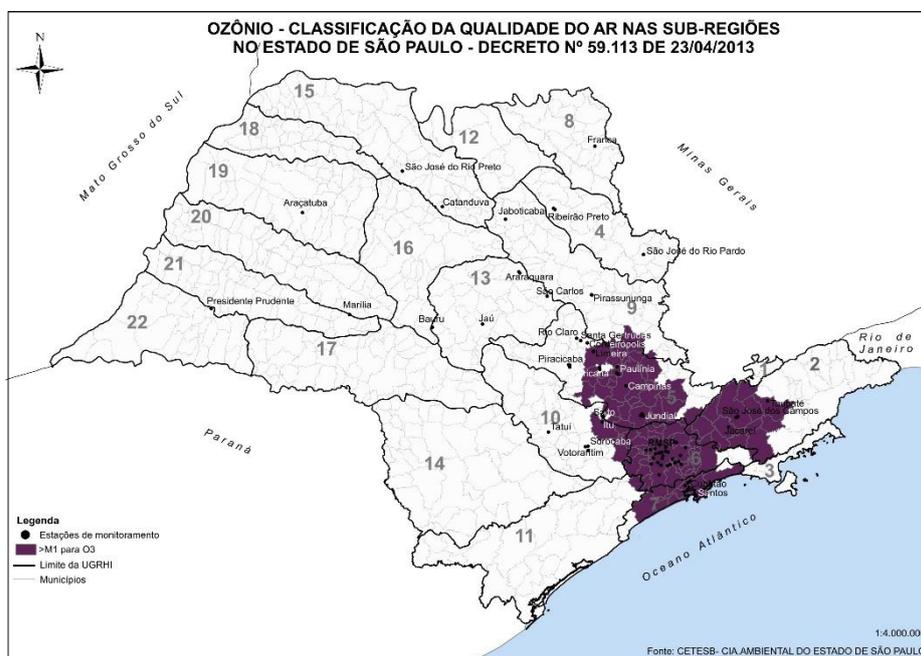
Poluente	Tempo de Amostragem	MI 1 (µg/m <sup>3</sup> )	MI 2 (µg/m <sup>3</sup> )	MI 3 (µg/m <sup>3</sup> )	PF (µg/m <sup>3</sup> )
partículas inaláveis (MP <sub>10</sub> )	24 horas	<b>120</b>	100	75	50
	MAA1	<b>40</b>	35	30	20
partículas inaláveis finas (MP <sub>2,5</sub> )	24 horas	<b>60</b>	50	37	25
	MAA1	<b>20</b>	17	15	10
dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	24 horas	<b>60</b>	40	30	20
	MAA1	<b>40</b>	30	20	-
dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	1 hora	<b>260</b>	240	220	200
	MAA1	<b>60</b>	50	45	40
ozônio (O <sub>3</sub> )	8 horas	<b>140</b>	130	120	100
monóxido de carbono (CO)	8 horas	-	-	-	<b>9 (ppm)</b>
fumaça* (FMC)	24 horas	<b>120</b>	100	75	50
	MAA1	<b>40</b>	35	30	20
partículas totais em suspensão* (PTS)	24 horas	-	-	-	<b>240</b>
	MGA2	-	-	-	<b>80</b>
chumbo** (Pb)	MAA1	-	-	-	<b>0,5</b>

*1 - Média aritmética anual. 2 - Média geométrica anual. \* Fumaça e Partículas Totais em Suspensão - parâmetros auxiliares a serem utilizados apenas em situações específicas, a critério da CETESB. \*\* Chumbo - a ser monitorado apenas em áreas específicas, a critério da CETESB. Obs.: os valores em negrito são os padrões vigentes. Fonte: CETESB (2015), adaptado.*

## Regiões do Estado que apresentam comprometimento da qualidade do ar

A partir dos padrões de qualidade do ar estabelecidos pela legislação paulista, foram definidas as áreas que não atendem a MI 1, através do monitoramento da qualidade do ar realizado pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. A figura 2 apresenta o mapa do Estado de São Paulo com as regiões comprometidas por ozônio e a figura 3 por material particulado. Não foram constatadas ultrapassagens dos padrões vigentes para outros poluentes.

Figura 2 - Mapa do Estado de São Paulo com as regiões que apresentam comprometimento da qualidade do ar por ozônio



**FONTE: CETESB (2014)**

Figura 3 - Mapa do Estado de São Paulo com as regiões que apresentam comprometimento da qualidade do ar por material particulado



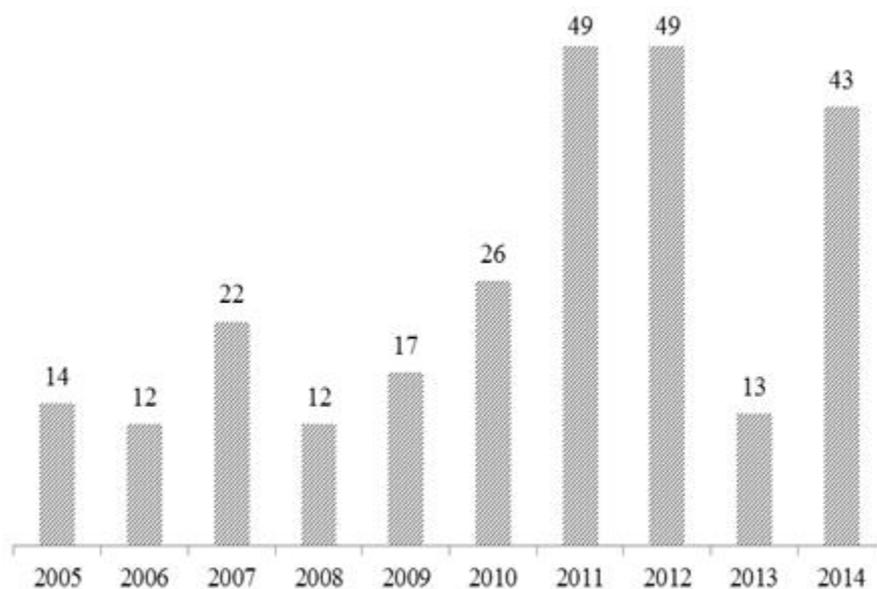
**FONTE: CETESB (2014)**

### Região Metropolitana de São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo - RMSP é o maior centro urbano brasileiro em termos populacionais. De acordo com SEADE (2015), em 2014 sua população atingia 20,2 milhões de habitantes, em um território de 8 mil metros quadrados e densidade demográfica de 2,5 mil habitantes por quilômetro quadrado. O mesmo estudo aponta que para o Estado de São Paulo a densidade é de apenas 172 habitantes por quilômetro quadrado. De acordo com CETESB (2015a), circulavam na RMSP em 2013 7,3 milhões de veículos.

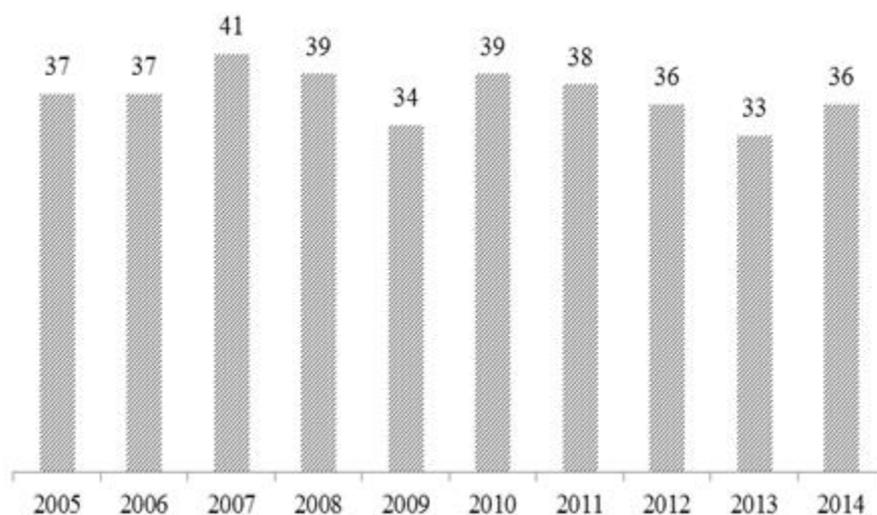
A qualidade do ar na RMSP é monitorada por uma rede de 27 estações automáticas e 10 estações manuais que medem a concentração de poluentes. Os resultados levantados pela rede demonstram que existe comprometimento da qualidade pelos poluentes ozônio e material particulado fino, conforme observado nos mapas das figuras 2 e 3. A série histórica do número de dias de ultrapassagens do padrão de ozônio na RMSP é apresentada na Figura 4 e a série histórica das concentrações médias anuais de MP<sub>10</sub> na RMSP é apresentada na Figura 5.

Figura 4 - Série histórica do número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP



Fonte: CETESB (2015), adaptado

Figura 5 - Série histórica das concentrações médias anuais de MP<sub>10</sub> na RMSP



Fonte: CETESB (2015), adaptado.

## Política pública de controle da emissão veicular - PROCONVE

Proposto na década de 80, quando os índices de qualidade do ar monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB indicavam a deterioração da qualidade do ar nas regiões mais urbanizadas, em especial na Região Metropolitana de São Paulo, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores– PROCONVE foi estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA com a publicação da Resolução n° 18 em 1986.

O primeiro artigo do texto da Resolução prevê os objetivos gerais:

- Reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos;
- Promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
- Criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;
- Promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- Estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;
- Promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando a redução de emissões poluidoras à atmosfera.

O primeiro dos objetivos listados, “reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos” antecipava em 1986 a necessidade do estabelecimento de padrões que foram normatizados somente com a publicação da Resolução CONAMA n° 3, em 1990.

Outro dos objetivos listados pela Resolução CONAMA n° 18/1986 que merece destaque é “estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados”. Tal diretriz é peça chave para subsidiar a formulação, o planejamento, ajustes, o direcionamento, a evolução e a expansão do conjunto normativo derivado.

A gestão do PROCONVE foi outorgada pelo CONAMA ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, órgão executivo federal à época subordinado à SEMA - Secretaria Especial do Meio Ambiente, precursora do atual Ministério do Meio Ambiente.

Simultaneamente, o IBAMA credenciou a CETESB, agência ambiental do Estado de São Paulo, para atuar como agente técnico e executivo do PROCONVE. Na ocasião a CETESB já dispunha de laboratório de ensaios de veículos, equipe capacitada e grande experiência nas questões de qualidade do ar e emissão veicular.

A partir de então as primeiras ações foram desenvolvidas, em especial junto a indústria fabricante de veículos, que passaram a submeter seus modelos a ensaios de emissão de forma a comprovar o atendimento dos padrões, bem como fornecer

informações quanto aos volumes de vendas, construir infraestrutura de laboratórios de desenvolvimento e de ensaios.

Destaca-se ainda, ao final da década de 1980, a retirada do aditivo anti-detonante chumbo-tetraetila da gasolina, tópico que será abordado no item Combustíveis.

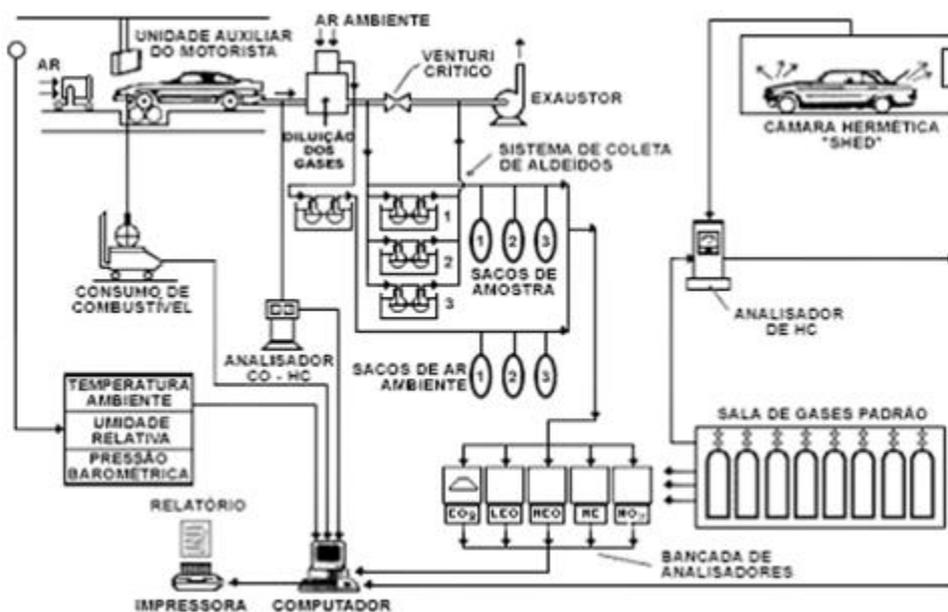
### O ensaio de emissão do veículo leve

O ensaio de veículo leve para mensurar a emissão dos gases de exaustão é realizado de acordo com a legislação brasileira segue a metodologia constante na norma ABNT NBR 6601 (ABNT, 2005). De acordo com a norma, o veículo percorrerá um ciclo de condução que simula as condições de tráfego urbanas, com partida a frio, acelerações e desacelerações variadas, uma parada de dez minutos com o veículo desligado e nova partida com mais um trecho de condução. O veículo percorre no total aproximadamente 18 quilômetros durante 50 minutos. Durante a operação, os gases de escapamento são coletados, diluídos em ar e armazenados em sacos. Após o término de cada uma das três fases em que o ciclo é dividido, as amostras são analisadas e o resultado final é o total de poluente emitido por quilômetro rodado.

Para se mensurar a emissão de COV evaporados, o veículo é colocado dentro de uma câmara hermeticamente fechada (SHED). O ensaio é dividido em duas fases. A primeira, chamada fase fria, consiste no aquecimento controlado do combustível armazenado no tanque do veículo durante uma hora. Em seguida o veículo é submetido a um ensaio de emissão de exaustão e retorna por mais uma hora na câmara. Nesta segunda fase não há aquecimento do combustível. Ao final de cada fase o ar dentro da câmara é amostrado e a concentração de COV mensurada. A soma das concentrações das duas fases é a emissão evaporada total do veículo que deve atender aos padrões vigentes.

Na Figura 6 é apresentado um desenho esquemático de um laboratório de emissões.

Figura 6 - Desenho esquemático de um laboratório de emissões



Fonte: arquivos CETESB.

### A evolução dos limites máximos das emissões

Para se atingir o objetivo de “reduzir os níveis de emissão de poluentes” foram estabelecidos padrões de emissão para os tipos diferentes de veículos comercializados no mercado brasileiro, basicamente veículos leves (L), que incluíam automóveis de passageiros e veículos leves comerciais, e veículos pesados (P), que incluíam caminhões e ônibus.

Tais padrões foram se tornando mais restritivos ao longo do tempo, agrupados nas denominadas “fases do PROCONVE”. As fases foram introduzidas em intervalos de tempo irregulares, tanto àquelas que estabeleciam as emissões dos veículos leves como àquelas dos veículos pesados.

No Quadro 3 é apresentada a evolução dos limites de emissão dos principais poluentes nas diversas fases dos PROCONVE para os veículos leves, objeto deste estudo. A fase vigente é a L6.

Destaca-se no Quadro 3 a evolução significativa na redução dos padrões de emissão de CO, de um limite de 24 gramas de poluente emitido a cada quilometro na fase L1 para apenas 1,3 gramas na fase L6, implantada a partir de 2013. A redução de mais de 90% do limite implicou na redução significativa da concentração do poluente na qualidade do ar da RMSP. Conforme CETESB (2015a), observa-se que, desde 2008, não ocorre ultrapassagem do padrão de qualidade do ar de 8 horas para o monóxido de carbono (9 ppm) em nenhuma das estações de monitoramento automático da RMSP.

Quadro 3 - Evolução dos limites do PROCONVE para veículos leves

Fase PROCONVE / Resolução CONAMA	Período	CO (g/km)	HC (g/km)	NMH C (g/km)	NO <sub>x</sub> (g/km)	RCHO (g/km) (1)	MP (g/km) (2)	Evap. (g/teste) (1)	CO-M.L. (%vol) (3)
L1 / 18/86	1989-1991	24,0	2,10	n.a.	2,0	n.a.	n.a.	6,0	3,0
L2 / 18/86	1992 - 1996	12,0	1,20	n.a.	1,4	0,15	n.a.	6,0	2,5
L3 / 15/95	1997-2004	2,0	0,30	n.a.	0,6	0,03	0,05	6,0	0,5
L3 / 315/02	mai/2003							2,0	
L4 / 315/02	2005 (40%)	2,0	0,30 (4)	0,16	0,25 (3) ou 0,60 (2)	0,03	0,05	2,0	0,5
	2006 (70%)								
	2007(100%)								
L5 / 315/02	2009 - 2013	2,0	0,30 (4)	0,05	0,12 (3) ou 0,25 (2)	0,02	0,05	2,0	0,5
L5 / 415/09	2012 (1)							1,5/2,0 (5)	
L6 / 415/09	2013 (2)	1,3	n.a.	0,05	0,08	n.a.	0,025	n.a.	n.a.
	2014 (6)		0,30 (4)					1,5/2,0 (5)	0,2
	2015								

**Notas:**

*n.a. = não se aplica*

*(1) apenas para veículos do ciclo Otto, exceto a GNV.*

*(2) apenas para veículos do ciclo diesel.*

*(3) para veículos do ciclo Otto.*

*(4) apenas para veículos a GNV.*

*(5) limites de 2,0 caso procedimento câmara de volume variável.*

*(6) apenas para os novos lançamentos de veículos do ciclo Otto.*

*Fonte: CETESB (2015a), adaptado.*

A evolução dos limites de emissões dos precursores de ozônio seguiu a mesma tendência. Os limites para NO<sub>x</sub> evoluíram para uma redução de mais de 90%. Os limites de emissão dos poluentes classificados como COV também sofreram redução significativa, de aproximadamente 90%, conforme o composto. Nas primeiras fases do PROCONVE os padrões eram para hidrocarbonetos totais (THC) e aldeídos totais (RCHO). A emissão de THC compreende compostos de carbono originados da combustão incompleta de combustível no motor. A partir da fase L4 o padrão passou a ser hidrocarbonetos não metânicos (NMHC), ou seja, compostos de carbono exceto o metano. A emissão de RCHO compreende a emissão de acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) e formaldeído (H<sub>2</sub>CO), também originados da combustão. Esse conjunto de compostos são definidos como COV. Outra fonte importante de COV nos veículos que sofreu processo de controle é a evaporação do combustível, identificada como EVAP no Quadro 2. A emissão de vapor de combustível foi reduzida em aproximadamente 75%.

Entretanto, a redução apurada nas concentrações de CO na atmosfera da RMSP não foi seguida da mesma tendência de redução no ozônio, já que o número de dias com ultrapassagem do padrão vem aumentando ao longo dos últimos anos, conforme observamos nas Figuras 2 e 3.

## A evolução da tecnologia veicular

Para atender os limites de emissão em consonância com a evolução das fases de controle estabelecidas pelo PROCONVE, os veículos incorporaram uma série de itens tecnológicos.

Podemos destacar a substituição do uso do carburador, dispositivo utilizado para a formação da mistura carburante (ar e combustível) nos veículos leves equipados com motores do ciclo Otto<sup>1</sup>.

Em meados da década de 1990, para atender as fases L2 e L3 do PROCONVE, o carburador foi substituído pela injeção eletrônica, que proporciona uma dosagem mais precisa do volume de combustível disponibilizado na câmara de combustão do motor, e em conjunto com a ignição eletrônica, um controle maior da queima da mistura e redução significativa das emissões. Esse controle permite o uso do catalisador, equipamento de tratamento dos gases da exaustão de alta eficiência e que reduziu de forma significativa a emissão dos veículos.

## O catalisador

Outro destaque é a incorporação do conversor catalítico ou catalisador, como é comumente denominado, em praticamente toda a gama de modelos de veículos leves comercializados no Brasil a partir de 1997, para atender a fase L3. Esse dispositivo promove a oxidação de CO e COV e a redução do NOx presentes na exaustão do motor, reduzindo de maneira significativa a emissão.

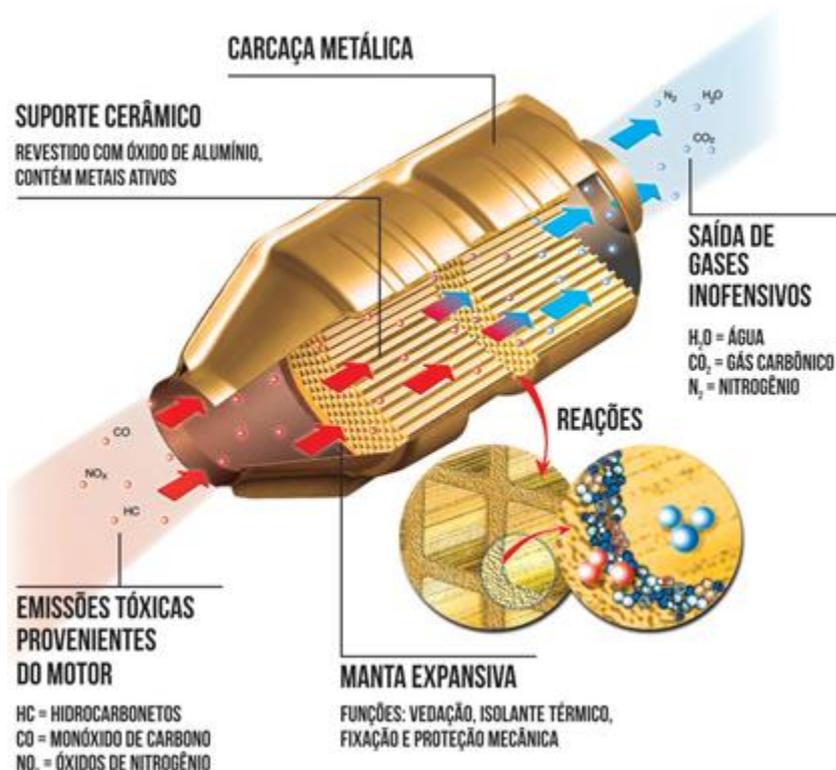
Consiste basicamente de uma estrutura cerâmica em forma de colmeia, que apresenta grande extensão de área superficial em um volume reduzido, além de estabilidade dimensional mesmo a altas temperaturas. Nessa estrutura são depositados sais e metais, através de banho em solução aquosa, denominado *washcoat*. Em seguida sofre tratamento térmico para a evaporação da água e posterior calcinação, que promove a impregnação dos sais e metais. Os sais promovem o aumento da área de contato e os metais promovem a aceleração das reações de oxidação e redução. Os metais utilizados para promover a reação catalítica são combinações variadas de platina, paládio e ródio, em geral dois metais (MARTINS, 2006) mostra uma ilustração de um catalisador típico aplicado em veículo leve do ciclo Otto.

