

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Bruno Siciliano Ramos Barros

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS (C₄-C₁₂) NO
ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS *FLEX*

Rio de Janeiro
2020

Bruno Siciliano Ramos Barros

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS (C₄-C₁₂) NO
ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS *FLEX***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, PGQu, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química)

Orientadores: Graciela Arbilla de Klachquin
Cleyton Martins da Silva

Rio de Janeiro

2020

CIP - Catalogação na Publicação

B277 Barros, Bruno Siciliano Ramos
Determinação de hidrocarbonetos (C4-C12) no
escapamento de veículos flex / Bruno Siciliano Ramos
Barros. -- Rio de Janeiro, 2020.
218 f.

Orientadora: Graciela Arbilla de Klachquin.
Coorientador: Cleyton Martins da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2020.

1. Emissões veiculares. 2. Hidrocarbonetos. 3.
Cromatografia gasosa. 4. Potencial formador de
ozônio. 5. Programa de Controle da Poluição do Ar por
Veículos Automotores (PROCONVE). I. Arbilla de
Klachquin, Graciela, orient. II. Silva, Cleyton
Martins da, coorient. III. Título.

Bruno Siciliano Ramos Barros

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS (C₄-C₁₂) NO
ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS FLEX

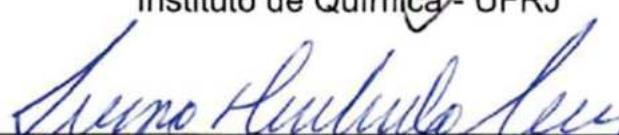
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, PGQu, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química)

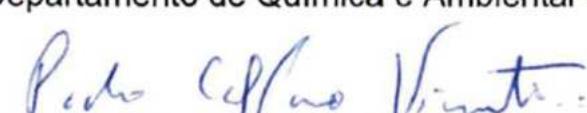
Aprovado em: 19 de fevereiro de 2020

BANCA EXAMINADORA


Profa. Dra. Graciela Arbilla de Klachquin
Instituto de Química - UFRJ


Prof. Dr. Arnaldo da Costa Faro Jr.
Instituto de Química - UFRJ


Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Departamento de Química e Ambiental - UERJ


Dr. Pedro Caffaro Vicentini
CENPES/Petrobras

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio de Janeiro e todos seus funcionários que, direta e indiretamente, contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao Instituto de Química, por manter o mais alto padrão de ensino, mesmo diante de todas as adversidades.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFRJ, por ter fornecido toda a estrutura que tornou este trabalho possível.

Às agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelo fundamental auxílio financeiro.

À equipe da *Agilent Technologies*, principalmente Paulo Simião e Lucas Martins, pela paciência e por todos os ensinamentos sobre cromatografia gasosa.

À equipe da Petrobras, Pedro Vicentini, Luciana Loureiro, José Claudino Almeida, Daniel Libório, Ana Paula Figueiredo, Marcelo Nascimento e Carlos Rocha, por toda a cooperação e pela oportunidade.

Ao Professor Sérgio Machado Corrêa, pelo empréstimo de alguns dos *canisters* utilizados neste trabalho.

A todos os membros (e ex-membros) do Grupo de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição da UFRJ. Este trabalho só foi possível graças a vocês.

Ao Guilherme Dantas, por tudo que compartilhamos dentro e fora do laboratório. Obrigado pelas conversas, dicas e pelo alto astral, mesmo diante de obstáculos.

À Michelle André, pela dedicação e organização dentro do laboratório, que são de outro planeta. Aprendi muito contigo nesses últimos anos.

Aos meus filhos de quatro patas, Billie, Mike (*in memorian*) e Toadette, por trazerem luz e alegria à minha vida.

À banca, Professor Dr. Arnaldo Faro, Professor Dr. Sérgio Machado Corrêa e Dr. Pedro Vicentini, por aceitarem o convite.

Ao Professor e coorientador Cleyton Martins, pelas palavras de incentivo e pelos sábios conselhos que tornaram a execução deste trabalho a melhor possível.