Em condições normais de funcionamento, considerando também o controle da combustão pela injeção e ignição eletrônicas, o catalisador tem eficiência aproximada de 99% na redução da emissão.

---

<sup>1</sup> Motores do ciclo Otto são aqueles em que a ignição da mistura comburentes ocorre a partir da emissão de uma centelha elétrica produzida pela aplicação de alta voltagem em um par de eletrodos instalados no componente chamado “vela de ignição”.

Figura 7 - Ilustração de um modelo típico de catalisador aplicado em veículos leves do ciclo Otto



Fonte: Umicore <http://www.umicore.com.br/nossosNegocios/recycling/pmr/catalisadores/>. Acesso em 07/07/20015.

## O cânister

Em diversos pontos de um veículo há perda de vapor de combustível. Antes da implantação do PROCONVE os principais eram no respiro do tanque, no bocal de abastecimento, no respiro do cárter (reservatório de óleo lubrificante do motor) e no carburador, componente do sistema de alimentação que dosava a mistura de ar e combustível a ser aspirada pelo motor. Esse componente era provido de um pequeno reservatório de combustível que emanava vapor por estar dentro do compartimento do motor, logo acima deste, recebendo calor em todo o período de operação do veículo.

As primeiras medidas de controle, no final dos anos 1980, foram o uso de tampa estanque para fechamento do bocal de abastecimento e o respiro fechado do cárter, por meio de recirculação dos gases. A tampa estanque não permite a saída de quantidade significativa de vapor quando devidamente fechada. Para o respiro do cárter foi utilizada um sistema de dutos e válvula que direcionam os gases para o coletor de admissão para combustão no motor.

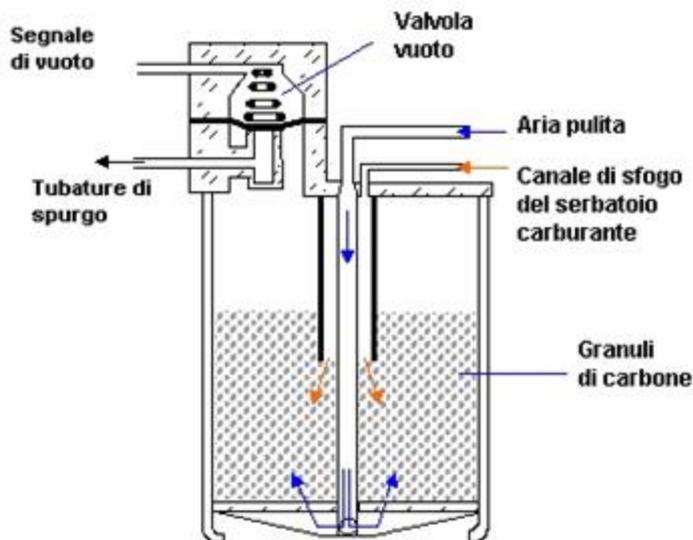
Em seguida, ainda no começo dos anos 1990, foi introduzido o sistema de coleta de vapor no respiro do tanque, no qual o principal componente é o cânister. Esse componente é um reservatório de carvão ativado, que promove a adsorção do vapor de

combustível quando o sistema (tanque e válvulas) atinge a pressão de alívio e dirige o vapor para o respiro, reduzindo a perda de vapor para a atmosfera.

Em meados dos anos 1990 o carburador foi substituído pela injeção eletrônica, que não possui reservatório de combustível e reduz drasticamente a emissão de vapor.

No sistema de alimentação de combustível, formado por tanque, bomba, filtro, dutos e conexões, o avanço seguinte foi a redução do comprimento dos dutos de combustível com a utilização de sistemas sem retorno e a instalação do conjunto bomba e filtro dentro do tanque, reduzindo a quantidade de conexões em contato com a atmosfera. Na Figura 8 é mostrado um modelo esquemático de cânister de aplicação veicular.

Figura 8 - Ilustração de um modelo típico de cânister aplicado em veículos leves do ciclo Otto



Fonte: Pcb Automotive. < <http://www.pcbauto.it/supporto/carbon.php>>. Acesso em 07/07/2015

## Os combustíveis automotivos

Os combustíveis de aplicação veicular no Brasil são a gasolina, o diesel, o etanol e o gás natural (GNV). Esses combustíveis sofreram uma série de alterações nas especificações nos últimos 30 anos, em especial por suas implicações na emissão veicular ou na tecnologia de controle das emissões.

As alterações começaram com a incorporação do etanol anidro na gasolina, a partir dos anos 1970, motivada principalmente pela crise do petróleo, que elevou de forma significativa os preços dos derivados. Foi criado em 1975 o Proálcool, que visava inicialmente promover o desenvolvimento da tecnologia de produção do combustível. Nesse período surgiu a mistura de etanol anidro na gasolina, que variou desde 5% até a taxa atualmente em vigor, de 27%, passando por períodos de menor percentual (FIGUEIREDO, 2006). Em 1978 os primeiros veículos a etanol hidratado (ANDRADE et al., 2009). Atualmente não são fabricados veículos a etanol, mas os chamados *flex-fuel*<sup>2</sup>, que podem utilizar gasolina, etanol ou qualquer mistura dos combustíveis.

No início da década de 1990 o Brasil eliminou o composto chumbo tetraetila ou tetraetilchumbo ( $C_8H_{20}Pb$ ) misturado à gasolina. Esse composto era aditivado ao combustível para aumentar a octanagem do combustível evitar o fenômeno de detonação do motor. O chumbo liberado na combustão do aditivo provoca o recobrimento das superfícies dos catalisadores, reduzindo sua eficiência. Na época os catalisadores ainda não eram utilizados no Brasil, mas já se previa que seriam necessários para novas etapas de controle da emissão, conforme já ocorria em países com a legislação mais avançada, como nos EUA. Além disso, a própria emissão do chumbo na atmosfera após a combustão da gasolina nos motores provocava um grave risco de contaminação pela toxicidade à saúde humana (PANTAROTO, 2007).

Em substituição ao aditivo composto de chumbo foi introduzida uma parcela de 20% de etanol ( $C_2H_6O$ ) anidro à gasolina. O uso dessa parcela de combustível oxigenado permitiu um ganho nas emissões, em especial a redução das emissões de monóxido de carbono (CO) nas primeiras fases do PROCONVE.

Em 2014, a especificação da gasolina sofre novas alterações, com destaque para a redução do teor máximo de enxofre para 50 mg/kg e reduções no teor de compostos olefínicos e aromáticos (ANP, 2013).

O diesel é utilizado predominantemente nos veículos comerciais, em especial caminhões e ônibus. Alguns modelos comerciais leves, como pick-ups e vans também utilizam diesel. O diesel comercializado no Brasil para a aplicação em veículos rodoviários recebe 7% de biodiesel e tem teor de enxofre limitado a 500 mg/kg, no chamado diesel comum, e de 10 mg/kg no diesel com baixo teor de enxofre, destinado a

---

<sup>2</sup> Veículos *flex fuel*: Veículo cujo projeto permite o uso de gasolina C (gasolina comercial que possui etanol anidro em sua composição), etanol hidratado ou qualquer mistura entre os dois combustíveis (CETESB, 2014)

regiões metropolitanas e veículos equipados com sistema de controle de emissões com catalisador.

O GNV é utilizado de forma marginal no Brasil, com destaque para algumas regiões metropolitanas, como o Rio de Janeiro.

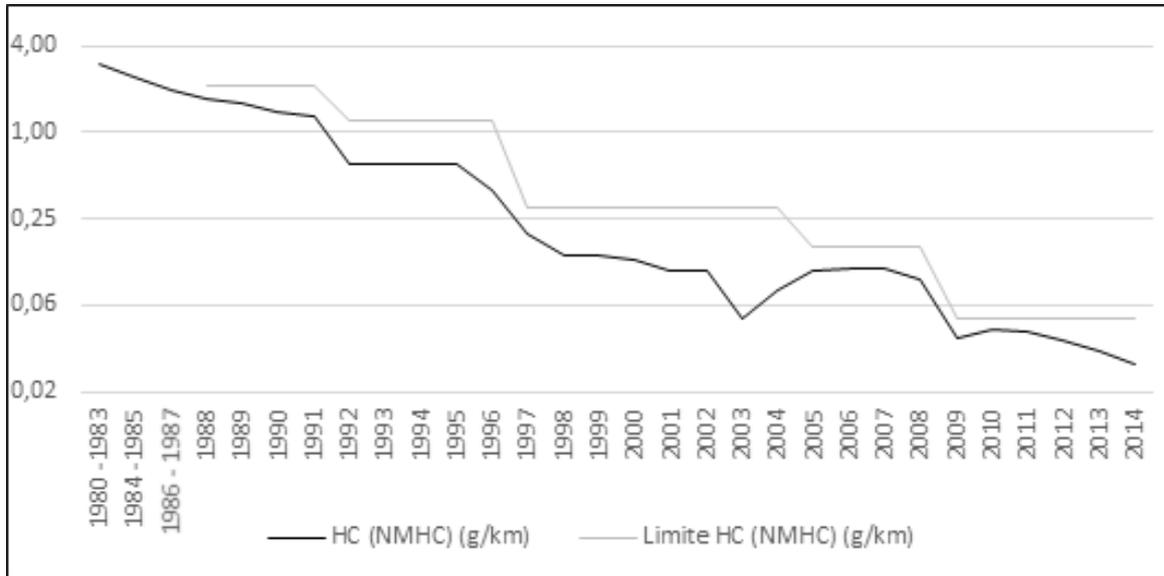
Para a realização de ensaios de emissão e consumo em laboratório são utilizados combustíveis de referência, com especificações próprias. O percentual de mistura de etanol anidro na gasolina é fixado em 22%. No diesel não há mistura com biodiesel.

### A redução da emissão da exaustão (ou emissão do escapamento)

A partir da imposição do atendimento dos padrões máximo de emissão de gases poluentes e a incorporação de tecnologias de controle, houve significativa redução das emissões dos veículos leves do ciclo Otto no Brasil.

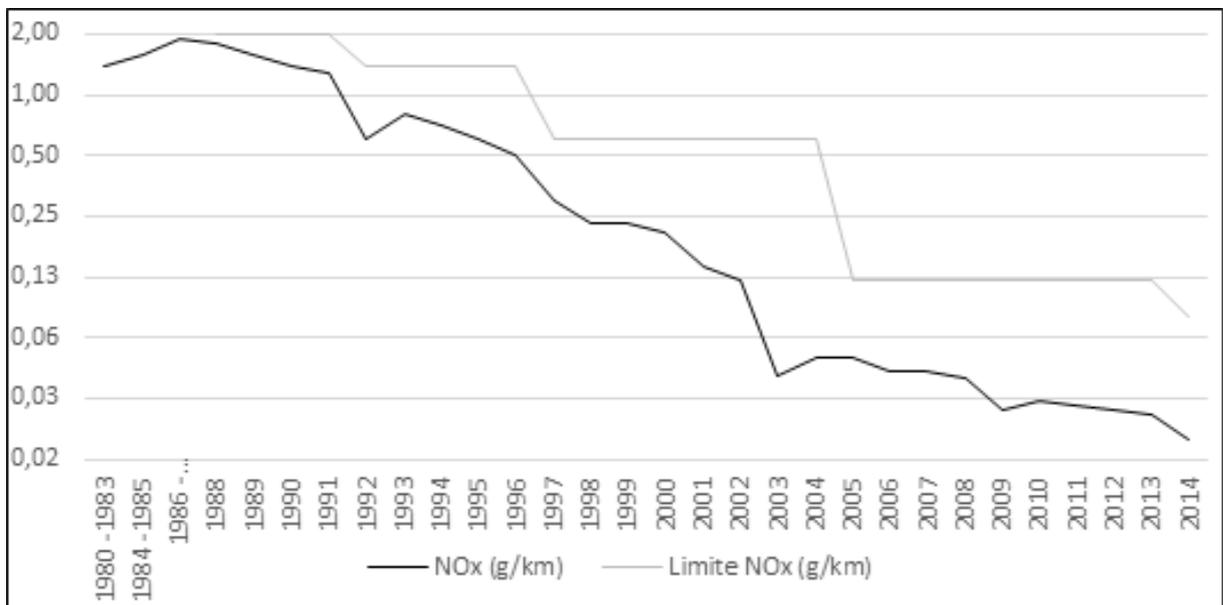
As figuras 9 a 12 apresentam uma série de gráficos que demonstram a redução da emissão efetivamente obtida, pois trazem os fatores de emissão médios para cada ano de fabricação e os limites máximos previstos pelo PROCONVE. Os dados refletem a emissão dos veículos leves do ciclo Otto movidos a gasolina quando novos. Na sequência, os fatores de emissão e limites de hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), aldeídos (RCHO) e monóxido de carbono (CO). Até 2004, os limites eram para o total de HC. A partir de então os limites passam a valer para hidrocarbonetos não metânicos (NMHC). A partir de 2003 os resultados são para veículos *flex-fuel* utilizando gasolina. É possível notar uma grande redução nos fatores de emissão de todos os poluentes desde antes do início da vigência de PROCONVE, 1988 até o período atual. Nota-se também que no início da implantação dos veículos *flex-fuel* (2003) houve um período de aproximadamente dois anos de aumento do fator de emissão dos poluentes NMHC e  $\text{NO}_x$ .

Figura 9 - Evolução histórica dos fatores de emissões de NMHC para veículos leves do ciclo Otto



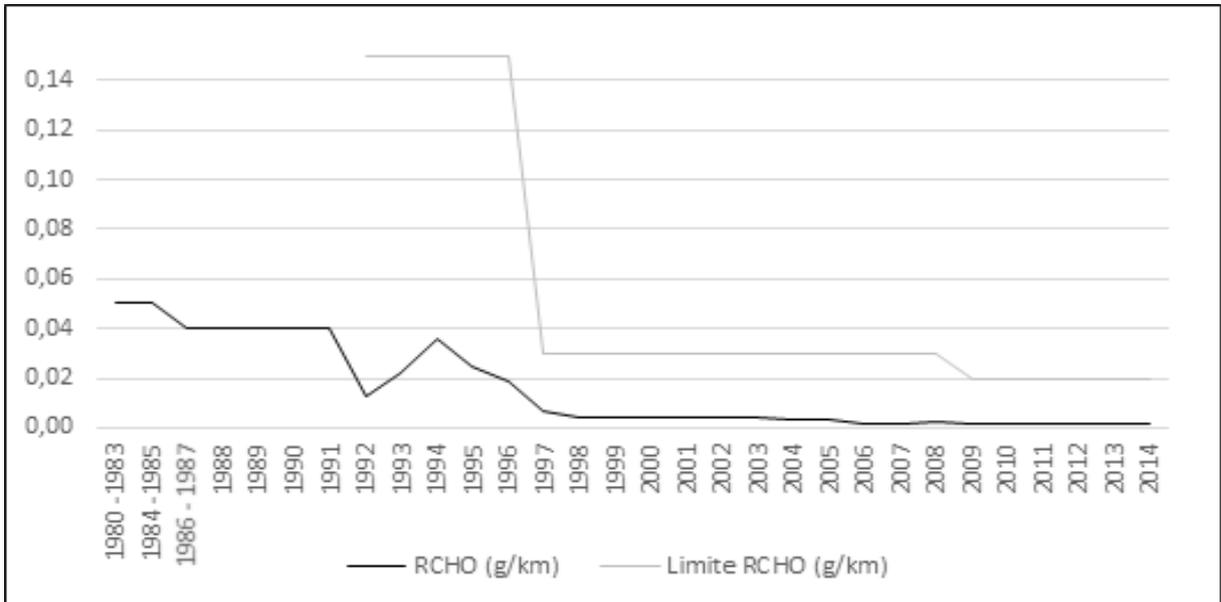
Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados de CETESB (2015b).

Figura 10 - Evolução histórica dos fatores de emissões de NOx para veículos leves do ciclo Otto



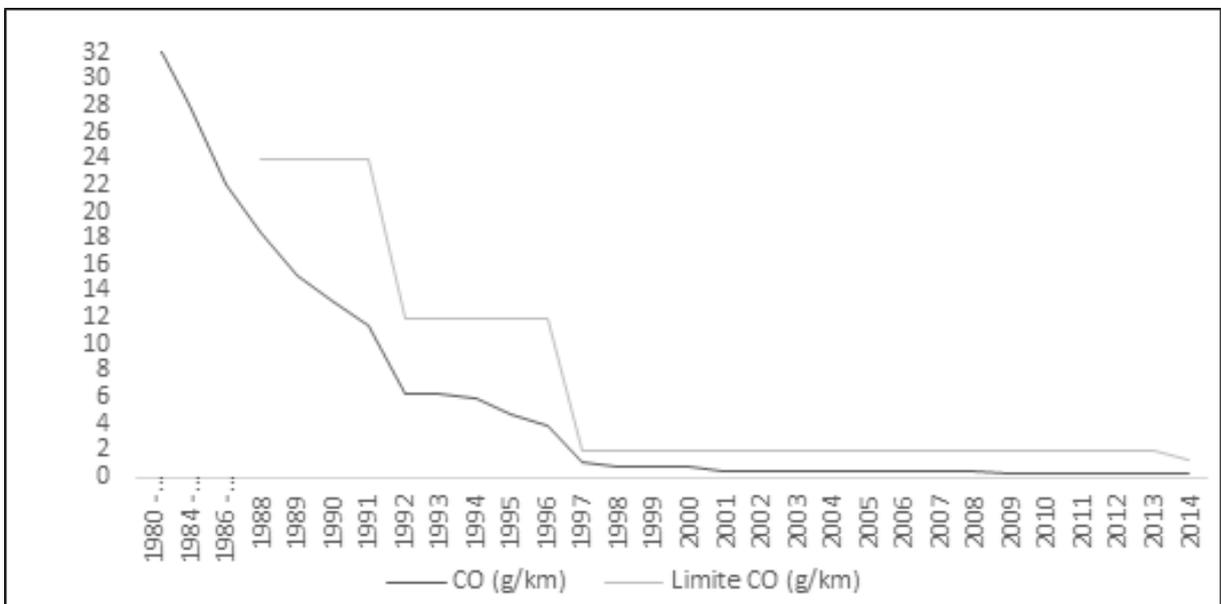
Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados de CETESB (2015b).

Figura 11 - Evolução histórica dos fatores de emissões de RCHO para veículos leves do ciclo Otto.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados de CETESB (2015b).

Figura 12 - Evolução histórica dos fatores de emissões de CO para veículos leves do ciclo Otto.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados de CETESB (2015b).

A redução da emissão evaporativa

Em 1990 entrou em vigor o primeiro limite para emissão evaporativa. Com a incorporação de tecnologias de controle, houve significativa redução da emissão de COV evaporado dos veículos leves do ciclo Otto no Brasil.

As figuras 13 e 14 apresentam gráficos que demonstram a redução da emissão efetivamente obtida, pois trazem os fatores de emissão médios para cada ano de fabricação e o limite máximo previsto pelo PROCONVE. Os dados refletem a emissão dos veículos leves do ciclo Otto novos exclusivamente movidos a gasolina ou a etanol. É possível notar uma grande redução nos fatores de emissão de todos os poluentes desde antes do início da vigência do limite, em 1990, até o período atual. Os veículos movidos exclusivamente a etanol deixaram de ser fabricados em 2012.

Os resultados apresentados pelas figuras 15 e 16 são para veículos *flex-fuel* utilizando gasolina e etanol. Nota-se uma grande variação nos valores dos fatores de emissão evaporativa desses modelos, sem uma tendência clara de redução ao longo dos anos.

Figura 13 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto movidos a gasolina.

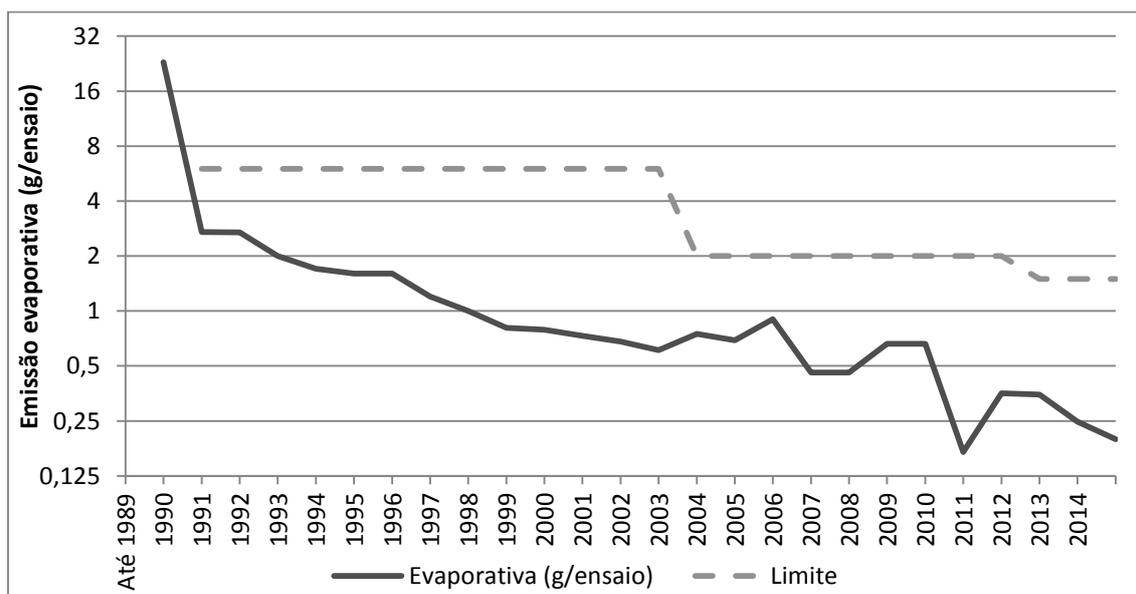


Figura 14 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto movidos a etanol.