Aos amigos, todos eles, que tornaram tudo mais fácil. Obrigado por compartilharem os momentos de angústia, assim como as vitórias.

À minha namorada, Camilla Machado. Só você consegue extrair tudo que eu tenho de melhor. Obrigado por aguentar meus momentos de insegurança e chatice. Compartilhar a vida contigo traz uma leveza inimaginável ao meu dia a dia. Te amo.

À família da minha namorada, da qual eu já me considero um membro. Obrigado por todo o suporte e amor que vocês têm me dado nesses últimos anos.

À minha família, mãe, pai, irmão, avós, tios e tias, primos e primas, todo mundo. Tudo que vocês me proporcionaram ao longo da vida fez com que eu me tornasse o que sou hoje. Não há palavras que traduzam minha gratidão por cada um de vocês.

E, por último, àquela que foi como um anjo da guarda ao longo de toda essa aventura, Professora Graciela Arbilla. Sou eternamente grato por tudo que você faz pelos seus alunos. Obrigado por se importar tanto conosco, pelo carinho e pelos ensinamentos.

*"It's way out there but I don't care
'Cause this is where – I go"*

(Balzary, Frusciante, Kiedis, Smith)

RESUMO

Com o intuito de controlar as emissões veiculares, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), estabelecendo os primeiros limites de emissão de alguns poluentes atmosféricos para os veículos leves. Dentre estes poluentes, os hidrocarbonetos (HC) têm destaque, principalmente pela sua capacidade de formar ozônio troposférico em reações de foto-oxidação. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de HC nas emissões de escapamento de veículos *flex* no Brasil, que representam mais de 90% dos veículos leves, a partir de métodos já bem estabelecidos, como o TO-15, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*, US EPA). A coleta de HC foi feita mediante ensaios veiculares padronizados com combustíveis de referência (gasolina E22 e etanol hidratado E100), envolvendo três veículos de fases distintas do PROCONVE (L4, L5 e L6) e seguindo o procedimento descrito pela norma ABNT NBR 6601. As amostras foram coletadas nas três fases do ensaio em *canisters* (botijões) de aço inox eletropolido. As análises foram realizadas em um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e com pré-concentração por dessorção térmica, e a quantificação foi executada por meio da utilização de padrões gasosos certificados. Para os ensaios com gasolina E22, os valores médios de emissão ponderada foram 38,69, 19,32 e 5,57 mg km⁻¹ para os veículos PROCONVE L4, L5 e L6, respectivamente. Os valores de potencial formador de ozônio (do inglês *ozone-forming potential*, OFP) foram encontrados na faixa de 8,81 – 141,49 mg km⁻¹, enquanto os valores ponderados de MIR específico se situaram no intervalo de 2,58 – 3,35. Para os ensaios com etanol hidratado E100, foi reportada a presença de HC na faixa C₄-C₁₂, dentre os quais HC aromáticos. Entretanto, a fração correspondente a estes compostos foi insignificante (no máximo 2,6%) e sua contribuição para os valores de MIR específico e de OFP é desprezível, impossibilitando a obtenção de valores representativos. Os dados obtidos na especiação dos HC emitidos podem ser usados em discussões técnicas envolvendo processos de formação de ozônio troposférico.

Palavras-chave: Emissões veiculares, hidrocarbonetos, cromatografia gasosa, PROCONVE, potencial formador de ozônio

ABSTRACT

In order to control vehicle emission, the Environment National Council (CONAMA) created the Air Pollution Control Program for Motor Vehicles (PROCONVE), establishing the first emission limits for some of the main air pollutants for light-duty vehicles. Among these pollutants, hydrocarbons (HC) stand out, mainly for their ability to form tropospheric ozone in photo-oxidation reactions. This work aimed to develop a methodology for the determination of HC in exhaust emissions from flexible-fuel vehicles in Brazil, which represent more than 90% of light-duty vehicles fleet, using well-established methods such as TO-15, developed by the United States Environmental Protection Agency (US EPA). The HC sampling was performed with standardized vehicle tests using reference fuels (gasoline, E22, and hydrated ethanol, E100) and involved three vehicles (PROCONVE L4, L5 and L6). The samples were collected in electropolished stainless steel canisters during the three phases of the procedure according to ABNT NBR 6601. The analysis was carried out using a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry system. Quantification was executed using a standard reference HC mixture. Using gasoline, E22, the average weighted emission values were 38.69, 19.32 and 5.57 mg km⁻¹ for PROCONVE L4, L5 and L6 vehicles, respectively. The values of ozone-forming potential (OFP) were found in the range of 8.81 – 141.49 mg km⁻¹, while the weighted values of specific MIR were in the range of 2.58 – 3.35. For the tests with hydrated ethanol, E100, the presence of HC in the C₄-C₁₂ range was reported, among them aromatic HC. However, the fraction corresponding to these compounds was insignificant (at most 2.6%) and their contribution to the values of specific MIR and OFP is negligible, making it impossible to obtain representative values. The data obtained in the speciation of HC can be used in further technical discussions involving tropospheric ozone formation processes.

Keywords: Vehicle emissions, hydrocarbons, gas chromatography, PROCONVE, ozone-forming potential

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Limites de emissão de poluentes por fase do PROCONVE para veículos leves. Fonte: Adaptação de VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.....	41
Figura 2 - Emissões de poluentes por fase do PROCONVE para veículos pesados. Fonte: Adaptação de VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.	45
Figura 3 - Emissões de poluentes por fase do PROMOT para motocicletas. Fonte: Adaptação de VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.	46
Figura 4 - Evolução da frota nacional por categoria. Fonte: MMA, 2013.	47
Figura 5 - Evolução da frota de veículos pesados por categoria. Fonte: MMA, 2013.	48
Figura 6 - Evolução da frota de automóveis por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.....	49
Figura 7 - Evolução da frota de motocicletas por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.....	49
Figura 8 - Emissões de CO por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.	50
Figura 9 - Emissões de CO por combustível. Fonte: MMA, 2013.	51
Figura 10 - Emissões de NO _x por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.	51
Figura 11 - Emissões de NO _x por combustível. Fonte: MMA, 2013.	52
Figura 12 - Emissões de MP por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.	53
Figura 13 - Emissões de MP por combustível. Fonte: MMA, 2013.	53
Figura 14 - Emissões de aldeídos por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013....	54
Figura 15 - Emissões de aldeídos por combustível. Fonte: MMA, 2013.	55
Figura 16 - Emissões de NMHC por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.....	56
Figura 17 - Emissões de NMHC por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.....	56
Figura 18 - Emissões de CH ₄ por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.	57
Figura 19 - Emissões de CH ₄ por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.	58
Figura 20 - Dinamômetro de chassis. Fonte: AVL, 2019.	62
Figura 21 - Ciclos de direção "modais". a) JP 10-15 Mode; b) NEDC. Fonte: Adaptação de BARLOW et al., 2009.	63
Figura 22 - Ciclos de direção "transientes". a) Artemis Urbano; b) FTP 75. Fonte: Adaptação de BARLOW et al., 2009.	64
Figura 23 - Dinamômetro de bancada. Fonte: CETESB, 2019c.	65