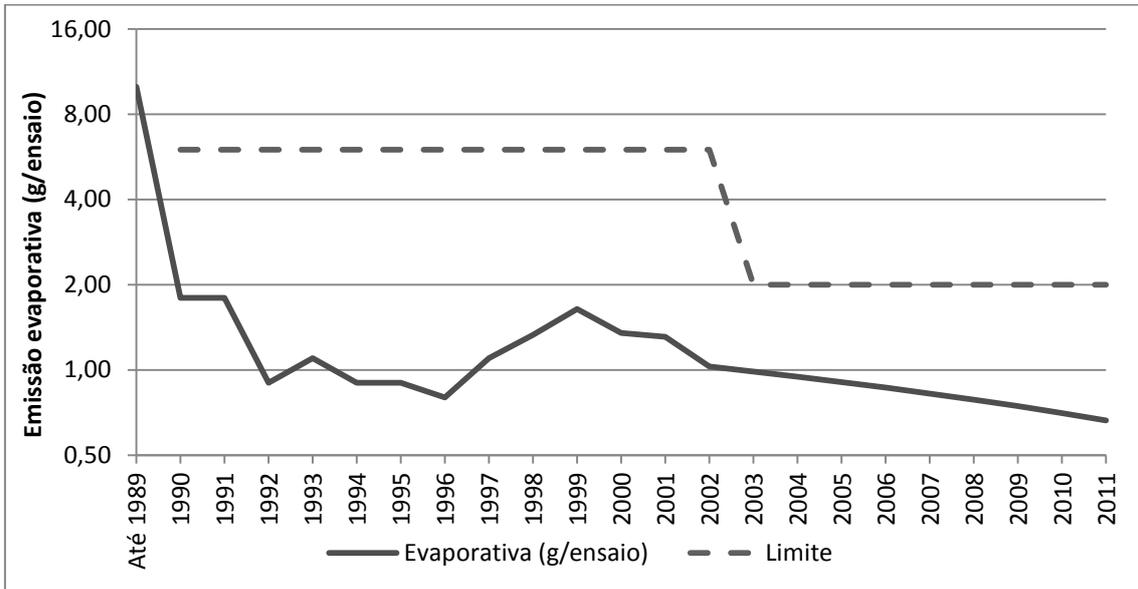


Figura 15 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto flex-fuel quando movidos a gasolina.

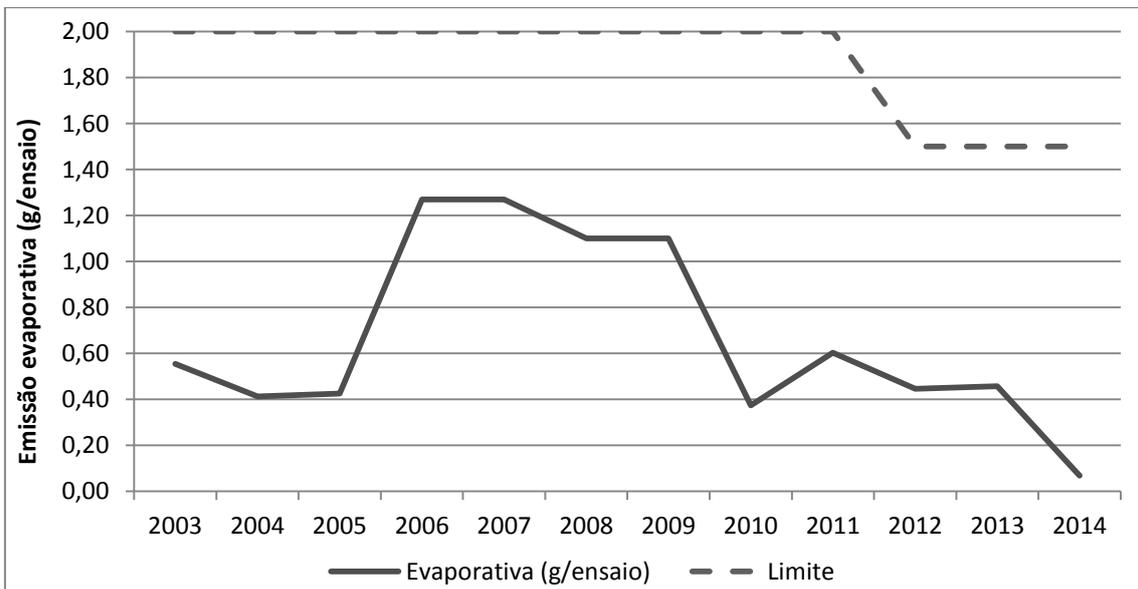
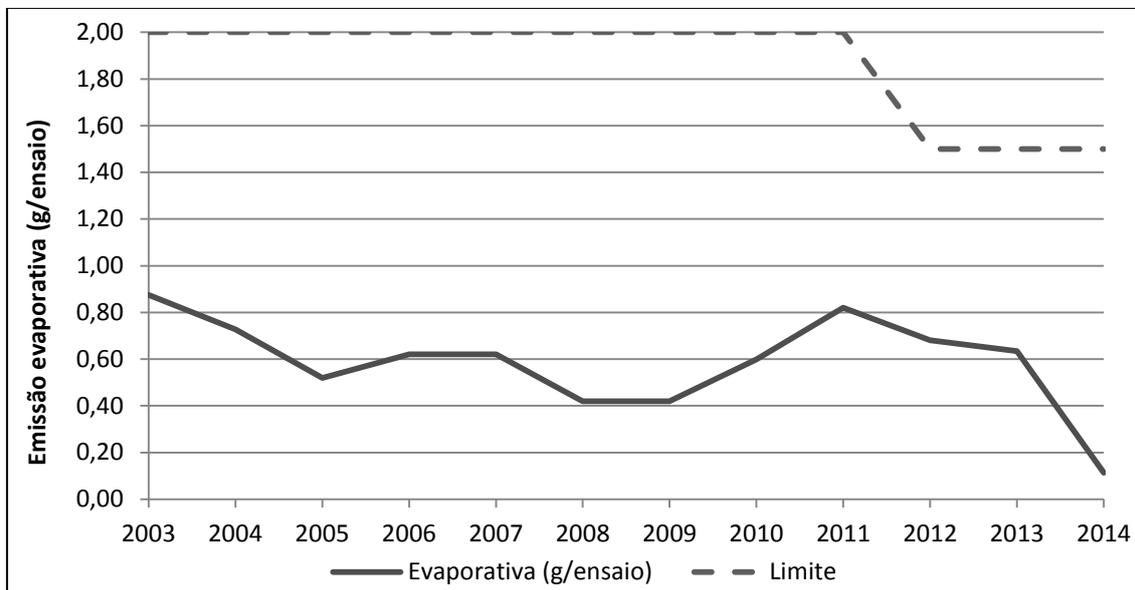


Figura 16 - Evolução histórica dos fatores de emissões evaporativa para veículos leves do ciclo Otto flex-fuel quando movidos a etanol.

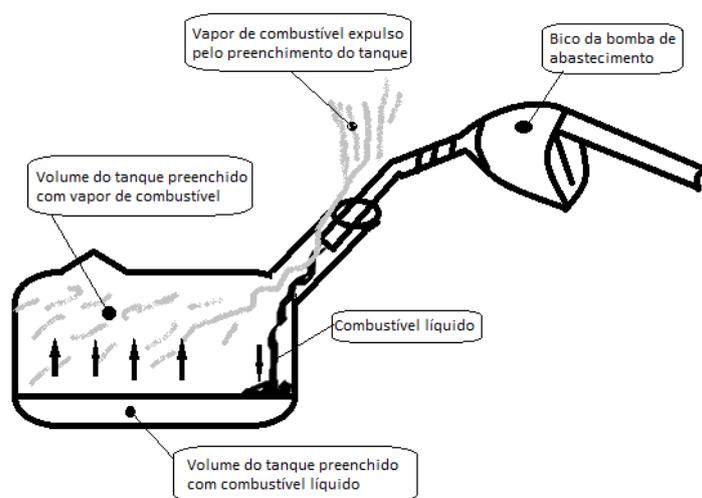


### A emissão de abastecimento

A partir da introdução de padrões máximos de emissão de vapor, conforme é mostrado na coluna “Evap.” do Quadro 3, foram implantadas algumas soluções tecnológicas para a redução dessa emissão, conforme descrito no item Cânister.

Entretanto, a parcela de vapor que é perdida durante o abastecimento do veículo não é objeto de controle. O vapor contido no tanque é lançado na atmosfera durante o processo de abastecimento, quando é expelido para a atmosfera através do duto e bocal do tanque, enquanto o volume é preenchido pelo combustível líquido. Na Figura 17 é mostrado um esquema da emissão do vapor durante o abastecimento.

Figura 17 – Esquema do processo de emissão de vapor durante o abastecimento



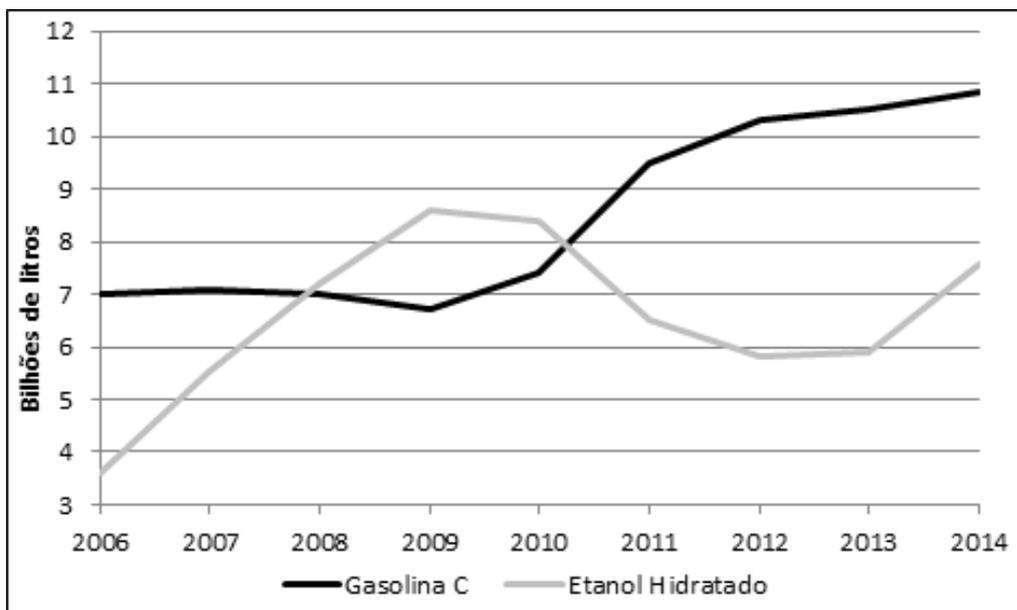
*Fonte: elaborado pelo autor.*

Para avaliar a emissão de COV no abastecimento da frota em circulação na RMSP, foi desenvolvida uma metodologia por BALES et al. (2015), que está descrita detalhadamente no Capítulo 3 Materiais e Métodos. Nesse estudo foram revisados alguns trabalhos realizados no Brasil e adotou os valores de emissão de 1,14 gramas de vapor de gasolina e 0,37 gramas de vapor de etanol por litro abastecido. Os combustíveis adotados nos experimentos foram os especificados para ensaios de emissão no Brasil.

O resultado do estudo concluiu que a emissão de abastecimento na RMSP corresponde a aproximadamente 22% da emissão total de COV da frota circulante, considerando os veículos leves e os comerciais leves que utilizam motor do ciclo Otto.

A emissão de abastecimento está diretamente associada ao consumo de combustível, considerando que nenhum dos veículos comercializados no Brasil possuem qualquer sistema de controle. O consumo de combustível vem crescendo sistematicamente ao longo dos anos. Na Figura 18 é mostrada a evolução do consumo de etanol e gasolina no Estado de São Paulo no período de 2006 a 2009. Nota-se que o consumo total é crescente ao longo dos anos, variando apenas o *mix* de venda entre etanol e gasolina.

Figura 18 – Evolução do consumo de etanol e gasolina no Estado de São Paulo no período de 2006 a 2014



Fonte: CETESB (2015b), adaptado.

### O Programa Nota Verde

Procurando atender a necessidade de construir ferramentas para a avaliação do PROCONVE, o IBAMA criou, em 2009, o programa Nota Verde. Trata-se de programa de rotulagem ambiental que pontua cada veículo em uma escala de um a cinco, representados por símbolos em formato de estrelas. Atualmente, o programa Nota Verde abrange apenas os VEÍCULOS LEVES DO CICLO OTTO.

A metodologia empregada no programa Nota Verde considera três indicadores diferentes para pontuar. Do total de cinco estrelas, uma delas é concedida pela possibilidade de o veículo ser acionado por combustível renovável, por ter propulsão híbrida<sup>3</sup> ou elétrica.

Outra estrela é dada àqueles motores que emitirem dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>, em valores abaixo de 80 g/km, descontada a parcela do gás oriundo da combustão de combustíveis renováveis.

As demais estrelas do programa Nota Verde são concedidas conforme o nível de emissão obtido pelo veículo nos parâmetros monóxido de carbono - CO, hidrocarbonetos não-metânicos - NMHC e óxidos de nitrogênio - NO<sub>x</sub>, comparados

---

<sup>3</sup> Propulsão híbrida é definida como aquela acionada por um conjunto de motor a combustão e motor elétrico, com estratégias variáveis de acionamento de um ou outro motor, conforme a tecnologia empregada e a opção do fabricante.

com os limites legais vigentes. No Quadro 4 são apresentados os critérios para concessão de estrelas.

Quadro 4 - Critérios para concessão das estrelas do Nota Verde para os parâmetros CO, NMHC e NOx

Valor do índice de emissão	Número de estrelas concedidas
Entre 80% e o limite	1 estrela
Entre 60% e 80% do limite	2 estrelas
Abaixo de 60% do limite	3 estrelas

*Fonte: Programa Nota Verde. Disponível em*

*<[https://servicos.ibama.gov.br/ctf/publico/sel\\_marca\\_modelo\\_rvep.php](https://servicos.ibama.gov.br/ctf/publico/sel_marca_modelo_rvep.php)> Acesso em 28/10/2015.*

No Quadro 5 são mostrados os limites de emissão para automóveis do ciclo Otto estabelecidos pela Resolução CONAMA N°. 415/2009, fase L5, que são os parâmetros utilizados pelo Programa Nota Verde. O programa não teve a metodologia atualizada para os novos limites de emissão da fase L6 do PROCONVE.

Quadro 5 - Limites de emissões da fase L5 do Proconve utilizados pelo programa Nota Verde

CO (g/km)	NMHC (g/km)	NOX (g/km)
2,0	0,05	0,12

*Fonte: CETESB (2015b)*

Na Figura 19 é apresentado o resultado de uma consulta ao site do programa, após a seleção do ano, da marca, do modelo, da versão e da consulta detalhada. No exemplo, o modelo é classificado com apenas três estrelas, todas originárias do critério afastamento dos padrões. Como se trata de modelo a gasolina e com emissão de CO<sub>2</sub> maior que 80 g/km, não recebeu as estrelas equivalentes ao critério combustível renovável e emissão de CO<sub>2</sub> inferior a 80 g/km.

A metodologia empregada pelo programa Nota Verde optou por pontuar a possibilidade de utilização de combustíveis renováveis, a baixa emissão de CO<sub>2</sub>, o uso de tecnologias de propulsão avançadas e os afastamentos dos índices de emissão em relação aos limites máximos de emissão de poluentes estabelecidos pela legislação.

Figura 19 - Resultado da consulta ao Programa Nota Verde

**Detalhes da Marca/Modelo**

**Dados da Marca/Modelo**

**Nota Verde:** ★★★★★

Marca:\* CHEVROLET

Modelo:\* AGILE

Versão:\* LS

Ano:\* 2013 / 2014

Configuração/Motor: N14YF - 1.4L

Combustível: FLEX (ETANOL/GASOLINA)

Transmissão: MANUAL

**Dados do ensaio**

NMHC (g/km): 0,028

CO (g/km): 0,848

NOx (g/km): 0,071

CO<sub>2</sub> (Calculado) (g/km): 69,580

**Dados de Consumo**

Tabela de consumo/eficiência energética

Clique na imagem para obter a tabela.

Fonte: Programa Nota Verde.

<[https://servicos.ibama.gov.br/ctf/publico/detalhes\\_consulta\\_marca\\_modelo\\_rvep.php](https://servicos.ibama.gov.br/ctf/publico/detalhes_consulta_marca_modelo_rvep.php)>.

Acesso em 28/10/2015.

Um dos objetivos do PROCONVE é desenvolver combustíveis e tecnologias que proporcionem menor emissão. A questão da emissão de CO<sub>2</sub> é premente na administração pública, em especial em função do estabelecimento de políticas públicas nos três níveis federativos. Essas políticas, motivadas pela questão climática, propõem o controle e a redução das emissões de gases do efeito estufa.

O conjunto de indicadores e a metodologia empregada pelo programa Nota Verde é justificável por buscar a mensuração dos resultados do PROCONVE, baseado no conjunto dos objetivos. Entretanto é possível aperfeiçoá-lo para que possa refletir melhor o impacto da circulação dos veículos na qualidade do ar das regiões urbanas.

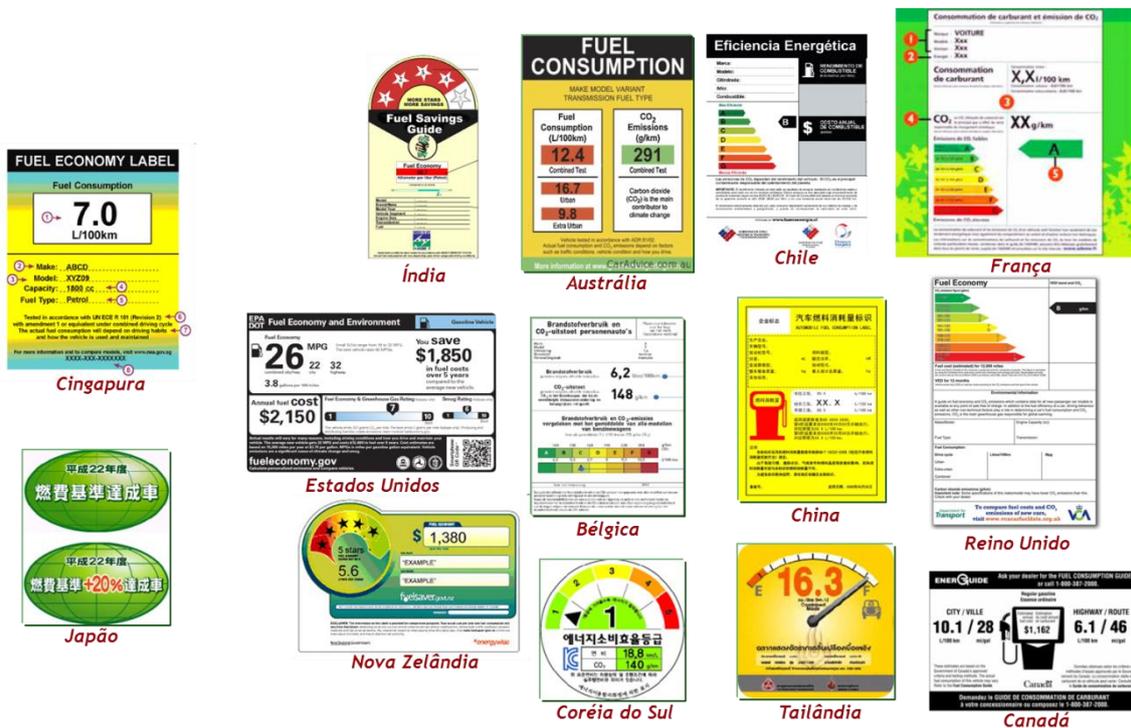
O Nota Verde equipara os impactos causados pelos poluentes abrangidos pelo seu método, não considerando que os gases CO, NMHC e NO<sub>x</sub> influenciem de forma diferente a formação do ozônio na atmosfera. Além disso, não considera a emissão de aldeídos, do combustível evaporado e da emissão durante o abastecimento, que também participam das reações fotoquímicas que geram ozônio e tem emissões significativas.

Considerando que os diferentes poluentes têm potenciais de formação de ozônio diferentes e impactam a qualidade do ar e a saúde humana de formas diferentes, o programa é insuficiente para a avaliação do impacto da circulação dos veículos nas regiões urbanas.

## Modelos de classificação da emissão de veículos

São poucos os programas de classificação da emissão de veículos em outros países. Programas de eficiência energética veicular, que podem incluir consumo de combustível, emissão de CO<sub>2</sub>, custo para abastecimento, classificação, comparação entre veículos e rotulagem são usados de forma generalizada ao redor do mundo. Na Figura 20 é apresentada uma compilação de modelos de etiquetas aplicadas nos veículos em programas de eficiência energética que incluem rotulagem de diversos países.