Figura 24 - Contribuição das classes de HC nas emissões do teste com Gasolina Padrão 1. Fonte: Adaptação de MELO et al., 2013.....	73
Figura 25 - Ciclo de direção FTP 75. Fonte: O autor.....	75
Figura 26 - LEV - CENPES/PETROBRAS. Fonte: O autor	76
Figura 27 - Sistema de amostragem AVC-VC. Fonte: Adaptação de ABNT, 2012.	78
Figura 28 - Balões de Tedlar® onde são coletados os gases correspondentes ao ar de diluição e ao escapamento veicular. Fonte: O autor.	78
Figura 29 - Canister de aço inox eletropolido com revestimento interno de Silonite®, utilizado para a coleta das amostras a serem analisadas. Fonte: O autor.	79
Figura 30 - Equipamento da RM Environmental Systems Inc., modelo 960, para limpeza e evacuação dos canisters. Fonte. O autor.....	80
Figura 31 - a) Tubos de Teflon®; b) Bomba elétrica; c) Válvula de três vias. Fonte: O autor.	81
Figura 32 - Equipamento de GC-MS (cromatógrafo a gás Agilent Technologies GC 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies MS 5875C). Fonte: O autor.	82
Figura 33 - a) Markes CIA Advantage (vista frontal); b) Markes CIA Advantage (vista lateral); c) Nafion® dryer. Fonte: O autor.....	83
Figura 34 - a) Markes Unity 2 (vista frontal); b) Markes Unity 2 (vista superior); c) Armadilha fria. Fonte: O autor.....	84
Figura 35 - Cromatogramas típicos de: a) 500 mL de branco com He; b) 30 mL de padrão gasoso; c) 200 mL de ar de diluição; d) 40 mL de gás de escapamento. Nota: A escala de abundância não é a mesma para os cromatogramas.	88
Figura 36 - Comparação dos picos cromatográficos do tolueno no ar de diluição em diferentes fases do ensaio. A fase 1 está representada pela curva preta, a fase 2 pela azul e a fase 3 pela vermelha.	102
Figura 37 - Contribuição média das classes de HC na fase 1, nos três veículos estudados, utilizando E22	109
Figura 38 - Contribuição média das classes de HC na fase 2, nos três veículos estudados, utilizando E22	112
Figura 39 - Contribuição média das classes de HC na fase 3, nos três veículos estudados, utilizando E22	115
Figura 40 - Emissões ponderadas médias para os testes utilizando E22, em mg km ⁻¹ , e comparação com os limites de emissão nas três fases do PROCONVE.....	130

Figura 41 - Comparação dos valores de OFP obtidos neste trabalho com os valores de outros dois trabalhos da literatura, em mg km ⁻¹	138
Figura 42 - Contribuição média das classes de HC no cálculo de OFP.....	140

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos poluentes quanto à sua origem.....	25
Quadro 2 - Poluentes atmosféricos mais frequentes.....	25
Quadro 3 - Classificação dos poluentes quanto à regulamentação.....	27
Quadro 4 - Características das fases "L" do PROCONVE	33
Quadro 5 - Características das futuras fases "L" do PROCONVE	35
Quadro 6 - Características das fases "P" do PROCONVE.....	37
Quadro 7 - Fases do PROMOT	39
Quadro 8 - Limites de emissão para veículos da Fase PROCONVE L7.....	42
Quadro 9 - Limites de emissão para veículos da Fase PROCONVE L8.....	43
Quadro 10 - Condições cromatográficas do método 1002	67
Quadro 11 - Condições cromatográficas do método 1003	68
Quadro 12 - Lista de HC determinados pelo método 1002	69
Quadro 13 - Lista de HC determinados pelo método 1003.	69
Quadro 14 - Veículos utilizados nos ensaios realizados no LEV	77
Quadro 15 - Condições cromatográficas utilizadas neste trabalho para a análise dos HC na faixa C ₄ -C ₁₂	85
Quadro 16 - Top 10 HC em abundância mássica e OFP para o veículo PROCONVE L4.....	139
Quadro 17 - Top 10 HC em abundância mássica e OFP para o veículo PROCONVE L5.....	139
Quadro 18 - Top 10 HC em abundância mássica e OFP para o veículo PROCONVE L6.....	139
Quadro 19 - Valores de MIR ponderado obtidos em outros trabalhos da literatura para HC na faixa C ₂ -C ₁₂	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores de emissão médios para os 10 HC mais abundantes.....	71
Tabela 2 - Fatores de emissão para formaldeído e acetaldeído	72
Tabela 3 - Emissões ponderadas de THC.....	73
Tabela 4 - Hidrocarbonetos estudados e suas respectivas relações massa/carga utilizadas neste trabalho.	86
Tabela 5 - Valores de coeficiente MIR para os HC estudados determinados por Carter.....	94
Tabela 6 - Parâmetros dos ensaios veiculares para o veículo PROCONVE L4. Resultados fornecidos pelo LEV	99
Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios veiculares para o veículo PROCONVE L5. Resultados fornecidos pelo LEV	100
Tabela 8 - Parâmetros dos ensaios veiculares para o veículo PROCONVE L6. Resultados fornecidos pelo LEV	101
Tabela 9 - HC com concentrações > LD nos ensaios veiculares realizados neste trabalho.....	102
Tabela 10 – Concentrações totais de NMHC determinadas nos ensaios com E22. Resultados fornecidos pelo LEV	104
Tabela 11 - Concentrações totais de NMHC determinadas nos ensaios com E100. Resultados fornecidos pelo LEV	105
Tabela 12 - Concentração líquida de NMHC C ₄ -C ₁₂ na fase 1 com E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.	106
Tabela 13 - Concentração líquida de NMHC C ₄ -C ₁₂ na fase 2 com E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.	110
Tabela 14 - Concentração líquida de NMHC C ₄ -C ₁₂ na fase 3 com E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.	113
Tabela 15 - Concentrações líquidas totais de NMHC C ₄ -C ₁₂ em todas as fases utilizando E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.	115
Tabela 16 - Concentração líquida de NMHC C ₄ -C ₁₂ na fase 1 com E100, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.	117
Tabela 17 - Concentração líquida de NMHC C ₄ -C ₁₂ na fase 2 com E100, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.	120

Tabela 18 - Concentração líquida de NMHC C ₄ -C ₁₂ na fase 3 com E100, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.....	122
Tabela 19 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L4 abastecido com E22, em mg km ⁻¹	125
Tabela 20 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L5 abastecido com E22, em mg km ⁻¹	126
Tabela 21 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L6 abastecido com E22, em mg km ⁻¹	128
Tabela 22 - Emissões durante todas as fases dos testes utilizando E22, em mg km ⁻¹	129
Tabela 23 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L4 abastecido com E100, em mg km ⁻¹	132
Tabela 24 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L5 abastecido com E100, em mg km ⁻¹	133
Tabela 25 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L6 abastecido com E100, em mg km ⁻¹	135
Tabela 26 - Potencial formador de ozônio calculado, para cada fase e ponderado, para os ensaios com combustível E22.....	137
Tabela 27 - Valores de MIR específico calculados para os ensaios com E22.....	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a – Coeficiente linear

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AVC – Amostrador de volume constante

AVC-VC – Amostrador de volume constante de venturi crítico

b – Coeficiente angular

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CARB – *California Air Resources Board*

CC – Composto carbonílico

CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – Composto orgânico volátil

E100 – Etanol hidratado com até 4,9% de água

E22 – Gasolina com 22% de etanol anidro

EBIR – *Equal Benefit Incremental Reactivity*

FID – Detector de ionização de chama

FMC – Fumaça

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

FTP – *Federal Test Procedure*

GDI – *Gasoline Direct Injection*

GEE – Gases de efeito estufa

GNV – Gás natural veicular

HC – Hidrocarboneto

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LD – Limite de detecção

LEV – Laboratório de Ensaios Veiculares

LQ – Limite de quantificação

ME – Massa para ensaio

MIR – *Maximum Incremental Reactivity*

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MOIR – *Maximum Ozone Incremental Reactivity*

MP – Material particulado

MP₁₀ – Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm

MP_{2,5} – Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm

NBR – Norma Brasileira

NEDC – *New European Driving Cycle*

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

NMHC – Hidrocarboneto não metano

NMOG – *Non-methane organic gases*

OFP – *Ozone-forming potential*

OMS – Organização Mundial de Saúde

ORVR – *Onboard Refueling Vapor Recovery*

PAN – Nitratos de peroxiacetila

PBT – Peso bruto total

PEMS – *Portable Emissions Measurement System*

PFI – *Ported Fuel Injection*

PGQu – Programa de Pós-Graduação em Química

ppbC – Partes por bilhão de carbono

ppbV – Partes por bilhão em volume

PROCONVE – Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

PROMOT – Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares

PTS – Partículas totais em suspensão

R² – Coeficiente de determinação

SIM – *Selected ion monitoring*

TD-GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e com pré-concentração por dessorção térmica