Figura 20 – Compilação de modelos de etiquetas de eficiência energética de diversos países



Fonte: imagens compiladas pelo autor de fontes de internet diversas. < <https://www.google.com.br/search?q=fuel+consumption+label&safe=off&espv=2&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0CBwQsARqFQoTCOy3tazO-8gCFQa8kAoda70EoQ&biw=1281&bih=683>> . Acesso em 06/11/2015

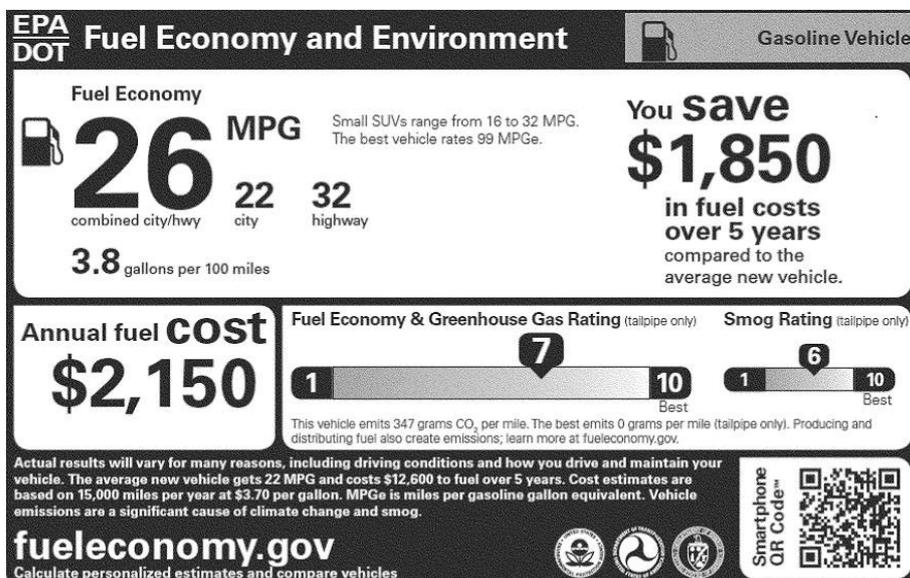
Apesar de existirem programas de classificação de veículos em relação à eficiência energética, programas similares para emissão de poluentes só foram identificados nos EUA. Um programa federal, mais recente, e um programa do estado da Califórnia, que provavelmente foi o pioneiro no mundo.

Implantado inicialmente na década de 1970, o programa obrigava a aplicação de uma etiqueta nos vidros dos veículos novos, chamada de *smog index label*, que trazia uma escala de numérica onde o zero indicava emissão zero. A etiqueta indicava o valor equivalente à média de emissão de todos os veículos e o valor de cada modelo. Como



uniformizado para aplicação nos veículos vendidos em todo país. Um exemplo no novo modelo de etiqueta é apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Modelo da etiqueta de eficiência energética e *smog* adotada pela USEPA e pelo estado da Califórnia



Fonte: < <http://www3.epa.gov/carlabel/fealllabels.pdf> > Acesso em: 06/11/2015.

Nesse novo modelo há uma escala gráfica denominada *smog*, na qual o veículo é enquadrado conforme o padrão de emissão que ele atende. Como há diferenças entre os padrões da USEPA e da Califórnia, foi desenvolvida uma tabela de equivalência que é mostrada na . Diferentemente da antiga etiquetas da Califórnia, a nova etiqueta da USEPA não inclui emissão evaporativa. Nenhuma delas incluiu a emissão de abastecimento. A escala numérica varia de 1 a 10 e o melhor valor, ou seja, o veículo que não emite nenhum poluente é 10. Os veículos elétricos recebem essa nota nesse modelo de etiqueta.

## OBJETIVOS

---

### OBJETIVO GERAL

---

Desenvolver uma metodologia que indique, através de um índice, o impacto da emissão dos veículos com motor do ciclo Otto na formação de ozônio dos centros urbanos, baseado na caracterização e na quantificação dos poluentes e seu potencial de formação de ozônio.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

---

- Identificar estudos sobre emissão de COV de veículos nas condições brasileiras;
- Listar e quantificar as emissões dos compostos orgânicos voláteis mais frequentes e abundantes oriundos da emissão dos veículos;
- Estimar o potencial de formação de ozônio dos gases mais frequentes e abundantes emitidos pelos veículos;
- Aplicar a metodologia em uma amostra de modelos de veículos comercializados no Brasil para avaliação.

## ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

---

No Capítulo 1 é sintetizada a revisão bibliográfica realizada sobre os temas COV, formação de ozônio e indicadores de emissão veicular.

No Capítulo 2 são apresentados os materiais e métodos adotados para o desenvolvimento dos trabalhos.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados da modelagem proposta em simulações e estabelecidas discussões a respeito.

No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões do estudo e recomendações para aperfeiçoamento da metodologia proposta.

# CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

## 1.1. Potencial de formação de ozônio

Os estudos iniciais sobre escalas de reatividade de poluentes foram propostos no final dos anos 1980 pela Agência Ambiental do Estado da Califórnia, EUA. O CARB - *California Air Resources Board* tinha interesse em comparar as emissões de diferentes alternativas de combustíveis veiculares. Na ocasião, um programa com a participação de diversos pesquisadores, entre eles Willian P. L. Carter, pesquisador da Universidade da Califórnia investigou 18 métodos diferentes para classificar a reatividade de espécies de COV presentes na atmosfera (CARTER, 1994).

Carter, James N Pitts Jr e Roger Atkinson, entre outros pesquisadores, desenvolviam pesquisas sobre reatividade de COV em laboratório, com artigos de referência publicados desde meados dos anos 1970 (CARTER, 1976).

A conclusão da pesquisa foi que, para o propósito de estabelecer regulamentos de emissão, objetivo final do CARB, a escala MIR - *Maximum Incremental Reactivity* seria a mais apropriada.

A escala MIR foi definida considerando condições ambientais onde a formação de ozônio é sensível às variações na emissão de COV. Dessa forma, é mais efetiva se aplicada em regiões onde é possível o controle dessa emissão (CARB, 1991). Na literatura, ambientes onde a variação de COV influi na formação de ozônio é comumente caracterizada como COV-limitante.

Em 1991 o CARB adotou a escala MIR no regulamento para o controle de emissões de veículos chamados *Low-Emission Vehicles and Clean Fuels*.

Após chamamento público do EPA, foi formado um grupo de especialistas agrupados em um projeto denominado *Reactivity Research Work Group* que publicou em 1999 o *VOC Reactivity Policy White Paper*. O objetivo do estudo era consolidar as bases científicas e legais a respeito da reatividade e do controle da emissão de COV, bem como sua influência na formação do ozônio, material particulado fino e aerossóis secundários (RRWG, 1999).

Em 2007 o EPA publicou um relatório que confirmou a efetividade do uso da escala MIR para controle das emissões de COV em todo país, após realizar uma série de estudos e revisões que pudessem demonstrar que a escala seria robusta também em regiões diferentes das estudadas para o desenvolvimento da legislação da Califórnia (EPA, 2007). De modo geral, as regiões COV-limitante, que se caracterizam por ter contaminação persistente de ozônio, serem urbanizadas, ter atmosfera rica em NO<sub>x</sub>, como naquelas onde há queima de combustível por veículos ou indústria e áreas onde é possível fazer mais controles na emissão de COV.

A escala MIR expressa o adicional de massa de ozônio formado pelo adicional de massa de COV emitido. A mais recente atualização da escala foi desenvolvida por CARTER (2010) e contém mais de mil compostos ou misturas.

## 1.2. Concentração de COV na atmosfera da RMSP

SÁNCHEZ-CCOYLLO et al (2006) analisaram os impactos das variáveis meteorológicas, dos COV e do NO<sub>x</sub> na formação de ozônio da RMSP utilizando simulações em modelo desenvolvido pelo *California Institute of Technology* (CIT) e pela *Carnegie Mello University*. Esse modelo inclui os módulos meteorológicos, fotoquímicos, inventário de fontes e utiliza a metodologia desenvolvida por Carter. Esse modelo foi testado utilizando dados de episódios de pico de concentração de ozônio ocorridos no ano de 2000, encontrando boa associação. Simulações mostraram ainda que, além de variações meteorológicas, a redução da emissão de COV pode reduzir de forma significativa a concentração de ozônio.

ORLANDO et al (2010) utilizaram os modelos OZIPR e SAPRAC para simular alternativas e avaliar os fatores que afetam a formação de ozônio na RMSP. Foram simuladas situações de redução de COV e NO<sub>x</sub> de forma independente ou simultânea em várias ordens de grandeza. Foram utilizadas as escalas de reatividade MIR de dez espécies ou grupos de COV mais frequentes. Os resultados demonstraram que a estratégia de reduzir esses compostos é bastante eficiente. Já a redução da emissão de NO<sub>x</sub> não demonstrou ser viável, pois aumentaria a concentração de ozônio.

SILVA JUNIOR (2009) avaliou as diferenças nas concentrações de ozônio na RMSP entre os dias úteis da semana e os fins-de-semana no ano de 2004 em duas estações de monitoramento na RMSP: a de Pinheiros, próxima a via de grande fluxo de tráfego e a estação do Ibirapuera, distante do tráfego. Considerou ainda variáveis meteorológicas e o tráfego veicular. Os dados mostraram que a estação do Ibirapuera encontrava mais episódios de ultrapassagem de ozônio que a de Pinheiros durante os dias da semana. Já a de Pinheiros os episódios eram mais frequentes aos fins-de-semana. A redução do tráfego aos fins-de-semana e a consequente redução da emissão de NO<sub>x</sub> levam a uma situação mais favorável à formação de ozônio. Ao contrário, durante a semana, com o aumento da emissão de NO<sub>x</sub>, a concentração de ozônio tinha tendência de redução sendo consumida pelo NO<sub>x</sub>.

ALVIM (2013) analisou os resultados de diversas campanhas de amostragem da atmosfera realizadas na RMSP no período de 2006 a 2012. No último período da campanha de amostragem, entre os anos 2011 e 2012, as dez espécies de COV mais abundantes encontradas na atmosfera foram: etanol, acetaldeído, acetona, propano, eteno, etano, butano, 1-etil-4-metilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno. O estudo concluiu também que a atmosfera da RMSP é COV-limitante, ou seja, a concentração de ozônio depende da emissão de COV.

PÉREZ-MARTÍNEZ et al (2015) avaliaram, no período de 2000 a 2013, as concentrações de poluentes, a evolução das vendas de combustíveis e dos fatores de emissão da frota de veículos que circula na RMSP para determinar as associações. Os fatores de emissão foram obtidos a partir de amostragens em túneis. Concluíram que no período houve significativa redução da concentração de CO, NO<sub>x</sub> e MP<sub>10</sub>, mesmo com o aumento das vendas de combustíveis e consequente aumento do tráfego. Os veículos

leves foram as maiores fontes de CO, enquanto que os veículos pesados predominavam na emissão de NO<sub>x</sub> e MP<sub>10</sub>. Para a formação de ozônio, as emissões dos precursores eram mais abundantes nos veículos leves no período de 2000 a 2008. Entre 2009 e 2013 a contribuição dos veículos pesados foi maior. A redução da emissão de NO<sub>x</sub> resultou no aumento da concentração de ozônio. Analisando a alta taxa COV/NO<sub>x</sub>, concluíram que a atmosfera na região é COV-limitante, portanto mais sensível às variações de emissão de COV para a formação de ozônio. A longo prazo, a expectativa é de redução da concentração de MP<sub>10</sub>, mas sem previsão para a redução do ozônio.

### 1.3. Emissões de COV por veículos no Brasil

GRANER et al. (2013) especiaram a emissão de COV de um veículo de fabricação brasileira utilizando combustíveis de referência para ensaios de emissão também produzidos no Brasil (gasolina com 22% de etanol anidro e etanol hidratado). O veículo foi ensaiado em laboratório de emissão na Alemanha seguindo os padrões normativos previstos pela legislação brasileira. As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa por dessorção térmica. Foram mensuradas as concentrações de 151 espécies de COV e seus resultados foram ponderados pela respectiva reatividade, utilizando a escala MIR. O estudo concluiu que, quando utilizando etanol, a reatividade total dos COV da emissão é 32% menor do que quando utilizando gasolina.

DE MELO et al. (2014) especiaram a emissão de COV de dois veículos de fabricação brasileira utilizando gasolinas de referência para ensaios de emissão produzidas no Brasil (gasolina com 22% de etanol anidro e etanol hidratado) mas com duas formulações diferentes: uma de acordo com as especificações vigentes em 2005 e a outra com especificações de 2014. Utilizaram ainda etanol hidratado e GNV. Os veículos atendiam a fase L3 do PROCONVE, que vigorou entre 1997 e 2004. O veículo que utilizou gasolina era do tipo *flex*. O veículo que utilizou GNV foi fabricado para utilizar etanol e sofreu adaptação posterior para utilização de gás. Os veículos foram ensaiados em laboratório de emissão seguindo os padrões normativos previstos pela legislação brasileira. As amostras foram analisadas em cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas. Foram analisados ainda os carbonilados por cromatógrafo de fase líquida acoplado a um espectrômetro de massas. Foram mensuradas as concentrações de aproximadamente 80 espécies de COV e 64 carbonilados. Os resultados foram ponderados pela respectiva reatividade. Os resultados demonstraram semelhanças nas emissões ponderadas entre as duas formulações de gasolina e o etanol hidratado. Quando utilizando GNV a emissão foi significativamente menor em função de que aproximadamente 80% da emissão de hidrocarbonetos ser de metano, de baixa reatividade.

SILVA et al. (2014) amostraram a emissão de um veículo tipo *flex fuel* fabricado no Brasil no ano de 2009 utilizando combustíveis de referência para ensaios de emissão também produzidos no Brasil (gasolina com 22% de etanol anidro e etanol hidratado) e

um terceiro combustível composto de uma mistura de gasolina com 85% de etanol anidro. O veículo foi ensaiado em laboratório de emissão seguindo os padrões normativos previstos pela legislação brasileira. Amostras dos gases de exaustão foram coletados em sacos plásticos e submetidos à radiação solar. Em seguida foram analisadas as concentrações de ozônio das amostras. Os resultados mostraram que os combustíveis com maior teor de etanol produziram as maiores concentrações dos poluentes CO, HC, NMHC, RCHO e CH<sub>4</sub>. As amostras submetidas à radiação solar também apresentaram concentrações de ozônio mais elevadas nos casos em que foram utilizados maiores teores de etanol.

## CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS

---

### 2.1. Material

Os dados e informações utilizados para o desenvolvimento da metodologia são secundários, obtidos nos trabalhos descritos a seguir.

A metodologia proposta neste trabalho está baseada em uma série de estudos desenvolvidos por Willian Carter, especialista da Universidade da Califórnia, sobre a reatividade de compostos químicos, em especial os COV (CARTER, 1987, 1989, 1994). Desses estudos originou-se a escala MIR - *Maximum Incremental Reactivity* ou reatividade incremental máxima, que será utilizada para parametrizar o índice de emissão resultante da metodologia proposta. Será utilizada a versão mais recente da escala MIR, revisada por Carter e publicada em 2010 (CARTER, 2010)

A revisão bibliográfica e documental sobre os temas abordados no item Problematização da Pesquisa incluiu:

- Poluição do ar e agravos saúde;
- Poluição do ar;
- Ozônio
- Compostos orgânicos voláteis
- Aldeídos;
- Óxidos de nitrogênio;
- Padrões de qualidade do ar;
- Poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo;
- PROCONVE;
- Tecnologia veicular;
- Combustíveis.

Para o desenvolvimento do estudo, os temas pesquisados e sintetizados no Capítulo Revisão Bibliográfica foram:

- Potencial de formação de ozônio;
- Emissões de COV por veículos;
- Concentração de COV na atmosfera da RMSP;

Para o tema poluição do ar e agravos a saúde foi utilizada a base *Web of Science*, restringindo ao período de 2000 a 2015 para limitar aos estudos mais recentes.

Para os temas COV, ozônio, veículos, poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo e rotulagem ambiental de veículos foi utilizada a base SCOPUS no período compreendido entre 2010 e 2015. Para o tema rotulagem ambiental de veículos não foram encontrados resultados compatíveis com a pesquisa. Os temas tratados nos artigos limitaram-se a rotulagem de eficiência energética.

Foram consultados ainda relatórios técnicos de referência da WHO (2005, 2008, 2013) e da CETESB (2014, 2015a, b).

Foram especialmente selecionados alguns estudos a partir da citação de referências iniciais ou buscas em bases específicas. Esses estudos selecionados forneceram a base metodológica e de dados para o desenvolvimento da metodologia proposta neste projeto.

Para o tema especificação de COV na emissão dos veículos foram escolhidos os artigos publicados por GRANER et al. (2013) e DE MELO et al. (2014).

O tema concentração de COV na atmosfera da RMSP foi abordado na tese de doutorado de ALVIM (2006).

Para a emissão de COV no abastecimento de veículos foi desenvolvida uma metodologia de inventário que originou o artigo publicado por BALES et al. (2015).

Para caracterizar o vapor de gasolina emitido durante o abastecimento, foi selecionado o estudo de MARTINS (2006) que descreve, ainda que de forma sucinta, a composição da gasolina brasileira.

Esses estudos estão descritos detalhadamente a seguir.

### 2.1.1. Especificação de COV na emissão dos veículos

O tema especificação de COV provenientes das emissões dos veículos brasileiros é pouco estudado e foram selecionados dois artigos publicados por GRANER et al. (2013) e DE MELO et al. (2014), constantes na base *SAE Technical Papers Series*, especializada em artigos técnicos na área de engenharia da mobilidade.

O assunto veio à tona recentemente no Brasil, a partir do desenvolvimento da discussão sobre o impacto da emissão de etanol não-queimado demandado pelo IBAMA e promovida por grupo técnico especialmente criado pela Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA).

#### 2.1.1.1. Estudo comparativo dos hidrocarbonetos emitidos pelo gás de escapamento de um veículo *flex* quando abastecido com E22 e com E100 (GRANER et al., 2013)

O estudo de GRANER et al. (2013) foi realizado em instalações laboratoriais da Volkswagen em Wolfsburg, na Alemanha e utilizou um veículo de fabricação brasileira modelo Volkswagen Polo BlueMotion 1.6L EFlex, fabricado em 2012 e com características de modelo 2013. O veículo acumulava rodagem de 5650 km no início dos ensaios. Os valores de emissão desse veículo já atendiam aos padrões da fase L6 do PROCONVE, ainda que na ocasião essa fase não estivesse em vigor, considerando que sua obrigatoriedade se iniciou no período de 2014 a 2015, conforme o tipo de veículo (CETESB, 2015b).

Os ensaios objetivavam caracterizar as emissões de COV do veículo e combustíveis brasileiros (gasolina com 22% de etanol anidro e etanol hidratado no padrão de ensaio de emissão), de acordo com o ciclo de ensaio de emissão previsto na normativa brasileira. Dessa forma, os combustíveis também foram fabricados no Brasil

e levados para a Alemanha especialmente para a realização desses ensaios. A norma para a realização dos ensaios foi a ABNT NBR 6601 (ABNT, 2005).

Para a caracterização dos COV foi utilizado procedimento baseado em CARB (2012) e foi utilizado o método de cromatografia gasosa por dessorção térmica para análise dos gases. A coleta das amostras foi realizada após a rodagem do ciclo de emissão utilizando-se sacos (*bags*) específicos para essa finalidade.

Foram analisadas as concentrações de 151 espécies de COV. Foram detectadas 54 espécies na emissão do veículo movido a gasolina e 51 espécies no movido a etanol.

Os resultados da emissão de COV foram ponderados pela respectiva reatividade, utilizando a escala MIR, conforme descrito na Equação 1. O estudo concluiu que ao utilizar o etanol como combustível, a reatividade total dos COV da emissão é 32% menor do que quando utilizou-se gasolina.

Os resultados originais constam do Anexo 1.

O estudo não determinou os valores de emissão das espécies de aldeídos formaldeído e acetaldeído. A legislação brasileira estabelece limites de emissão para aldeídos totais, a soma de formaldeído e acetaldeído e prescreve metodologia específica que utiliza a análise por cromatografia líquida e amostra por lavagem de gases em solução de DNPH e acetonitrila (ABNT, 2009). O estudo também não determinou valores de emissão de etanol.

#### 2.1.1.2. Ozone formation – reactivity emission factors of light duty vehicles using gasoline e ethanol DE MELO et al., (2014)

O estudo de DE MELO et al., (2014) foi realizado nas instalações laboratoriais da PETROBRAS no Rio de Janeiro e utilizou dois veículos de fabricação brasileira. Os modelos não foram identificados, mas ambos atendiam a fase L3 do PROCONVE. Um dos veículos era de ano de fabricação 2003 e ano modelo 2004, de motorização *flex-fuel* e capacidade volumétrica do motor de 1,8 litros. O outro veículo foi identificado apenas pela motorização original a etanol e convertido para a utilização de GNV, com capacidade volumétrica do motor de 2 litros.

O estudo objetivava descrever os conceitos teóricos e métodos para caracterizar a emissão de COV em função do seu potencial de formação de ozônio.

Foram realizados ensaios com gasolina padrão para ensaio de emissão, denominada G1, gasolina com nova especificação, denominada G2, etanol hidratado comercial e GNV.

A gasolina G1 era a gasolina de referência até o ano de 2013, prevista pela Resolução ANP no. 6/2005. A gasolina G2 era a gasolina prevista pela Resolução ANP no. 21/2009, com diferenças na composição em relação à G1, em especial no teor de enxofre, de compostos saturados, olefínicos e aromáticos. Ambas gasolinas eram misturadas com 22% em volume de etanol anidro.

Os veículos foram ensaiados de acordo com o ciclo de ensaio de emissão previsto na normativa brasileira (ABNT, 2005).

Para a caracterização dos COV foram utilizados procedimentos baseados em USEPA (1997, 1999) e utilizou para análise dos gases o método por cromatografia gasosa e espectrômetro de massa. A coleta das amostras foi realizada após a rodagem do ciclo de emissão utilizando-se *canisters* de aço. Foram analisadas as concentrações de 80 espécies de COV. Foram ainda analisadas 64 espécies de carbonilas, segundo procedimentos previstos em USEPA (1990, 1999b).

As concentrações de cada espécie não foram publicadas no estudo.

Os resultados da emissão de COV foram ponderados pela respectiva reatividade, utilizando a escala MIR, conforme descrito na Equação 1. O estudo concluiu que a emissão equivalente em OFP para as gasolinas tipo G1 e G2 eram equivalentes (265 mg/km), enquanto que para etanol o resultado foi 199 mg/km. O segundo veículo, que utilizou GNV, resultou em emissão equivalente a 104 mg/km, pois a emissão era composta por aproximadamente 80% de metano, gás não reativo.