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

US EPA – *United States Environmental Protection Agency*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Geral.....	22
1.1.2 Específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	24
2.1.1 Conceitos	24
2.1.2 Poluentes atmosféricos	24
2.1.3 Compostos orgânicos voláteis	27
2.1.3.1 <i>Definições</i>	27
2.1.3.2 <i>Principais classes de COV</i>	27
2.1.3.2.1 Compostos carbonílicos	28
2.1.3.2.2 Hidrocarbonetos	28
2.1.3.2.3 Álcoois	29
2.1.3.3 <i>COV e a formação de ozônio</i>	29
2.2 ESCALAS DE REATIVIDADE DOS COV	30
2.3 POLÍTICAS DE CONTROLE DE EMISSÕES VEICULARES.....	31
2.3.1 Proálcool	31
2.3.2 PROCONVE	32
2.3.2.1 <i>Veículos leves</i>	33
2.3.2.2 <i>Veículos pesados</i>	36
2.3.3 PROMOT	38
2.3.4 Redução dos limites de emissão	40
2.3.4.1 <i>PROCONVE</i>	40
2.3.4.1.1 Veículos leves	40
2.3.4.1.2 Veículos pesados	44
2.3.4.2 <i>PROMOT</i>	45
2.4 INVENTÁRIOS DE EMISSÕES VEICULARES	46
2.4.1 Evolução da frota veicular nacional	47
2.4.2 Emissões de poluentes	49
2.4.2.1 <i>Emissões de monóxido de carbono</i>	50
2.4.2.2 <i>Emissões de óxidos de nitrogênio</i>	51

2.4.2.3 Emissões de material particulado	52
2.4.2.4 Emissões de aldeídos	54
2.4.2.5 Emissões de hidrocarbonetos não metano	55
2.4.2.6 Emissões de metano.....	57
2.5 ENSAIOS PARA A MEDIÇÃO DE EMISSÕES VEICULARES.....	58
2.5.1 Medição em túneis	58
2.5.1.1 Método de Pierson	59
2.5.1.2 Método de consumo de combustível	60
2.5.2 Testes em dinamômetros de chassis	61
2.5.3 Testes em dinamômetros de bancada.....	64
2.6 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NMHC EM EMISSÕES VEICULARES	65
2.6.1 Introdução	65
2.6.2 Resumo dos métodos	65
2.6.3 Interferências e limitações	66
2.6.4 Procedimento cromatográfico	66
2.6.4.1 Método 1002	66
2.6.4.2 Método 1003	67
2.6.5 Lista de analitos	68
2.6.5.1 Método 1002	68
2.6.5.2 Método 1003	69
2.7 ANTECENTES DE DETERMINAÇÕES DE NMOG NO BRASIL	71
2.7.1 Antecedentes em túneis.....	71
2.7.2 Antecedentes em dinamômetros de chassis	72
3 METODOLOGIA	75
3.1 ENSAIOS VEICULARES	75
3.1.1 Ciclo de direção.....	75
3.1.2 Veículos e combustíveis	76
3.2 SISTEMA DE AMOSTRAGEM	77
3.2.1 Limpeza e evacuação dos canisters	79
3.2.2 Coleta de HC	81
3.3 ESPECIAÇÃO DOS HC	81
3.3.1 Procedimento cromatográfico	82
3.3.2 Construção das curvas analíticas	87

3.3.3 Limites de detecção e de quantificação	88
3.3.4 Cálculo das emissões	89
3.3.5 Estabilidade das amostras	92
3.4 CÁLCULO DA REATIVIDADE	93
3.4.1 Potencial formador de ozônio	93
3.4.2 MIR específico.....	95
3.5 FONTES DE INCERTEZAS EM ENSAIOS VEICULARES	96
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
4.1 PARÂMETROS DOS ENSAIOS VEICULARES	99
4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS	101
4.2.1 Hidrocarbonetos não metano totais	103
4.2.1.1 <i>Ensaios com gasolina E22</i>	103
4.2.1.2 <i>Ensaios com etanol E100</i>	105
4.2.2 Hidrocarbonetos C ₄ -C ₁₂	106
4.2.2.1 <i>Ensaios com gasolina E22</i>	106
4.2.2.1.1 Fase 1	106
4.2.2.1.2 Fase 2	109
4.2.2.1.3 Fase 3	112
4.2.2.2 <i>Ensaios com etanol E100</i>	116
4.2.2.2.1 Fase 1	116
4.2.2.2.2 Fase 2	119
4.2.2.2.3 Fase 3	121
4.3 EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS C ₄ -C ₁₂	124
4.3.1 Ensaios com gasolina E22.....	124
4.3.2 Ensaios com etanol E100	131
4.4 CÁLCULOS DE REATIVIDADE	136
4.4.1 Potencial formador de ozônio	136
4.4.2 MIR específico.....	140
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	143
6 DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS	145
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146
APÊNDICE	157
ANEXOS	215

1 INTRODUÇÃO

A emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) na atmosfera é uma área importante de interesse científico e tecnológico em todo o mundo, principalmente pela capacidade desses compostos de formarem ozônio troposférico e aerossóis orgânicos secundários. Em geral, em ambientes urbanos, o ozônio é o principal poluente secundário e frequentemente responsável por episódios de poluição (FINLAYSSON-PITTS E PITTS, 2000).

Os COV reagem na atmosfera com radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), ozônio e radicais NO_3 , formando outros radicais. Durante o dia, a principal via de reação é com os radicais $\cdot\text{OH}$. No entanto, para os compostos com dupla ligação, a via de ozonólise também acontece. Por meio dessas reações, são formados radicais alquila ($\cdot\text{R}$) e peroxyalquila ($\cdot\text{RO}_2$) que, na presença de O_2 e NO , levam à transformação de NO em NO_2 . Este último se decompõe fotoquimicamente, formando átomos de oxigênio que, na presença de O_2 , levam à formação de ozônio, principal poluente secundário em ambientes urbanos. O mecanismo completo é muito complexo e envolve centenas de reações químicas (FINLAYSON-PITTS E PITTS, 2000; SEINFELD E PANDIS, 2016).

A formação de ozônio depende da concentração e da composição da mistura de COV. Em geral, os compostos com dupla ligação reagem com radicais hidroxila e com ozônio por adição à dupla ligação, apresentando maior reatividade que os compostos saturados. Outros compostos orgânicos voláteis, como os compostos oxigenados, também contribuem para a formação de ozônio. Além disso, o processo de formação e consumo de ozônio depende das relações de concentração entre os compostos orgânicos e os óxidos de nitrogênio (NO_x).

Dessa forma, para poder mitigar os processos de formação de ozônio e aerossóis orgânicos secundários na atmosfera, é imprescindível conhecer e controlar as emissões de seus precursores, principalmente dos compostos mais reativos.

Em ambientes urbanos, dentre os compostos orgânicos voláteis, os hidrocarbonetos (HC) são os mais abundantes e são emitidos principalmente por veículos do ciclo Otto, tanto pelo escapamento como em processos de evaporação do combustível (emissões evaporativas), não sendo relevante em emissões de veículos do ciclo Diesel. Mesmo com o desenvolvimento contínuo das tecnologias de controle das emissões veiculares, sua participação ainda é preponderante na poluição do ar (LI *et al.*, 2015), de forma que é importante conhecer como as diferentes formulações

de combustíveis automotivos afeta a composição dos HC emitidos na combustão (escapamento veicular) e os que emanam dos veículos por evaporação e como os avanços tecnológicos contribuem para a redução das emissões. No entanto, o conhecimento das espécies de HC emitidos pela frota brasileira é ainda bastante limitado, pelo fato de haver dezenas de compostos presentes nas emissões veiculares e pelos métodos de coleta e determinação serem complexos, onerosos e de difícil implementação.