### 2.1.2. Concentração de COV na atmosfera da RMSP

Para o tema concentração de COV na atmosfera RMSP foi selecionado o estudo de ALVIM (2013) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O interesse pelo estudo dos COV na atmosfera se dá em especial para alimentar os modelos de previsão de formação de ozônio. Para tal, o estudo amostrou e analisou COV na atmosfera da RMSP.

#### 2.1.2.1. Estudo dos principais precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo (ALVIM, 2013)

ALVIM (2013) analisou amostras de COV no ambiente em campanhas realizadas em 2006 e em 2011/2012, na estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada na sede do IPEN, junto a Cidade Universitária da USP, e amostras em campanhas realizadas em 2006 e 2008 na estação de monitoramento da CETESB localizada em Cerqueira Cesar, ambas em São Paulo. Analisou ainda amostras de COV de ensaios de emissão de dez veículos e uma motocicleta realizados no laboratório de emissão veicular do LACTEC, em Curitiba, e no laboratório da CETESB, em São Paulo. Os veículos e a motocicleta não foram identificados no estudo, mas eram de fabricação entre 2003 e 2008 (cinco veículos a diesel), 2004 a 2008 (cinco veículos *flex-fuel*, dos quais três utilizaram etanol e dois utilizaram gasolina) e a motocicleta ano 2009 que utilizou gasolina.

O objetivo do estudo foi realizar simulações utilizando o modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) em conjunto com o modelo químico SAPRAC (*Statewide Air Pollution Research Center*).

Os resultados ambientais amostrados foram comparados entre os diversos períodos e com outros estudos realizados em São Paulo, como os realizados no túnel

Jânio Quadros em 2004 e em 2011, e em outras grandes cidades do mundo, como Cidade do México, Taiwan, Seul, Dallas e Londres.

Os resultados e comparações demonstraram grande variabilidade entre as estações do ano, os períodos das campanhas de amostragem, aos locais de amostragem em São Paulo bem como diferenças em relação aos resultados de outras cidades.

Na campanha de 2006 realizada no IPEN foram identificadas 74 espécies de COV e na campanha de 2001/2012 no mesmo local foram identificadas 54 espécies. Em 2006 não foram analisados compostos oxigenados. Em 2006, os resultados agrupados por classes mostraram que aproximadamente 55% da massa eram alcanos, 29% alcenos, 14% aromáticos e 2% dienos. Já na campanha de 2011/2012 aldeídos eram 35%, etanol 23%, aromáticos 16%, alcanos 14%, acetona 7% e alcenos 6%. Os valores estão arredondados.

Além de questões metodológicas, as diferenças meteorológicas, a variação da frota, da tecnologia veicular e o padrão de uso do combustível nos veículos flex-fuel entre os períodos de 2006 e 2011/2012 podem justificar essas diferenças.

No último período da campanha de amostragem, entre os anos 2011 e 2012, as dez espécies de COV mais abundantes encontradas na atmosfera foram: etanol, acetaldeído, acetona, propano, eteno, etano, butano, 1-etil-4-metilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno. Entretanto, considerando além da concentração, o potencial de formação de ozônio das espécies, a classificação das dez espécies mais importantes passa a ser, pela ordem, acetaldeído, propionaldeído, butanal, 1-buteno, C9-benzeno dissustituído, propeno, eteno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1,2,3-trimetilbenzeno.

Nas campanhas de 2006 e 2008 em Cerqueira César foram identificados respectivamente 70 e 69 COV. Os resultados agrupados por classes mostram pequena diferença: alcanos 50% e 49%, alcenos 26% e 28%, aromáticos 16% e 14%, alcadienos 2% e 1% e aldeídos 7% nas duas campanhas. O local da estação de monitoramento de Cerqueira César é caracterizado pela proximidade da via e intenso tráfego. Dessa forma, ele caracteriza melhor a emissão veicular.

As dez espécies que mais contribuíram na formação de ozônio na campanha de 2008 na região de Cerqueira César foram formaldeído, acetaldeído, eteno, propeno, 1-metilciclopenteno, p-xileno, but-1-eno, trans-pent-2-eno, 2-metilbut-2-eno e trans-but-2-eno. Destaca-se que as três últimas espécies contribuíram com menos de 2% cada na formação de ozônio e a soma das sete primeiras ultrapassou 80% da contribuição.

O estudo concluiu, em todas as campanhas e estações, que a atmosfera da RMSP é COV-limitante, ou seja, a concentração de ozônio depende da emissão de COV. Conforme o período e local, as espécies mais impactantes variaram.

A especificação de COV na emissão dos veículos demonstrou também grandes diferenças em relação ao combustível usado. Ainda assim, o estudo concluiu que os aldeídos eram os compostos mais importantes na emissão dos veículos a etanol e a diesel. Nos veículos a gasolina os grupos foram alcanos, aromáticos, alcenos e aldeídos.

O estudo caracterizou ainda o impacto de cada tipo de combustível considerando a frota de veículos na RMSP em 2010. Considerou um total de 9,7 milhões de veículos, sendo 54% movidos a gasolina, 28% a etanol, 13% motocicletas a gasolina e 5% movidos a diesel (valores arredondados). O resultado na formação de ozônio mostrou que os veículos que utilizaram gasolina participaram em 44%, a etanol em 19%, a diesel em 22% e as motocicletas em 15%.

A conclusão do estudo é que os aldeídos são a principal fonte de ozônio na atmosfera da RMSP e que a redução na emissão desses compostos pelos veículos pode contribuir de forma significativa na concentração de ozônio.

### 2.1.3. Emissão de COV no abastecimento de veículos

Os estudos de caracterização direta aqui descritos não consideraram a emissão evaporativa e a emissão de abastecimento dos veículos, apenas a emissão da exaustão.

A emissão evaporativa dos veículos do ciclo Otto é regulamentada no Brasil e existem limites de emissão estabelecidos conforme a fase do Proconve. O limite de emissão evaporativa para as fases L5 e L6 do Proconve, é de 1,5 gramas de COV por teste (CETESB, 2015b). A metodologia de ensaio é prevista pela norma ABNT NBR 11.481 Veículos rodoviários automotores leves - Medição de emissão evaporativa (ABNT, 2010).

Não existe regulamentação ou normativa para a emissão de abastecimento. Os estudos sobre a emissão também são escassos.

Foi desenvolvida uma metodologia para estimar a emissão de abastecimento na RMSP para compor este estudo. O resultado foi publicado na forma de artigo nos anais do Congresso SAE Brasil 2015 e será publicado pela SAE Technical Papers Series (BALES et al., 2015). A reprodução do artigo consta do Apêndice 1.

#### 2.1.3.1. VOC emission inventory methodology from refueling Otto cycle light duty vehicles in SPMA (BALES et al., 2015)

A emissão de abastecimento de um veículo é função direta da taxa de emissão evaporada e do consumo de combustível ( $E_{ab} = T_e_{comb} \times C_{comb}$ ). Para quantificar a taxa de emissão, o veículo é abastecido com combustível dentro de uma câmara selada, denominada câmara SHED (Sealed housing for evaporative determination ou câmara selada para determinação da emissão evaporativa), a mesma utilizada no ensaio previsto por ABNT (2010), adaptada com janelas para introdução do bico de abastecimento para manipulação, vedadas com coifas. O vapor emitido durante o abastecimento fica contido na câmara e sua concentração é mensurada por analisador do tipo detector por ionização de chama (FID).

Szwarc et al. (2014) realizaram ensaios baseados na metodologia da USEPA com veículo Ford Fusion, de fabricação norte-americana. O veículo é equipado com tecnologia de controle de emissão de abastecimento, denominada ORVR (Onboard

refueling vapor recovery ou recuperação de vapor de abastecimento a bordo). Os ensaios foram realizados no laboratório de emissões da empresa Delphi, localizado na cidade de Piracicaba, interior do estado de São Paulo. O combustível utilizado foi gasolina padrão de emissões do Brasil, com adição de 22% de etanol anidro. Estimaram que a emissão evitada com o sistema ORVR é de aproximadamente 1,14 gramas por litro de gasolina abastecida.

Considerando a taxa de emissão para etanol hidratado como proporcional à pressão de vapor, foi estimada a taxa para o etanol de 0,37 gramas por litro abastecido.

Em 2013 foram consumidos, na RMSP, 4,8 bilhões de litros de gasolina e 2,2 bilhões de litros de etanol hidratado. A partir desse consumo, estimou-se a emissão de vapor de combustível no ano de 2013 equivalente a 5,9 mil toneladas, das quais 5,15 mil toneladas de vapor de gasolina e 800 toneladas de vapor de etanol hidratado. Nesse estudo foi considerado todo o consumo de gasolina e etanol, inclusive as parcelas que foram utilizadas por veículos comerciais leves do ciclo Otto e motocicletas.

O montante de vapor de combustível emitido no processo de abastecimento dos veículos equivale a 22% do montante da emissão de VOC pelos veículos, considerando a emissão de escapamento e evaporativa.

#### 2.1.4. Caracterização do vapor de gasolina

Para se estimar o impacto da emissão evaporativa e de abastecimento na formação de ozônio é necessária a caracterização dos COV que formam o vapor do combustível, pois espera-se que apenas os compostos mais voláteis sejam lançados na atmosfera. Esse tema também é pouco explorado no Brasil.

. A característica da gasolina é diretamente dependente dos critérios de sua formulação. A gasolina comercializada no mercado brasileiro tem sua formulação definida pela Resolução ANP 40/2013 (ANP, 2013) e está disponível no mercado desde primeiro de janeiro de 2014. As especificações para COV constantes na resolução preveem concentração máxima de 1% em volume de benzeno, 35% de aromáticos e 25% de olefínicos na gasolina comercial, já com mistura de etanol, atualmente definida em 27%. Não há limites para compostos saturados.

Não foram encontradas publicações científicas ou técnicas com especificação dos COV da gasolina atualmente em produção. MARTINS (2006) utilizou dados da composição da gasolina utilizada na Califórnia em 1999 para seu estudo de modelagem de ozônio na RMSP. Dessa forma, é possível que existam diferenças significativas na especificação do vapor de gasolina atualmente em uso no Brasil.

##### 2.1.4.1. Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo (MARTINS, 2006)

MARTINS (2006) citou estudo com resultados de análise de vapor de gasolina com frações de contribuição de grupos com valores aproximados de 15% (n-butano,

isobutano e 2,2dimetilbutano), 29% (n-pentano, metilpentano e n-hexano), 10% (1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e propeno), 25% estireno, 20% etanol e 1% benzeno. As especificações da gasolina utilizada nesse estudo eram de gasolina reformulada da Califórnia contendo misturas com etanol de até 9,65%.

## 2.2. Método

### 2.2.1. Emissão na exaustão

Para desenvolver o índice proposto, foi criada uma escala que contempla a concentração da emissão e o potencial de formação de ozônio de cada espécie de COV. Para elaborar a base da escala foi utilizada uma lista dos COV mais frequentes e abundantes na emissão. A concentração das várias espécies varia em função das características tecnológicas dos veículos e dos combustíveis utilizados.

A caracterização das espécies não é prevista pela legislação de controle da poluição e, portanto, não existem dados abundantes ou levantamentos sistemáticos dessa emissão. Para uma simulação inicial, foram utilizadas as espécies encontradas por GRANER et al. (2013), pois este é o único trabalho que publicou a concentração da emissão de todas as espécies analisadas. Nesse trabalho, foram analisadas as espécies de COV emitidas em ensaios com o veículo utilizando gasolina e etanol, o que permite elaborar uma escala para cada tipo de combustível.

Para os COV elencados na lista, foram calculados os valores médios de emissão, em massa do poluente por distância percorrida (mg/km). Esse dado será o fator de emissão (FE) da espécie de COV. Para cada espécie foram associados seus respectivos valores da escala MIR. O produto do FE pelo valor de MIR foi denominado potencial de formação de ozônio (OFP). Na Equação 1 está demonstrado o cálculo do valor de OFP.

#### **Equação 1 – Cálculo do OFP**

$$\text{OFP}_e = \text{FE}_e \times \text{MIR}_e$$

Onde:

OFP = potencial de formação de ozônio;

FE = fator de emissão;

MIR = Maximum Incremental Reactivity;

e = espécie de COV

Na Figura 24 é apresentado o gráfico de acumulação percentual da emissão na base OPF do veículo movido a gasolina. É possível verificar que a partir de determinada espécie não há mais incremento. Foi constatada emissão de 56 espécies de COV em uma lista de 154 espécies analisadas.

Na Tabela 1 - Espécies de COV e acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a gasolina Tabela 1 são apresentadas todas as espécies constatadas para veículo utilizando gasolina, ordenadas por emissão OFP. Verifica-se que apenas 23 espécies correspondem a 90,5% da emissão. E a partir desse os incrementos são menores que 1%. As 56 espécies comporão a lista para o desenvolvimento do índice para veículos movidos a gasolina. As demais espécies serão desconsideradas para efeito de desenvolvimento da metodologia.

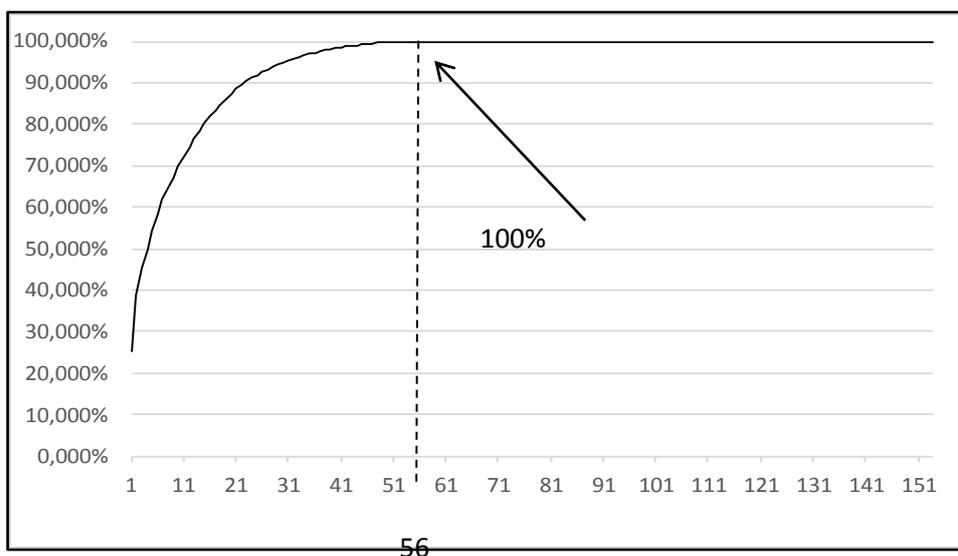
O gráfico de acumulação para veículo movido a etanol é apresentado na Figura 25. Para se atingir 100% da acumulação se consideraram 51 espécies.

Na Tabela 2 são apresentadas todas as espécies constatadas para veículo utilizando etanol, ordenadas por emissão OFP. Verifica-se que apenas 9 espécies correspondem a 90,125% da emissão. E a partir da sexta espécie os incrementos são menores que 1%. As 51 espécies comporão a lista para o desenvolvimento do índice para veículos movidos a etanol. As demais espécies serão desconsideradas.

Como GRANER et al. (2013) não caracterizou a emissão de aldeídos e os dados de aldeídos publicados em CETESB (2015b) não estão separadas as emissões de acetaldeído e formaldeído. Essa separação é fundamental não apenas pelo valor MIR serem diferentes, mas principalmente porque é sabido que as emissões desses compostos variam de maneira significativa conforme o combustível utilizado. Os veículos movidos a gasolina emitem mais formaldeído e os movidos a etanol mais acetaldeído. Para efeito de desenvolvimento da metodologia, foram arbitrados os percentuais de 90% e 10% para formaldeído e acetaldeído, respectivamente, quando utilizando gasolina, e o inverso quando utilizando etanol

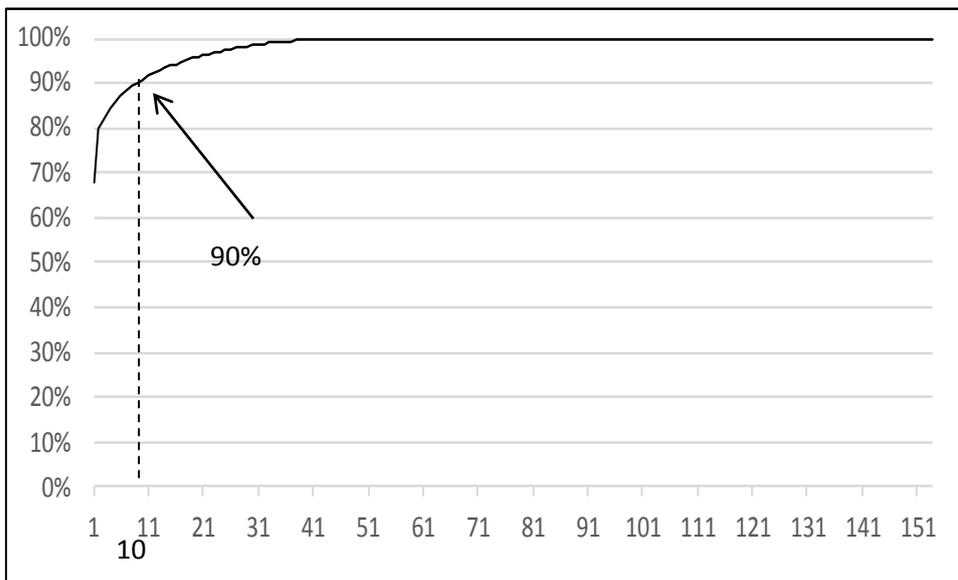
Na Tabela 3 são apresentados os valores de MIR para as espécies formaldeído e acetaldeído e a estimativa de MIR médio quando utilizando gasolina. Os valores utilizando etanol estão apresentados na Tabela 4.

Figura 24 - Acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a gasolina



Fonte: elaborado pelo autor a partir de GRANER et al. (2013).

Figura 25- Acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a etanol



Fonte: elaborado pelo autor a partir de GRANER et al. (2013).

Tabela 1 - Espécies de COV e acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a gasolina

Seq.	Espécie COV	MIR	Emissão média (mg/km)	Parcela COV (%)	OFP médio (mg/km)	Parcela OFP (%)	OFP Acum. (%)
1	eteno	9,00	2,370	0,134	21,330	25,359%	25,359%
2	propeno	11,66	0,978	0,055	11,398	13,551%	38,910%
3	2-metil-2-buteno	14,08	0,384	0,022	5,400	6,420%	45,329%
4	1-buteno	9,73	0,396	0,022	3,848	4,575%	49,904%
5	1,3-butadieno	12,61	0,292	0,016	3,676	4,370%	54,275%
6	cis-2-hexeno	8,31	0,399	0,023	3,316	3,942%	58,217%
7	trans-2-penteno	10,56	0,284	0,016	2,999	3,566%	61,782%
8	2-metil-butano	1,45	1,586	0,089	2,300	2,734%	64,516%
9	2-metil-1,3-butadieno	10,61	0,211	0,012	2,239	2,662%	67,178%
10	2-metil-propeno	6,29	0,351	0,020	2,208	2,625%	69,803%
11	2-butino	16,32	0,125	0,007	2,032	2,416%	72,218%
12	trans-2-buteno	15,16	0,127	0,007	1,918	2,280%	74,498%
13	1-metil-2-etil-benzeno	5,59	0,324	0,018	1,811	2,153%	76,652%
14	3-metil-hexano + ciclo-hexeno	1,61	0,951	0,054	1,530	1,819%	78,471%
15	1,3,5-trimetil-benzeno	11,76	0,123	0,007	1,441	1,713%	80,184%
16	cis-2-buteno	14,24	0,098	0,005	1,388	1,651%	81,834%
17	n-pentano	1,31	0,949	0,054	1,243	1,478%	83,312%
18	tolueno	4	0,303	0,017	1,210	1,439%	84,751%
19	1-butino ou etilacetileno	6,11	0,184	0,010	1,124	1,337%	86,087%
20	2,2,4-trimetil pentano	1,26	0,830	0,047	1,046	1,243%	87,331%
21	benzeno	0,72	1,405	0,079	1,011	1,202%	88,533%
22	cis-2-penteno	10,38	0,096	0,005	0,991	1,179%	89,712%
23	etil-benzeno	3,04	0,225	0,013	0,684	0,813%	90,525%
24	1,2,3,-trimetil-benzeno	11,97	0,054	0,003	0,646	0,768%	91,293%
25	1,3-dietil-benzeno	7,1	0,088	0,005	0,625	0,743%	92,036%
26	n-butano	1,15	0,532	0,030	0,611	0,727%	92,763%
27	metilacetileno	6,72	0,073	0,004	0,491	0,583%	93,346%
28	o-xileno ou 1,2 dimetilbenzeno	7,64	0,059	0,003	0,451	0,536%	93,882%
29	m,p-xileno	8,45	0,050	0,003	0,423	0,502%	94,384%
30	1-metil-3-etil-benzeno	7,39	0,057	0,003	0,418	0,496%	94,881%
31	n-heptano	1,07	0,369	0,021	0,394	0,469%	95,349%
32	2-metil-propano	1,23	0,307	0,017	0,377	0,448%	95,798%
33	1,4-dietil-benzeno + n-butil-benzeno	4,43	0,079	0,004	0,350	0,416%	96,214%
34	etano	0,28	1,224	0,069	0,343	0,407%	96,621%

*Continua*

*Continuação*

Seq.	Espécie COV	MIR	Emissão média (mg/km)	Parcela COV (%)	OFP médio (mg/km)	Parcela OFP (%)	OFP Acum. (%)
35	n-propileno-benzeno	2,03	0,154	0,009	0,312	0,370%	96,992%
36	2,2,5-trimetil-hexano	1,13	0,271	0,015	0,306	0,363%	97,355%
37	2-metil-pentano	1,50	0,166	0,009	0,248	0,295%	97,650%
38	n-octano	0,9	0,247	0,014	0,222	0,264%	97,914%
39	3-metil-heptano	1,24	0,178	0,010	0,221	0,262%	98,176%
40	(2-metil-propil)-benzeno	2,36	0,089	0,005	0,210	0,250%	98,426%
41	trans-2-hexeno	8,62	0,022	0,001	0,185	0,220%	98,646%
42	1,2-dietil-benzeno	5,49	0,030	0,002	0,162	0,193%	98,839%
43	2,3,4-trimetil-pentano	1,03	0,142	0,008	0,146	0,174%	99,013%
44	etil-benzeno	1,73	0,079	0,004	0,136	0,161%	99,174%
45	acetileno	0,95	0,133	0,008	0,126	0,150%	99,324%
46	1-metil-4-etil-benzeno	4,44	0,025	0,001	0,111	0,132%	99,456%
47	1,2,3,4-tetrametil-benzeno+n-pentil-benzeno	9,26	0,010	0,001	0,093	0,110%	99,567%
48	1-hexeno	5,49	0,016	0,001	0,085	0,101%	99,668%
49	n-nonano	0,78	0,090	0,005	0,070	0,083%	99,751%
50	(1-metil-etil)-benzeno	2,52	0,021	0,001	0,052	0,061%	99,813%
51	n-decano	0,68	0,073	0,004	0,049	0,059%	99,871%
52	1,3,5-trietil-benzeno	7,5	0,007	0,000	0,049	0,058%	99,929%
53	propano	0,49	0,058	0,003	0,028	0,034%	99,963%
54	n-undecano	0,61	0,029	0,002	0,018	0,021%	99,984%
55	n-dodecano	0,55	0,016	0,001	0,009	0,010%	99,994%
56	n-hexano	1,24	0,004	0,000	0,005	0,006%	100,000%
Total			17,729	1,000	84,112	100,000%	

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de GRANER et al. (2013).*

Tabela 2 - Espécies de COV e acumulação percentual da emissão na base OFP para veículo a etanol

Seq.	Espécie COV	MIR	Emissão média (mg/km)	Parcela COV (%)	OFP médio (mg/km)	Parcela OFP (%)	OFP Acum. (%)
1	eteno	9,00	4,365	0,240	39,281	67,993%	67,993%
2	benzeno	0,72	9,399	0,517	6,767	11,713%	79,706%
3	1-buteno	9,73	0,143	0,008	1,391	2,408%	82,115%
4	propeno	11,66	0,108	0,006	1,253	2,170%	84,284%
5	2-metil-propano	1,23	0,770	0,042	0,947	1,639%	85,924%
6	cis-2-buteno	14,24	0,059	0,003	0,833	1,442%	87,366%
7	trans-2-buteno	15,16	0,037	0,002	0,553	0,958%	88,323%
8	1,2,3-trimetil-benzeno	11,97	0,044	0,002	0,527	0,912%	89,235%
9	2-metil-2-buteno	14,08	0,037	0,002	0,514	0,890%	90,125%
10	3-metil-hexano + ciclo-hexeno	1,61	0,252	0,014	0,405	0,701%	90,826%
11	n-propil-benzeno	2,03	0,186	0,010	0,378	0,654%	91,479%
12	2-metil-butano	1,45	0,241	0,013	0,349	0,604%	92,083%
13	2,2,4-trimetil-pentano	1,26	0,276	0,015	0,348	0,602%	92,685%
14	trans-2-penteno	10,56	0,031	0,002	0,327	0,567%	93,251%
15	1,3,5-trimetil-benzeno	11,76	0,028	0,002	0,323	0,560%	93,811%
16	etano	0,28	0,920	0,051	0,258	0,446%	94,257%
17	1-metil-2-etil-benzeno	5,59	0,045	0,002	0,252	0,435%	94,692%
18	1,3-butadieno	12,61	0,019	0,001	0,240	0,415%	95,107%
19	n-butano	1,15	0,205	0,011	0,235	0,407%	95,514%
20	acetileno	0,95	0,225	0,012	0,214	0,370%	95,884%
21	2-butino	16,32	0,013	0,001	0,212	0,367%	96,251%
22	2-metil-1,3-butadieno	10,61	0,017	0,001	0,175	0,303%	96,554%
23	2-metil-propeno	6,29	0,028	0,002	0,173	0,299%	96,854%
24	n-pentano	1,31	0,125	0,007	0,163	0,282%	97,136%
25	n-heptano	1,07	0,141	0,008	0,150	0,260%	97,396%
26	(2-metil-propil)-benzeno	2,36	0,060	0,003	0,142	0,245%	97,642%
27	1-methyl-3-etil-benzeno	7,39	0,018	0,001	0,129	0,224%	97,865%
28	1,2-dietil-benzeno	5,49	0,023	0,001	0,124	0,214%	98,079%
29	cis-2-hexeno	8,31	0,015	0,001	0,120	0,209%	98,288%
30	1,2,3,4-tetrametileno-benzeno + n-pentil-benzeno	9,26	0,011	0,001	0,102	0,176%	98,464%
31	cis-2-penteno	10,38	0,010	0,001	0,099	0,171%	98,635%
32	1-butino	6,11	0,015	0,001	0,092	0,159%	98,793%
33	etil-benzeno	3,04	0,027	0,001	0,082	0,142%	98,935%
34	1,3-dietil-benzeno	7,1	0,011	0,001	0,075	0,129%	99,065%

*Continua*

*Continuação*

Seq.	Espécie COV	MIR	Emissão média (mg/km)	Parcela COV (%)	OFP médio (mg/km)	Parcela OFP (%)	OFP Acum. (%)
35	1,4-dietil-benzeno + n-butil-benzeno	4,43	0,017	0,001	0,073	0,127%	99,191%
36	1,3,5-trietil-benzeno	7,5	0,009	0,000	0,068	0,117%	99,308%
37	tolueno	4	0,016	0,001	0,064	0,111%	99,419%
38	propino	6,72	0,008	0,000	0,054	0,093%	99,512%
39	(1-metil-etil)-benzeno	2,52	0,018	0,001	0,044	0,076%	99,588%
40	3-metil-heptano	1,24	0,035	0,002	0,043	0,074%	99,662%
41	n-decano	0,68	0,057	0,003	0,038	0,067%	99,729%
42	2,2,5-trimetil-hexano	1,13	0,033	0,002	0,037	0,065%	99,793%
43	o-xileno	7,64	0,005	0,000	0,034	0,060%	99,853%
44	etenil-benzeno	1,73	0,015	0,001	0,025	0,043%	99,896%
45	propano	0,49	0,031	0,002	0,015	0,026%	99,922%
46	2,3,4-trimetil-pentano	1,03	0,013	0,001	0,013	0,022%	99,945%
47	m,p-xileno	8,45	0,002	0,000	0,013	0,022%	99,967%
48	n-octano	0,9	0,011	0,001	0,009	0,016%	99,983%
49	1-metil-4-etil-benzeno	4,44	0,002	0,000	0,007	0,012%	99,995%
50	n-nonano	0,78	0,003	0,000	0,002	0,003%	99,998%
51	n-undecano	0,61	0,002	0,000	0,001	0,002%	100,000%
Total			18,166	1,000	57,772	100,000%	

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de GRANER et al. (2013).*

Tabela 3 - Espécies de aldeídos e estimativa de MIR médio para veículo a gasolina

Espécie de aldeído	MIR	Parcela (%)	MIR médio
Formaldeído	9,46	90	8,51
Acetaldeído	6,54	10	0,65
Total		100	9,16

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de Carter (2010) e CETESB (2015b).*

Tabela 4 - Espécies de aldeídos e estimativa de MIR médio para veículo a etanol

Espécie de aldeído	MIR	Parcela (%)	MIR médio
Formaldeído	9,46	10	0,95
Acetaldeído	6,54	90	5,89
Totais		100	6,84

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de Carter (2010) e CETESB (2015b).*

## 2.2.2. Emissão evaporativa e de abastecimento

### 2.2.2.1. Especificação dos COV do vapor dos combustíveis e MIR

Para incluir a emissão de vapor de combustível na escala, é fundamental a especificação dos COV presentes no vapor do combustível. Para etanol, entende-se que o vapor seja predominantemente do próprio composto (MARTINS, 2006). Para a gasolina, é esperado se encontrar um grupo de espécies diferente daquelas que compõe o próprio combustível líquido.

Como não foram encontrados dados sobre a composição do vapor de gasolina comercializada no Brasil, MARTINS (2006) utilizou resultados obtidos em estudos com gasolina comercializada na Califórnia no ano de 1999, contendo até 9,65% de etanol.

A partir dessas informações, foi possível estabelecer um valor médio de MIR do vapor gerado por essa gasolina, obtido a partir da média das espécies citadas e a participação percentual do grupo e ou espécie na composição do vapor. O resultado encontrado foi um valor de MIR médio de 2,74. Na Tabela 5 estão demonstrados os dados citados e o cálculo do valor de MIR equivalente do vapor de gasolina.

Tabela 5 - Estimativa do valor de MIR médio do vapor de gasolina da Califórnia em 1999

Participação grupo ou espécie (%)	Espécie	MIR Espécie	MIR médio ou espécie	MIR ponderado
15	n-butano	1,15	1,18	0,18
	2-metil-propano ou isobutano	1,23		
	2,2-dimetilbutano	1,17		
29	n-pentano	1,31	3,45	1,00
	2-metil-pentano	1,50		
	n-hexano	1,24		
	1-buteno	9,73		
10	1-penteno	7,21	8,12	0,81
	1-hexeno	5,49		
	propeno	11,66		
25	etenilbenzeno ou estireno	1,73	1,73	0,43
20	etanol	1,53	1,53	0,31
1	benzeno	0,72	0,72	0,01
100	MIR equivalente do vapor de gasolina			2,74

*Fonte: Martins (2006), Carter (2010)*

A partir do resultado médio do MIR do vapor de gasolina e do etanol e de fatores de emissão de abastecimento e evaporativo por quilômetro percorrido, é possível estabelecer o potencial de formação de ozônio da emissão de vapores, conforme Equação 1.

A seguir, serão estabelecidos os métodos para o cálculo dos fatores de emissão nessas condições.

#### 2.2.2.2. Fator de emissão de vapor de combustível no abastecimento

Para estimar a emissão de vapor de combustível de um veículo, foi desenvolvido um método de cálculo simplificado para se estimar um fator de emissão, baseado na autonomia por litro de combustível consumido pelo veículo. A emissão é produto da taxa de emissão e do consumo. Consumo é o inverso da autonomia. Portanto, a emissão é quociente da taxa de emissão e da autonomia por litro. Na Equação 2 é demonstrado o procedimento de cálculo para se estabelecer o fator de emissão de vapor de combustível no abastecimento.

#### **Equação 2** – Cálculo do fator de emissão de vapor no abastecimento

$$FE_{abast} = C_e \times Aut_e$$

Onde:

$FE_{abast}$  = fator de emissão de vapor de combustível no abastecimento;

$C_e$  = taxa de evaporação do combustível (BALES ET AL, 2015);

$Aut_e$  = autonomia do veículo

Para exemplificar, considerando uma taxa de emissão média de 1140 mg/litro de gasolina e a autonomia do veículo de 10 km/litro, o fator de emissão de abastecimento desse veículo equivale a 114 mg/km.

#### 2.2.2.3. Fator de emissão de evaporativa

A emissão evaporativa do veículo é quantificada no processo de homologação junto ao Proconve. Para tal, utiliza-se o procedimento denominado SHED, descrito em ABNT (2010).

De acordo com o Quadro 3, para os veículos da fase L5 do Proconve o limite máximo de emissão evaporativa é de 1500 miligramas de vapor de combustível por teste. Para se estabelecer um fator de emissão em base compatível com os de exaustão e de abastecimento (miligramas de COV por quilometro percorrido), foi desenvolvida uma metodologia baseada em CETESB (2015b).

Nesse documento estão estabelecidos, além dos valores médios de emissão conforme norma, fatores de emissão para fins de cálculo de inventário baseados em metodologia europeia, que inclui a emissão diária com o veículo parado e frio ( $e_d$ , em

gramas por dia), a emissão com o veículo em circulação e quente ( $e_r$ ) e parado e quente após circular ( $e_s$ ), ambas em gramas por viagem. A viagem padrão é de oito quilômetros e são realizadas duas viagens diárias

O fator de emissão em gramas por quilometro seria a soma da emissão a frio com a soma da emissão a quente, considerando o tamanho e o número de viagens diárias. O modelo de cálculo seria o demonstrado na Equação 3.

**Equação 3** – Cálculo do fator de emissão evaporativa

$$FE_{\text{evap}} = e_d + (e_r + e_s) \times n_v / d_v$$

Onde:

- $FE_{\text{evap}}$  = fator de emissão evaporativa;
- $e_d$  = emissão a frio (CETESB, 2015b);
- $e_r$  = emissão a quente rodando (CETESB, 2015b)
- $e_s$  = emissão a quente parado (CETESB, 2015b)
- $n_v$  = número de viagens diárias, padronizado em duas
- $d_v$  = distância de uma viagem, padronizado em oito quilômetros.

Para exemplificar, na Tabela 6 estão reproduzidos os valores médios para o ano de 2006 de veículos flex-fuel movidos a gasolina que atendiam a fase L4 do Proconve, na faixa de temperaturas 20-35°C, publicados em CETESB (2015b). Nesse caso, o fator de emissão calculado conforme Equação 3 equivale a 703 mg/km.

Tabela 6 - Fator de emissão evaporativa para o ano de 2006 dos veículos flex-fuel movidos a gasolina na faixa de temperatura 20-35°C

	$e_d$ (g/dia)	$e_s$ (g/viag)	$e_r$ (g/viag)
Gasolina	0,49	0,78	0,07

**Fonte: CETESB (2015b)**

## CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 3.1. Resultados

#### 3.1.1. Escala e índice

Para o desenvolvimento do índice, foi estabelecida uma escala de 0 a 10, onde 0 é a emissão acima do limite da base escolhida e 10 é o topo da escala e corresponde a emissão zero de COV, obtida por exemplo com veículos elétricos sem motor a combustão. Cada intervalo da escala corresponde a fração de 10/9.

O valor 0 é a base da escala e foi arbitrado a partir dos valores limites de emissão de COV de exaustão, incluindo aldeídos e evaporativo da fase L5 do PROCONVE, conforme CETESB (2015b). Os valores selecionados são de 50 mg/km (NMHC) e 20 mg/km de aldeídos e 1500 mg/teste de evaporativo. Esse valor será convertido para a base mg/km conforme metodologia proposta por CETESB (2015b). Esses valores servem tanto para gasolina como para etanol.

Como a emissão de abastecimento não é controlada pelo Proconve, foi arbitrado o valor da base os fatores de emissão de BALES et al (2015), de 114 mg/km para gasolina e 37 mg/km de etanol, calculado conforme a Equação 2 tendo como valor de referência da autonomia igual a 10 km/l.

O valor da base da escala foi recalculado para o valor em OFP de acordo com a Equação 1. Como não há dados de especiação de COV no período, para efeito de simplificação será adotada a mesma especiação da Tabela 1 para veículo a gasolina e Tabela 2 para veículo a etanol para a emissão de exaustão. Para a emissão de aldeídos, foi utilizado o critério da emissão de 90% de formaldeído e 10% de acetaldeído, quando utilizando gasolina, conforme Tabela 3 e percentuais invertidos quando utilizando etanol, conforme Tabela 4. Para a emissão evaporativa e de abastecimento, será adotado o valor médio do MIR do vapor de gasolina, equivalente a 2,74, conforme Tabela 5.

Para converter o valor limite de evaporativo para a base g/km, conforme Equação 3, foram arbitrados os valores de  $e_d$  e  $e_s$  como 50% da emissão em g/teste respectivamente e o valor de  $e_r$  calculado conforme CETESB (2015b). Os valores são apresentados na Tabela 7 e foram arredondados para o inteiro.

Tabela 7 – Fator de emissão evaporativo na base mg/km para o valor de referência 1500mg/teste

	Gasolina		Etanol	
	Emissão base mg/km	OFP base mg/km	Emissão base mg/km	OFP base mg/km
e <sub>d</sub>	750	2051	750	1148
e <sub>s</sub>	750	2051	750	1148
e <sub>r</sub>	275	751	275	420
Total	1006	2752	1006	1539

O resultado final da somatória dos valores da base da escala em OFP é apresentado na Tabela 8. Os valores foram arredondados para o inteiro.

Tabela 8 – Resultados dos valores da base da escala em OFP

Combustível	NMHC	Aldeídos	Evaporativo	Abastecimento	Total
Gasolina	237	183	2752	312	3484
Etanol	159	137	1539	57	1892

O resultado obtido para a base da escala foi o valor de 3484 mg/km utilizando gasolina. No caso do etanol, o valor base foi calculado em 1892 mg/km.

Destaca-se que os valores de base da escala em OFP da emissão evaporativa ficaram significativamente altos quando comparados à emissão de exaustão e abastecimento. O motivo pode ser o valor de base considerado, de 1500 mg/teste, que é o limite das fases L5 e L6 do Proconve, que está muito acima dos valores apresentados pelos veículos atuais ou a metodologia adotada por CETESB (2015b) para calcular a emissão na base mg/km.

Para a definição dos intervalos, o valor base foi dividido em nove faixas, sendo que cada faixa corresponde a aproximadamente 11,1%. Assim, a cada 11,1% de redução no valor de base da escala, corresponde ao incremento de um ponto no índice.

O resultado da metodologia está demonstrado no Quadro 6 para gasolina e no Quadro 7 para etanol. Para obtenção do índice de um veículo, calcula-se o OFP conforme a Equação 1, baseado nos dados apresentados nos ensaios de emissão. O resultado calculado é confrontado com as faixas de intervalos.

Quadro 6 - Faixas de classificação no índice conforme emissão de OFP para veículo movido a gasolina.

Emissão de COV total para veículos a gasolina (OFP)				ÍNDICE
Mais de	3484			0
De	3.483	Até	3.097	1
	3.096		2.710	2
	2.709		2.323	3
	2.322		1.936	4
	1.935		1.549	5
	1.548		1.162	6
	1.161		775	7
	774		388	8
	387		1	9
Emissão zero				10

Quadro 7 - Faixas de classificação no índice conforme emissão de OFP para veículo movido a etanol.

Emissão de COV total para veículos a etanol (OFP)				ÍNDICE
Mais de	1892			0
De	1891	Até	1682	1
	1.681		1472	2
	1.471		1261	3
	1.260		1051	4
	1.050		841	5
	840		631	6
	630		421	7
	420		211	8
	210		1	9
Emissão zero				10

### 3.1.2. Simulações

#### 3.1.2.1. Volkswagen Polo Bluemotion 1.6l Eflex 2012/2013

Para simular o enquadramento do um veículo no índice, utilizou-se os dados de GRANER et al. (2013). O veículo Volkswagen Polo Bluemotion 1.6l Eflex era de ano de fabricação e ano modelo 2012/2013 e estava seminovo, com apenas 5,6 mil quilômetros rodados. Os valores de emissão desse veículo permitem que ele atenda a fase L6 do Proconve, segundo informações publicadas pelo fabricante (ANFAVEA, 2015) apesar de ter sido fabricado antes da vigência da mesma (2014).

O valor da emissão de NMHC convertido em OFP da exaustão desse veículo foi de 84,1 mg/km quando movido a gasolina. Quando utilizando etanol foi de 57,8 mg/km.

Ressalta-se que como não há dados da emissão de aldeídos desse veículo, foram considerados os valores médios de emissão desses poluentes publicado em CETESB (2015b) para veículos ano 2014, nos valores de 1,6 mg/km quando utilizando gasolina e 7,6 mg/km quando utilizando etanol. Esses valores foram convertidos para OFB com os valores de MIR médios para aldeídos constantes na Tabela 3 e na Tabela 4.

O mesmo critério foi utilizado para a emissão evaporativa, ou seja, valores médios para o ano de 2014 publicados por CETESB (2015b), de  $e_d = 170$  mg/km,  $e_s = 200$  mg/km e  $e_r = 70$  mg/km quando utilizando gasolina e  $e_d = 260$  mg/km,  $e_s = 360$  mg/km e  $e_r = 110$  mg/km quando utilizando etanol. Esses valores foram convertidos para a base OFP conforme proposto.

Como não há dados de emissão de abastecimento e esse veículo não possui sistema de controle, foram considerados os valores de referência, 114 mg/km e 37 mg/km, respectivamente para gasolina e etanol.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da estimativa de OFP do veículo. Enquadrando os resultados conforme as faixas estabelecidas nos Quadros 6 e 7, encontramos o índice 7 quando o veículo utiliza gasolina e 6 quando utilizando etanol. As notas são coerentes com os padrões de emissão desse veículo, que atende a fase L6 do Proconve.

Tabela 9 – Resultados da estimativa de OFP do veículo Polo Bluemotion 1.6l Eflex em mg/km

Combustível	NMHC	Aldeídos	Evaporativo	Abastecimento	Total
Gasolina	84	15	650	312	1060
Etanol	58	52	578	57	744

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de GRANER et al. (2013).*

### 3.1.2.2. Veículo flex-fuel ano fabricação/modelo 2003/2004 fase L3 do Proconve

Utilizando os dados obtidos por DE MELO et al., (2014) e dados complementares de CETESB (2015b), foi possível enquadrar outro modelo de veículo na escala proposta.

Nesse estudo, o mesmo veículo foi utilizado nos ensaios utilizando dois tipos diferentes de gasolina e etanol hidratado.

Foram especiados todos os COV da exaustão, incluindo NMHC, etanol e aldeídos. Destaca-se que esse estudo não publicou os dados de emissão por espécie de COV, apenas os resultados finais. Portanto, não foram utilizadas as listas de COV constantes na Tabela 1 e na Tabela 2. Os valores de OFP da exaustão já calculados estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 10 - Resultados obtidos e enquadramento no índice dos veículos ensaiados por DE MELO et al., (2014)

Combustível	COV (mg/km)	MIR médio	OFP (mg/km)
Gasolina tipo 1	72,00	3.69	265
Gasolina tipo 2	88,00	3.01	265
Etanol	49,00	4.05	199

*Fonte: adaptado pelo autor a partir de DE MELO et al., (2014)*

Para a emissão evaporativa foram utilizados os valores publicados em CETESB (2015b) para o ano de 2004, de  $e_d = 110$  mg/km,  $e_s = 300$  mg/km e  $e_r = 160$  mg/km quando utilizando gasolina e  $e_d = 210$  mg/km,  $e_s = 600$  mg/km e  $e_r = 70$  mg/km quando utilizando etanol. Esses valores foram convertidos para a base OFP conforme proposto.

Para emissão de abastecimento também foram considerados os valores de referência 114 mg/km e 37 mg/km, respectivamente para gasolina e etanol.

Como não há dados para diferenciar os valores de MIR do vapor das gasolinas tipo 1 e tipo 2 utilizadas, foram considerados os mesmos valores para ambas.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da estimativa de OFP do veículo. Enquadrando os resultados conforme as faixas estabelecidas nos Quadros 6 e 7, encontramos o índice 6 quando o veículo utiliza qualquer gasolina e 6 quando utilizando etanol. As notas são coerentes com os padrões de emissão desse veículo, que atende a fase L3 do Proconve.

Tabela 11 - Resultados da estimativa de OFP do veículo flex-fuel da fase L3 do Proconve em mg/km

Combustível	NMOG	Evaporativo	Abastecimento	Total
Gasolina 1	265	615	312	1192
Gasolina 2	265	615	312	1192
Etanol	199	578	57	833

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de DE MELO et al., (2014)*

### 3.1.2.3. Veículo a etanol convertido para GNV originalmente fase L3 do Proconve

Utilizando os dados obtidos por DE MELO et al., (2014) e dados complementares de CETESB (2015b), foi possível simular o índice que seria obtido por este modelo movido a GNV. Serão feitas algumas adaptações à metodologia, em função da característica do veículo. Trata-se de um veículo dedicado a etanol com modificação para utilizar GNV.

Como não há dados de emissão especiada de COV para veículos a GNV e não há uma escala criada especificamente para esse combustível, essa classificação pode embutir algum erro.

Foram especiados todos os COV da exaustão, incluindo NMHC, etanol e aldeídos.

Destaca-se que esse estudo não publicou os dados de emissão por espécie de COV, apenas os resultados finais. Portanto, não foram utilizadas as listas de COV constantes na Tabela 1 e na Tabela 2. O valor de OFP da exaustão foi de 104 mg/km.

Para a emissão evaporativa foram utilizados os valores publicados em CETESB (2015b) para o ano de 2004 para o veículo a etanol, de  $e_d = 370$  mg/km,  $e_s = 580$  mg/km e  $e_r = 170$  mg/km. Como o veículo original é movido a etanol, entende-se que esse combustível deve ser usado eventualmente e, portanto, é esperado que haja emissão de vapor. Esses valores foram convertidos para a base OFP conforme proposto.

Para emissão de abastecimento também foi considerado o valor de referência de 37 mg/km para etanol.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da estimativa de OFP do veículo. Enquadrando o resultado conforme as faixas estabelecidas no Quadros 7, encontramos o índice 6.

A nota está totalmente influenciada pela evaporação do etanol, o que é questionável pois a emissão de vapor quando utilizando o GNV pode ser menor do que a emissão quando se utiliza o etanol. Como a emissão da exaustão é predominantemente de metano, gás não reativo, o resultado baixo de apenas 104 mg/km nesse quesito é esperado.

Tabela 12 - Resultados da estimativa de OFP do veículo a etanol convertido para GNV da fase L3 do Proconve em mg/km

Combustível	NMOG	Evaporativo	Abastecimento	Total
GNV	104	578	57	738

*Fonte: elaborado pelo autor a partir de DE MELO et al., (2014)*

### 3.2. Discussão

Não foram considerados na metodologia a influência de outros poluentes que participam das reações fotoquímicas, como o CO e o NO<sub>x</sub>. Entretanto, diversos estudos mostraram que a utilização da escala MIR e o potencial de formação e ozônio dos COV é efetiva para o controle da formação de ozônio.

Não foram considerados na metodologia a toxicidade de alguns poluentes. É sabido que alguns dos compostos do grupo conhecido como BTEX, formado pelos COV benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos fazem parte da emissão veicular. É farta a literatura que demonstra os danos à saúde causados pela presença desses compostos na atmosfera.

A base da escala para a definição do índice deve ser escolhida em função do objetivo do uso do índice. Isso porque, utilizando um valor alto para a base, por exemplo, limites de emissão das fases iniciais do Proconve, os veículos mais modernos serão classificados nos valores mais altos, ou seja, receberão melhores notas. Entretanto, as variações entre eles não serão notadas, em função da escala ser muito larga.

Para se distinguir as diferenças entre os veículos mais novos é melhor adotar como base da escala valores menores, como por exemplo o limite de emissão da atual fase do Proconve (L6) para NMHC, que é de 50 mg/km, somado ao limite de aldeídos, de 20 mg/km. Com uma escala partindo de valores menores, a distribuição na escala dos diversos modelos de veículos fica mais clara, ou seja, eles teriam notas distintas que permitiriam distinguir as diferenças tecnológicas entre eles.

Caso o objetivo seja avaliar veículos mais antigos, ou conjuntos heterogêneos de veículos, como por exemplo os veículos que circulam em diversas regiões, o melhor é utilizar uma base para a escala que parta de um valor maior, como por exemplo limites de emissão de NMHC (ou HC) e aldeídos de fases mais antigas do Proconve. Isso porque é esperado que em um conjunto heterogêneo de veículos podem existir veículos mais novos e mais antigos, com diferentes soluções tecnológicas para atender aos padrões máximos de emissão para o período em que foram fabricados. Podemos exemplificar, a partir de CETESB (2015a), a idade média dos automóveis no Estado de São Paulo, de 9,2 anos. É esperado que existam veículos de mais de 20 anos circulando em volume significativo e que a emissão média dessa frota seja alta.

Nesse caso, utilizando-se uma escala baseada em emissão baixa, a frota seria enquadrada em notas muito baixas, dificultando a percepção das diferenças entre eventuais cortes de análise.

# CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

---

## Conclusões

As conclusões dessa pesquisa demonstram que:

- Para se desenvolver um índice que reflita o potencial de formação de ozônio da emissão dos veículos é necessário caracterizar as espécies de COV contidos nos gases de exaustão e de evaporação.
- A legislação brasileira não prevê obrigatoriedade da realização dessa caracterização para o atendimento aos seus requisitos. Assim, são escassos os dados disponíveis no Brasil para o desenvolvimento de um índice.
- A contaminação por ozônio nas grandes cidades é um fenômeno mundial e está relacionado ao uso intensivo de veículos. As políticas públicas de controle de emissões precisam se voltar para essa questão, em especial no Brasil, pois resultados do monitoramento ambiental no Estado de São Paulo mostram que a concentração de ozônio vem se mantendo em níveis preocupantes ao longo dos anos, não atendendo aos padrões de proteção à saúde. É provável que outras regiões urbanas do Brasil apresentem níveis similares de contaminação.
- Alguns estudos utilizaram o monitoramento ambiental para estimar os fatores de emissão de COV dos veículos. Entretanto, a dificuldade na caracterização do veículo e do combustível que está sendo utilizado na região monitorada e a eventual contaminação por fontes não veiculares leva a grandes incertezas para essa estimativa.
- Esse monitoramento ambiental mostra ser adequado se o objetivo for caracterizar a frota circulante como um todo, não veículos ou grupos de veículos com características específicas, desde que a influência de outras fontes seja devidamente estabelecida.
- A especiação dos COV da emissão veicular, em conjunto com a melhoria do inventário de emissões, pode facilitar o entendimento dos fenômenos atmosféricos e indicar caminhos para a política pública mais efetiva para a redução da concentração de ozônio nas grandes cidades.
- A metodologia proposta foi capaz de caracterizar, de forma simples, a emissão de um veículo associada com o potencial de formação de ozônio. Ainda que existam diversas limitações metodológicas, desde a concepção da escala MIR até a variabilidade dos resultados dos

ensaios de emissão, o índice pode refletir melhor o desempenho do projeto do veículo e do seu sistema de controle de emissões, em especial no que diz respeito a questão do ozônio.

- A escolha do valor de base da escala deve considerar os objetivos de uso da mesma. Se o objetivo for classificar veículos mais modernos, por exemplo os de fabricação atual, o ideal é que se use uma base de valores baixos. Caso o objetivo seja analisar conjuntos de veículos, o melhor é utilizar um valor de base da escala mais alto.

## Recomendações para estudos futuros

As recomendações para estudos futuros incluem:

- A realização de mais estudos de caracterização da emissão de COV no ensaio de exaustão. Esses estudos são importantes para o desenvolvimento do índice como também para a melhoria dos estudos de modelagem fotoquímica da atmosfera.
- A realização de estudos de caracterização do vapor de gasolina, pois a especiação dos COV permite estimar melhor o impacto na formação de ozônio pela evaporação do veículo e durante o abastecimento. Também podem servir para o aprimoramento das especificações dos combustíveis, em especial a gasolina.
- Realizar estudos para incorporar outros critérios de proteção à saúde humana no índice proposto, incluindo poluentes como CO, NO<sub>x</sub>, MP e a toxicidade dos COV.

## REFERÊNCIAS

---

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Resolução n. 309/ 2001**, Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Brasília, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Resolução n. 06/ 2005**, Especificações da gasolina automotiva utilizada como padrão nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares. Brasília, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Resolução n. 21/ 2009**, Especificações da gasolina automotiva utilizada como padrão nos ensaios de consumo de combustível e emissões veiculares para a fase L-6 do PROCONVE. Brasília, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução no. 40/2013**. Estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo e quanto ao controle de qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml) . Acesso em outubro de 2015

ALVIM, D.S., **Estudo dos principais precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. 161f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

ANDRADE, E.T., CARVALHO, S.R.G., SOUZA, L.F. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**, V.11, n.2.p. 127-136, dezembro 2009.

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. Emissões dos veículos do ciclo Otto da Volkswagen. 2015. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/Emissoes/otto/TABELAEMISSOESOTTOVOLKSWAGEN.pdf> . Acesso em: setembro 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6601**: veículos rodoviários automotores leves - determinação de hidrocarbonetos, monóxido

de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **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, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11.481**. Veículos rodoviários automotores leves - Medição de emissão evaporativa. Rio de Janeiro, 2010.

BALES, M.P., SILVA, S.R., HONORIO, R.M., VOC emission inventory methodology from refueling Otto cycle light duty vehicles in SPMA. **SAE Technical Papers Series**. 2015

BELL M, PENG R, DOMINICI F. The Exposure-Response Curve for Ozone and Risk of Mortality and the Adequacy of Current Ozone Regulations. **Environmental Health Perspectives** [serial on the Internet]. (2006, Apr), [cited May 16, 2013]; 114(4): 532-536. Available from: Environment Complete.

BRAGA A, et al. Poluição Atmosférica e Saúde Humana. **Revista USP**, São Paulo, n.51, p. 58-71, setembro/novembro 2001.  
BRUNEKREEF B, HOLGATE S.T. Air pollution and health, **The Lancet** Vol 360 • October 19, 2002

CARB - California Air Resources Board. **Proposed Regulations for Low-Emission Vehicles and Clean Fuels--Staff Report and Technical Support Document**, August 13, 1990. Proposed Regulations for Low-Emission Vehicles and Clean Fuels--Final Statement of Reasons, July 1991.

CARB - California Air Resources Board. **California non-methane organic gas test procedures**, Amended: March 22, 2012. Disponível em: <http://www.arb.ca.gov/regact/2012/leviiiighg2012/lev3.pdf>. Acesso em 28/10/2015.

CARTER, W.P.L., DARNALL, K.R., LLOYD, A.C., WINER, A.M., PITTS JR., J.N. Evidence for alkoxy radical isomerization in photooxidations of C4C6 alkanes under simulated atmospheric conditions (1976). **Chemical Physics Letters**, 42 (1), pp. 22-27.

CARTER, W.P.L., ATKINSON, R. An Experimental Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity. **Environmental Science and Technology**, 21, 670-679, 1987.

CARTER, W.P.L., ATKINSON, R. An Experimental Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity. **Environmental Science and Technology**, 23, 864-880, 1989.

CARTER, W.P.L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. **Journal of the Air and Waste Management Association**, 44, 881-899, 1994.

CARTER, W.P.L. **Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications**. (2010) Disponível em <<http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/MIR10.pdf>>. Acesso em 29/01/2014

CHEN J., LUO, D. Ozone formation potentials of organic compounds from different emission sources in the South Coast Air Basin of California. **Atmospheric Environment**; Volume 55; 2012.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Plano de Controle de Poluição Veicular 2014-2016**. São Paulo, 2014.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2014**. São Paulo, 2015.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Emissões Veiculares no Estado de São Paulo – 2014**. São Paulo, 2015a.

DE MELO, T.C.C., SANTOS, E.M., ALMEIDA, J.C.S., VICENTINI, P.C., LOUREIRO, L.N., Ozone formation – reactivity emission factors of light duty vehicles using gasoline e ethanol. **SAE Technical Papers Series**. 2014.

FIGUEIREDO, S. F. **O carro a álcool: uma experiência de política pública para a inovação no Brasil**. Dissertação de Mestrado. Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília, 2006.

GENTNER, D.R., WORTON, D.R., ISAACMAN, G., DAVIS, L.C., DALLMANN, T.R., WOOD, E.C., HERNDON, S.C., GOLDSTEIN, A.H. and HARLEY, R.A. Chemical composition of gas-phase organic carbon emissions from motor vehicles and implications for ozone production. **Environmental Science and Technology**, 47(20), pp. 11837-11848; 2013.

GRANER, L., GARCIA, I. S., JOSEPH JR, H., Estudo comparativo dos hidrocarbonetos emitidos pelo gás de escapamento de um veículo *flex* quando abastecido com E22 e com E100. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 89-101, 2013.

HABERMANN, M., GOUVEIA, N., Tráfego veicular e mortalidade por doenças do aparelho circulatório em homens adultos. **Revista De Saúde Pública**, São Paulo, v. 46, n. 1, pp. 26-33, fevereiro, 2012.

HSU A, REUBEN A, SHINDELL D, DE SHERBININ A, LEVY M. Toward the next generation of air quality monitoring indicators. **Atmospheric Environment**, 80:561-570, 2013.

HYSTAD, P., VILLENEUVE, P.J., GOLDBERG, M.S., CROUSE, D.L. and JOHNSON, K. Exposure to traffic-related air pollution and the risk of developing breast cancer among women in eight Canadian provinces: A case-control study. **Environment International**, 74, pp. 240-248. 2015.

LAURENT, O., WU, J., LI, L., CHUNG, J. and BARTELL, S. Investigating the association between birth weight and complementary air pollution metrics: A cohort study. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, 12(1), 2013.

MAGE D., OZOLINS G., PETERSON P, WEBSTER A., ORTHOFER R., VANDEWEERD V., GWYNNE M. Urban air pollution in megacities of the world. **Atmospheric Environment**, Volume 30, Issue 5, March 1996, Pages 681-686.

MARTINS, K. C. R. **Análises experimental, teórica e computacional do escoamento dos gases de exaustão no conversor catalítico platina/paládio instalado em um motor de combustão interna a etanol.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2006

MARTINS, L.D. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2006.

MONKS, P.S. et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality, **Atmospheric Environment**, Volume 43, Issue 33, October 2009, Pages 5268-5350, ISSN 1352-2310.

NOGUEIRA, T., DOMINUTTI, P.A., CARVALHO, L.R.F., FORNARO, A., ANDRADE, M.F. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012–2013, **Fuel**, Volume 134, 15 October 2014, Pages 505-513, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.091>.

ORLANDO, J.P., ALVIM, D.S., YAMAZAKI, A, CORRÊA, S.M., GATTI, L.V. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. **Science of the Total Environment** 408 (2010) 1612–1620. 2010.

PANTAROTO, H.L. **A eliminação do chumbo da gasolina.** In: 5º Congresso de Pós-Graduação da Universidade Metodista de Piracicaba. 2007.

PARK, S.K., WANG, W. Ambient Air Pollution and Type 2 Diabetes Mellitus: A Systematic Review of Epidemiologic Research. **Current Environmental Health Reports**, September 2014, Volume 1, Issue 3, pp 275-286.

PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J., ANDRADE M. F. MIRANDA, R. M. Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil. **J.Geophys.Res.Atmos**, 120, 2015. Doi: 10.1002/2014JD022812.

PEREZ, L., LURMANN, F., WILSON, J., PASTOR, M., BRANDT, S.J., KÜNZLI, N. and MCCONNELL, R. Near-roadway pollution and childhood asthma: Implications for

developing "win-win" compact urban development and clean vehicle strategies. **Environmental Health Perspectives**, 120(11), pp. 1619-1626. 2012.

RRWG Policy Team. **VOC Reactivity Policy White Paper**. Prepared for Reactivity Research Work Group. October, 1999. Disponível em: <http://www.narsto.org/sites/narsto-dev.ornl.gov/files/VOCReactWhtPaper.pdf>. Acesso em setembro de 2015.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto n ° 59113, de 23 de abril de 2013**. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>>. Acesso em: set. 2015.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R., YNOUE, R.Y., MARTINS, L.D., ANDRADE, M.F., 2006. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment** 40 (2006) S552–S562.

SCHULTZ, E.S., GRUZIEVA, O., BELLANDERR, T., BOTTAI, M., HALLBERG, J., KULL, I., SVARTENGREN, M., MELÉN, E., PERSHAGEN, G., Traffic-related Air Pollution and Lung Function in Children at 8 Years of Age, **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, Vol. 186, No. 12 (2012), pp. 1286-1291. doi: 10.1164/rccm.201206-1045OC

SEADE - FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS – **Perfil regional da Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 2015. Disponível em <[http://produtos.seade.gov.br/produtos/perfil\\_regional/index.php](http://produtos.seade.gov.br/produtos/perfil_regional/index.php)>. Acesso em 01/04/2015.

SHIELDS, K.N., CAVALLARI, J.M., HUNT, M.J.O., LAZO, M., MOLINA, M., MOLINA, L. and HOLGUIN, F. Traffic-related air pollution exposures and changes in heart rate variability in Mexico City: A panel study. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, 12(1). 2013.

SILVA, K. C.C.; DAEMME, L.C; PENTEADO NETO, R.A.; CORREA, S. M.; MACEDO, V. C. OSTAPIUK, I. F. **Measurement of legislated emissions, unburned alcohol and ozone potencial formation from a light flex fuel vehicle**. In: 23rd SAE

BRASIL International Congress an Display, 2014, São Paulo. Congresso 2014 SAE Brasil. São Paulo: SAE Brasil International, 2014.

SILVA JUNIOR, R. S.; OLIVEIRA, M. G. L.; ANDRADE, M.F. Weekend/weekday differences in concentrations of ozone, NO<sub>x</sub>, and non-methane hydrocarbon in the metropolitan area of São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 100-110, Mar. 2009.

THELOKE, J., FRIEDRICH, R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. **Atmospheric Environment**, 41(19), pp. 4148-4160. , 2007.

USEPA, **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Method IP- 6A- Determination of Formaldehyde and Other Aldehydes in Indoor Air Using Solid Adsorbent Cartridge**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/600/4-90-010; 1990- 20 p.

USEPA, **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Compendium Method TO – 15 – Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (CG/MS)**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/625/R-96/010b; 1997, 90 p.

USEPA, **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Compendium Method TO – 14A – Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/625/R-96/010b; 1999. 90 p.

USEPA, **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Compendium Method TO – 11A – Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High**

**Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology Chromatography]**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development; EPA/625/R-96/010b; 1999b. 56 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Air quality guidelines - global update 2005**. Copenhagen, 2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution**. Copenhagen, 2008

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Review of evidence on health aspects of air pollution** – REVIHAAP Project. Copenhagen, 2013

ANEXO I – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DE  
CONCENTRAÇÃO DE COV NA EMISSÃO  
(GRANER et al., 2013)

Hidrocarbonetos (C2-C12)	Mess- verfahren	MIR	0404-E22		0405-E22		0410-E100		0411-E100	
			NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km
Ethan	VocAir	0.28	1.319	0.369	1.129	0.316	0.986	0.276	0.854	0.239
Ethen	VocAir	9.00	2.354	21.187	2.386	21.477	5.140	46.262	3.589	32.300
Propan	VocAir	0.49	0.050	0.024	0.066	0.032	0.027	0.013	0.035	0.017
Propen	VocAir	11.66	0.940	10.964	1.015	11.837	0.131	1.522	0.084	0.976
Acetylen	VocAir	0.95	0.097	0.092	0.169	0.160	0.262	0.249	0.188	0.179
2-Methyl-Propan	VocAir	1.23	0.255	0.313	0.358	0.440	0.904	1.112	0.636	0.783
n-Butan	VocAir	1.15	0.434	0.499	0.629	0.723	0.296	0.341	0.113	0.130
trans-2-Buten	VocAir	15.16	0.121	1.836	0.132	2.005	0.046	0.700	0.027	0.413
1-Buten	VocAir	9.73	0.283	2.756	0.508	4.944	0.133	1.296	0.153	1.492
2-Methyl-Propen	VocAir	6.29	0.271	1.703	0.431	2.714	0.030	0.188	0.025	0.160
cis-2-Buten	VocAir	14.24	0.092	1.313	0.103	1.460	0.071	1.012	0.046	0.651
1,2-Propadien	VocAir	8.45	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cyclo-Pentan	VocAir	2.39	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-Butan	VocAir	1.45	1.370	1.986	1.802	2.612	0.447	0.648	0.034	0.050
n-Pentan	VocAir	1.31	0.784	1.027	1.114	1.459	0.175	0.229	0.074	0.098
Propin	VocAir	6.72	0.058	0.388	0.088	0.595	0.010	0.070	0.006	0.038
2,2-Dimethyl-Propan	VocAir	0.67	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1,3-Butadien	VocAir	12.61	0.317	3.995	0.266	3.358	0.022	0.277	0.016	0.200
3-Methyl-1-Buten	VocAir	6.99	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cyclo-Penten	VocAir	6.77	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-2-Penten	VocAir	10.56	0.261	2.754	0.307	3.247	0.048	0.507	0.014	0.151
2-Methyl-2-Buten	VocAir	14.08	0.370	5.214	0.397	5.583	0.054	0.754	0.019	0.273
1-Penten	VocAir	7.21	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-1-Buten	VocAir	6.40	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-2-Penten	VocAir	10.38	0.088	0.912	0.103	1.069	0.015	0.160	0.004	0.045
2-Methyl-1,3-Butadien	VocAir	10.61	0.235	2.496	0.187	1.986	0.015	0.158	0.018	0.187
1-Butin	VocAir	6.11	0.171	1.045	0.197	1.201	0.022	0.136	0.008	0.051
2-Butin	VocAir	16.32	0.114	1.869	0.135	2.201	0.020	0.324	0.006	0.100
1-Buten-3-in	VocAir	10.48	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1,3-Cyclo-Pentadien	VocAir	6.98	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,3-Dimethyl-1-Buten	VocAir	5.82	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2-Dimethyl-Butan	VocAir	1.17	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4-Methyl-1-Penten	VocAir	5.68	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-1-Penten	VocAir	6.14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3-Dimethyl-Butan	VocAir	0.97	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4-Methyl-cis-2-Penten	VocAir	8.12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-Pentan	VocAir	1.50	0.135	0.203	0.196	0.295	0.000	0.000	0.000	0.000

Fonte: GRANER et al. (2013)

# ANEXO I

(Continuação)

Hidrocarbonetos (C2-C12)	Mess- verfahren	MIR	0404-E22		0405-E22		0410-E100		0411-E100	
			NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km
4-Methyl-trans-2-Penten	VocAir	8.12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-Pentan	VocAir	1.80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-1-Penten	VocAir	5.26	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-Hexen	VocAir	5.49	0.014	0.076	0.017	0.092	0.000	0.000	0.000	0.000
n-Hexan	VocAir	1.24	0.008	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-3-Hexen	VocAir	7.57	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-3-Hexen	VocAir	7.61	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-2-Hexen	VocAir	8.62	0.018	0.159	0.025	0.216	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-trans-2-Penten	VocAir	13.17	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-2-Penten	VocAir	11.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-Cyclo-Pentan	VocAir	5.10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-2-Hexen	VocAir	8.31	0.326	2.710	0.472	3.919	0.021	0.174	0.008	0.066
3-Methyl-cis-2-Penten	VocAir	12.49	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2-Dimethyl-Pentan	VocAir	1.12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Methyl-Cyclo-Pentan	VocAir	2.19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,4-Dimethyl-Pentan	VocAir	1.55	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2,3-Trimethyl-Butan	VocAir	1.11	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,4-Dimethyl-Penten	VocAir	4.84	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-Methyl-Cyclo-Pentan	VocAir	12.49	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Benzol	VocAir	0.72	1.189	0.856	1.620	1.167	8.770	6.314	10.027	7.219
3-Methyl-1-Hexen	VocAir	4.56	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,3-Dimethyl-Pentan	VocAir	1.20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cyclo-Hexan	VocAir	1.25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-Hexan	VocAir	1.19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3-Dimethyl-Pentan	VocAir	1.34	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-Hexan + Cyclo-Hexan	VocAir	1.61	0.832	1.339	1.069	1.721	0.400	0.644	0.103	0.165
cis-1,3-Dimethyl-Cyclo-Pentan	VocAir	1.94	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Ethyl-Pentan	VocAir	1.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-1,3-Dimethyl-Cyclo-Pentan	VocAir	1.94	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-Hepten	VocAir	4.43	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2,4-Trimethyl-Pentan	VocAir	1.26	0.871	1.097	0.789	0.995	0.202	0.254	0.350	0.441
trans-3-Hepten	VocAir	6.32	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-Heptan	VocAir	1.07	0.318	0.340	0.419	0.449	0.192	0.205	0.089	0.095
2-Methyl-2-Hexen	VocAir	9.47	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-trans-3-Hexen	VocAir	9.72	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-2-Hepten	VocAir	7.14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Ethyl-2-Penten	VocAir	9.75	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,4,4-Trimethyl-1-Penten	VocAir	3.34	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3-Dimethyl-2-Penten	VocAir	9.74	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-2-Hepten	VocAir	7.16	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Methyl-Cyclo-Hexan	VocAir	1.70	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Fonte: GRANER et al. (2013)

# ANEXO I

(Continuação)

Hidrocarbonetos (C2-C12)	Mess- verfahren	MIR	0404-E22		0405-E22		0410-E100		0411-E100	
			NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km	NMHC mg/km	OFP mg/km
2,2-Dimethyl-Hexan	VocAir	1.02	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,4,4-Trimethyl-2-Penten	VocAir	6.29	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ethyl-Cyclo-Pentan	VocAir	2.01	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,5-Dimethyl-Hexan	VocAir	1.46	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,4-Dimethyl-Hexan	VocAir	1.73	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,3-Dimethyl-Hexan	VocAir	1.24	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3,4-Trimethyl-Pentan	VocAir	1.03	0.122	0.126	0.162	0.166	0.011	0.011	0.014	0.014
2,3,3-Trimethyl-Pentan	VocAir	1.02	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Toluol	VocAir	4.00	0.452	1.807	0.153	0.612	0.008	0.032	0.024	0.096
2,3-Dimethyl-Hexan	VocAir	1.19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-Heptan	VocAir	1.07	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4-Methyl-Heptan	VocAir	1.25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-Heptan	VocAir	1.24	0.092	0.114	0.264	0.327	0.031	0.039	0.038	0.048
1,2,3-Trimethyl-Cyclo-Pentan	VocAir	1.63	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-1,3-Dimethyl-Cyclo-Hexan	VocAir	1.52	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-1,4-Dimethyl-Cyclo-Hexan	VocAir	1.47	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,2,5-Trimethyl-Hexan	VocAir	1.13	0.195	0.220	0.346	0.391	0.000	0.000	0.066	0.075
1-Octen	VocAir	3.25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-4-Octen	VocAir	4.81	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-Octan	VocAir	0.90	0.111	0.100	0.382	0.344	0.021	0.019	0.000	0.000
trans-2-Octen	VocAir	6.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
trans-1,3-Dimethyl-Cyclo-Hexan	VocAir	1.52	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-2-Octen	VocAir	4.81	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3,5-Trimethyl-Hexan	VocAir	1.22	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,4-Dimethyl-Heptan	VocAir	1.38	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
cis-1,2-Dimethyl-Cyclo-Hexan	VocAir	1.41	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ethyl-Cyclo-Hexan	VocAir	1.47	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,5-Dimethyl-Heptan	VocAir	1.56	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ethyl-Benzol	VocAir	3.04	0.190	0.578	0.260	0.790	0.037	0.114	0.017	0.052
2,3-Dimethyl-Heptan	VocAir	1.09	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
m,p-Xylol	VocAir	8.45	0.052	0.440	0.048	0.407	0.003	0.028	0.000	0.000
4-Methyl-Octan	VocAir	0.95	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2-Methyl-Octan	VocAir	0.83	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3-Methyl-Octan	VocAir	0.99	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ethenyl-Benzol	VocAir	1.73	0.060	0.104	0.097	0.167	0.018	0.031	0.011	0.019
o-Xylol	VocAir	7.64	0.051	0.390	0.067	0.514	0.006	0.049	0.003	0.023

Fonte: GRANER et al. (2013)

## APÊNDICE A - Reprodução do artigo a ser publicado nos anais do Congresso SAE Brasil 2015

---

### **VOC emission inventory methodology from refueling Otto cycle light duty vehicles in SPMA**

**Marcelo Pereira Bales**

CETESB - São Paulo State Environmental Agency - Brazil  
School of Public Health - University of São Paulo - Brazil

**Silmara Regina da Silva**

CETESB - São Paulo State Environmental Agency – Brazil  
School of Public Health - University of São Paulo - Brazil

**Rodrigo Marcel Honório**

CETESB - São Paulo State Environmental Agency - Brazil  
Pitágoras School of Jundiaí - Brazil

#### **Abstract**

In order to reduce tropospheric ozone level, it is necessary to reduce their precursors, including volatile organic compounds (VOC). Currently, CETESB's mobile sources emissions inventory accounts only VOC emissions occurring in the vehicle operation. To calculate VOC emissions of vehicle powered by gasoline or ethanol during refueling, it is necessary to know the rate of evaporation of these fuels during the process. Knowing these rates, it is possible to calculate the emissions for each fuel and add this value to the previous VOC emissions. The results show that the refueling emission is significant and must be included in the annual inventory of mobile sources

of SPMA, as well as it is necessary to carry out researches about refueling of fuels sold in Brazil.

## **Introduction**

Ground-level ozone is a secondary pollutant, i.e. it is not directly emitted by industrial processes or by motor vehicles. It is the product of a series of chemical reactions under specific meteorological conditions, which occur in the presence of solar radiation and due to this reason, ozone is a photochemical oxidant. [1].

Regarding the ozone effect on health, the most reported instances of human exposure are irritation of the eyes and respiratory tract, increase in symptoms in patients with asthma, increase in hospitalization risk, decreased pulmonary function in children and elderly and increase in preterm birth [2].

The precursors of ozone are nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) and certain hydrocarbons (HC) also known as Volatile Organic Compounds (VOC) [1].

Nitrogen oxides are emitted to atmosphere by combustion processes (vehicles and industries). The Volatile Organic Compounds are emitted by evaporative processes, by the incomplete burning of automotive fuels and industrial processes [3].

The expression VOC is sometimes extended to semi-volatile compounds and comprises compounds of carbon and hydrogen containing other atoms such as oxygen, nitrogen, sulfur, chlorine, etc. It is also common to use the term non-methane hydrocarbon (NMHC), since methane is studied separately [4].

Aldehydes (RCHO) are chemical compounds resulting from partial oxidation of alcohols or atmospheric photochemical reactions involving hydrocarbons. They are also part of the VOC family and are emitted by fuel combustion in motor vehicles, especially in vehicles powered by ethanol. The aldehydes from vehicles are formaldehyde and acetaldehyde. Its main effects in health are irritation of mucous membranes in the eyes, nose and respiratory tract and can cause asthma attacks. They are also carcinogenic compounds [4].

Hydrocarbons (HC) are compounds of carbon and hydrogen in gas state, fine particles or droplets. They can be divided in total hydrocarbons (THC), methane (CH<sub>4</sub>) and non-methane hydrocarbons (NMHC). NMHC comprises the total HC (THC) minus

the amount of methane (CH<sub>4</sub>) [4]. Due to its low photochemical reactivity, methane is not considered a VOC [5].

The non-methane hydrocarbons (NMHC) are emitted by a wide variety of industrial and natural processes. In urban centers, the main emission sources are cars, buses, trucks, burning processes and fuel evaporation [4].

The motor vehicle emissions occur by exhaust system or by evaporative leakages. The evaporative leakages consist of the hydrocarbons that evaporate from the tank and by the following fuel processes: emission caused by sunlight and consequent warming, emission during operation and emission parked vehicle with warm engine. [6] These vapors are formed due to the fuel volatility. These gasoline vapors are VOC. If it is interesting reducing of the volatility to decrease emissions, combustion specialists prefer to maximize it, because in this way, they can get more energy efficiency [1].

The evaporative emissions also occur along the entire chain of fuel delivery: from distributor to the tank truck, from tank truck to the gas station and from gas station to the vehicle. During all fuel transfer process, VOC are emitted to the atmosphere, but they could be captured and processed by control systems in the gas station and the vehicle itself. [1].

The São Paulo Metropolitan Area (SPMA) has approximately 20 million people [7] and presents a high potential of ozone formation, due to large amount of precursors emission, mainly of vehicular origin. Its current fleet is around 7 million vehicles, with about 6 million light vehicles powered by gasoline or ethanol [8]. According to the State Decree 59113 of May 23, 2013, the standard of air quality for ozone is 140 µgm<sup>3</sup> for 8 hours average. In 2013, 13 days with standard exceeded despite this year is among the years with fewer days of overtaking, probably depending on meteorological conditions; this pollutant still requires attention and control their precursors [9].

## **Objectives**

The aim of this article is to develop a methodology to quantify the gasoline and ethanol vapors emitted during vehicle refueling and assess the importance of these vapors in total Volatile Organic Compounds emissions by vehicles in SPMA.

## Methodology

In order to calculate the annual evaporation rate of refueling in a specific area, we used the following equation:

$$T_g = C \times C_e \quad (1)$$

Where:

- $T_g$  = annual VOC rate emission in a specific area (g/year);
- $C$  = amount of consumed gasoline or ethanol per year in that area, of which one wants to obtain the amount of VOC (L/year);
- $C_e$  = fuel evaporative rate (g/L).

Gasoline and ethanol evaporation rates were used according the recommended on the study "Evaporative Emission Reduction from running Vehicle and Refueling" [10]. Gasoline used in this study had 22% ethanol as the ordinance ANP No. 309 of 27.12.2001 [11].

In this study [10], the authors measured evaporations rates using a test chamber SHED (Sealed Housing for Evaporative Determination). The vehicle was inserted inside the SHED and emitted fuel vapor were measured. The measurement was made by flame ionization detector. For ethanol emissions, calibration remains the same, and correction factors are applied in the result, according to the calculating procedures of the ABNT NBR 11481 [12]. Table 1 shows the evaporative rates ( $C_e$ ) of fuel sold in Brazil.

Table 1 - Fuel evaporative rate.

Fuel	Fuel evaporative rate (g/L)
Gasoline C <sup>1</sup>	1,14
Ethanol	0,37

Source: Szwarc [10], adapted by the author.

1. Gasoline C: Gasoline + 22% of volume of anhydrous ethanol

To calculate the refueling emissions we used the total consumption of each fuel in the SPMA in 2013 [9]. Table 2 shows the amount of fuel sold in the SPMA in 2013.

Table 2 – Amount of fuel sold in the SPMA in 2013.

Fuel	Amount sold (billion liters)
Gasoline C <sup>1</sup>	4,8
Ethanol	2,2

Source: CETESB [9], adapted by the author.

1. Gasoline C: Gasoline + 22% of volume of anhydrous ethanol

Vehicles using diesel cycle engines were not considered because the volatility of the fuel is very low and there are no significant studies on vapor emission for diesel cycle engines, as well as studies related to motorcycles.

## Results

Table 3 presents the emissions estimates of non-methane hydrocarbons (NMHC), aldehydes (RCHO) and the sum of two pollutants, identified as "Total VOC", from vehicular origin in the SPMA in 2013 [8].

Table 3 – Estimative of vehicular emissions of NMHC, RCHO and VOC in the SPMA in 2013.

Category	Fuel	NMHC (t) <sup>1</sup>	RCHO (t)	VOC Total (t)
Light Duty Vehicle	Gasoline C <sup>2</sup>	12.029	276	12.305
	Hidrated Ethanol	2.515	104	2.619
	Flex-gasoline C	2.037	35	2.072
	Flex-Hidrated Ethanol	2.113	165	2.278
Light Duty Truck	Gasoline C	1.525	30	1.556
	Hidrated Ethanol	167	7	174
	Flex-gasoline C	298	5	303
	Flex-Hidrated Ethanol	300	28	328
Total		20.983	650	21.634

Source: CETESB [9], adapted by the author.

1. Evaporative emissions included.
2. Gasoline C: Gasoline + 22% of volume of anhydrous ethanol

Table 4 shows the NMHC emissions from refueling, NMHC from vehicles, the sum of emissions and the percentage increase due to refueling emissions.

Table 4 – Estimating vehicular emissions of NMHC in the SPMA in 2013 including refueling.

Category	Fuel	NMHC (t) refueling	NMHC (t)	NMHC (t) total	NMHC increase
Light Duty Vehicle	Gasoline C <sup>1</sup>	2.898	12.029	14.927	24%
	Hidrated Ethanol	46	2.515	2.561	2%
	Flex-gasoline C	1.375	2.037	3.412	68%
	Flex-Hidrated Ethanol	645	2.113	2.758	30%
Light Duty Truck	Gasoline C	625	1.525	2.151	41%
	Hidrated Ethanol	3	167	170	2%
	Flex-gasoline C	256	298	554	86%
	Flex-Hidrated Ethanol	103	300	403	34%
Total		5.952	20.983	26.935	28%

Source: CETESB [9], adapted by the author.

1. Gasoline C: Gasoline + 22% by volume of anhydrous ethanol

As seen in Table 4, refueling increases around 28% emissions of NMHC. This significant increase contributes to the increase in VOC emissions in SPMA.

Table 5 presents the emissions estimative of RCHO and NMHC with the new calculation methodology, which includes emissions of refueling and amount of VOC generated by these values.

Table 5 – Estimating emissions of NMHC, RCHO, and VOC in the SPMA in 2013 including emissions during refueling.

Category	Fuel	RCHO (t)	NMHC total (t)	VOC (t)
Light Duty Vehicle	Gasoline C <sup>1</sup>	276	14.927	15.203
	Hidrated Ethanol	104	2.561	2.665
	Flex-gasoline C	35	3.412	3.447
	Flex-Hidrated Ethanol	165	2.758	2.923
Light Duty Truck	Gasoline C	30	2.151	2.181
	Hidrated Ethanol	7	170	177
	Flex-gasoline C	5	554	559
	Flex-Hidrated Ethanol	28	403	431
Total		650	26.935	27.585

Source: CETESB [9], adapted by the author.

1. Gasoline C: Gasoline + 22% by volume of anhydrous ethanol

As can be seen in Table 6, the significant increase of NMHC contributes to increase VOC emissions around 22%.

Table 6 - Comparison between the estimative of VOC emissions in the SPMA in 2013, not including refueling and including refueling.

Category	Fuel	VOC without refueling	VOC with refueling	VOC increase
Light Duty Vehicle	Gasoline C <sup>1</sup>	12.305	15.203	19%
	Hidrated Ethanol	2.619	2.665	2%
	Flex-gasoline C	2.072	3.447	40%
	Flex-Hidrated Ethanol	2.278	2.923	22%
Light Duty Truck	Gasoline C	1.556	2.181	29%
	Hidrated Ethanol	174	177	2%
	Flex-gasoline C	303	559	46%
	Flex-Hidrated Ethanol	328	431	24%
Total		21.634	27.585	22%

Source: CETESB [9], adapted by the author.

1- Gasoline C: Gasoline + 22% by volume of anhydrous ethanol

## Summary/Conclusions

In the last two decades were observed a continuous vehicle fleet growth and a subsequent increase in the amount of fuel produced, stored, distributed to gas stations and transferred to the tanks of vehicles, which implies in an important increase of VOC emissions.

It is important to quantify the evaporative emission during refueling, since that it corresponds to about 1.14 g of gasoline vapor and 0.37 g of ethanol vapor emitted per liter of fuel supplied.

Considering only Otto cycle light duty vehicle and light duty truck, it can be observed that the increase of emissions of NMHC, including the estimative of refueling emission, is 28%. Thus, the estimative of increase of VOC emissions is 22%, representing a significant increase in emissions of these ozone precursors.

It is recommended some researches to develop emission factors of refueling using Brazilian standard fuels, given the importance of these values for a better SPMA of the actual situation of VOC emissions.

## References

1. Okano, O., Bugalho, N., Santos, C. R., and Sogabe, M. N., "A poluição causada pelas emissões evaporativas de gasolina," *Revista meio ambiente industrial*, 105: 76-88, Sep/Oct 2013.
2. WHO, "Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project: Technical Report," Copenhagen, 2013. [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1), accessed Dec 10, 2014.
3. CETESB, "Estudo do comportamento do ozônio na região metropolitana de São Paulo," São Paulo, 2000, 70p. <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorio>, accessed Dec 10, 2014.
4. MMA, "Poluentes atmosféricos," <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos#Hidrocarbonetos>, accessed Dec 10, 2014.
5. EPA, "Interim VOC measurement protocol for the wood products industry," <http://www.epa.gov/ttn/emc/prelim/otm26.pdf>, accessed Dec 11, 2014.

6. MMA, "1º Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários: Relatório final," Brasília, 2011.
7. SEADE, "Banco de Dados: Projeções populacionais, " <http://produtos.seade.gov.br/produtos/imp/index.php?page=tabela>, accessed Feb 19, 2015.
8. CETESB, "Qualidade do ar no estado de São Paulo 2013," São Paulo, SP, 2014, <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios/relatorio-ar-2013.pdf>, accessed Dec 10, 2014.
9. CETESB, "Relatório de emissões veiculares do estado de São Paulo 2013", São Paulo, SP, 2014, 158p., <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/ar/emissoes/relatorio-emissoes-veiculares-2013.pdf>, accessed Dec 10, 2014.
10. Szwarc, A., Farah, E. L., Branco, G. M., and Branco, F. C., "Redução da emissão evaporativa do veículo em movimento e no reabastecimento de combustível," In: Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, 2014, São Paulo, Annals, AEA, 2014, <http://www.proceedings.blucher.com.br/pdf/engineeringproceedings/simea2014/105.pdf>, accessed Dec 12, 2014.
11. ANP, "Portaria ANP nº 309, de 27 de dezembro de 2001", [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder\\_portarias\\_anp/portarias\\_anp\\_tec/2001/dezembro/panp%20309%20-%202001.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20-%202001.xml), accessed Dec 10, 2014.
12. ABNT, "NBR 11841: Veículos rodoviários automotores leves — Medição de emissão evaporativa", Rio de Janeiro, 2010.

### **Definitions/Abbreviations**

ANP	National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels.
CETESB	São Paulo State Environmental Agency - Brazil
CH <sub>4</sub>	Methane
G	Gram
HC	Hydrocarbons

Km	kilometer
L	liter
m <sup>3</sup>	Cubic meter
MMA	National Environment Secretary
NMHC	Non-methane hydrocarbons
NO	Nitric oxide
NO <sub>2</sub>	Nitric dioxide
NO <sub>x</sub>	Nitric oxides
RCHO	Aldehydes
SHED	Sealed Housing for Evaporative Determination
SPMA	São Paulo Metropolitan Area
THC	Total hydrocarbons
UV-B	Ultraviolet light B
VOC	Volatile organic compounds
WHO	World Health Organization
µg	Microgram