Para a coleta e análise de HC ambiental, já existe uma metodologia bem estabelecida. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*, US EPA) tem desenvolvido métodos usando *canisters* (botijões de aço inox) e cartuchos adsorvedores para coleta, e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para a identificação e quantificação dos compostos (US-EPA, 1999). Os métodos TO-15 e TO-17, para coleta com *canisters* e cartuchos, respectivamente, e dessorção térmica para transferência das amostras (US EPA, 1999) são os mais aceitos atualmente por sua versatilidade, reproduzibilidade, limite de detecção compatível com as amostras de interesse e critérios de qualidade rigorosos. O método TO-15 foi implementado e validado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição do Instituto de Química da UFRJ, sendo sua aplicação possível para o estudo de diversos problemas ambientais, tanto na área urbana como na área de floresta.

Para a determinação de HC provenientes de emissões veiculares, atualmente são utilizados dois métodos recomendados pelo Conselho de Recursos Atmosféricos da Califórnia (do inglês *California Air Resources Board*, CARB), que são uma variação do método TO-15 com algumas especificidades, como a necessidade de criogenia e o uso de dois equipamentos, um deles com uma coluna apropriada para a separação dos compostos na faixa C₂-C₅ e outro para a análise dos compostos na faixa C₆-C₁₂ (CARB, 2015).

Em 1986, através da Resolução CONAMA nº 18 de 1986, foi criado o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), coordenado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que definiu os primeiros limites para as emissões de poluentes por veículos leves (MMA, 2019b). O principal objetivo do Programa é a redução das emissões veiculares de forma que possam ser mantidos os padrões de qualidade do ar, incentivando o desenvolvimento da tecnologia automotiva (MMA, 2019b). Para que

essas exigências sejam cumpridas, as emissões veiculares devem ser controladas mediante ensaios padronizados com combustíveis de referência. Em 2014 foi implementada a fase L6 do PROCONVE para veículos leves. As próximas fases do Programa, L7 e L8, serão implantadas em 2022 e 2025, respectivamente (IMPRENSA NACIONAL, 2018a). Dentre as principais características da fase L7, a medição dos gases orgânicos não metano (do inglês *Non-methane organic gases*, NMOG) se destaca. A Resolução exige que a emissão desses compostos seja reportada conforme os procedimentos CARB (IMPRENSA NACIONAL, 2018a). Para os cálculos de reatividade, serão considerados valores preliminares relativos aos combustíveis brasileiros (gasolina brasileira de referência e do etanol brasileiro de referência) até ser publicada instrução normativa do IBAMA ou norma técnica brasileira por ele referenciada. No cálculo do potencial formador de ozônio dos veículos movidos a etanol, os valores de NMOG devem ser multiplicados por um coeficiente de ajuste de reatividade fotoquímica (IMPRENSA NACIONAL, 2018a).

É importante ressaltar que a emissão de HC por motocicletas também é relevante. No entanto, pela falta de uma exigência de controle de reatividade dessas emissões, o foco deste trabalho foi totalmente voltado às emissões de escapamento de veículos leves.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Implementação de uma metodologia para a determinação de HC nas emissões de escapamento de origem veicular, de modo a avaliar o efeito da gasolina e do etanol na formação de ozônio troposférico.

1.1.2 Específicos

Implementação e validação de uma metodologia, baseada em procedimentos internacionalmente reconhecidos, para a determinação dos HC presentes nas emissões veiculares de escapamento.

Avaliação da reatividade e do potencial formador de ozônio dos HC presentes nas emissões veiculares, buscando relação com a composição dos combustíveis testados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

2.1.1 Conceitos

A poluição atmosférica se dá pela introdução à atmosfera de substâncias nocivas para a saúde humana e responsáveis por prejuízos ao meio ambiente como um todo (MMA, 2019a). Ainda, segundo o Ministério do Meio Ambiente, este tipo de poluição pode ser definido como:

[...] qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, concentração, tempo ou características que possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e à qualidade de vida da comunidade (MMA, 2019a).

De modo geral, a qualidade do ar é resultado de uma relação complexa entre diversos fatores, como os níveis de emissão, o relevo e as condições meteorológicas do local, que podem influenciar positiva ou negativamente a dispersão dos poluentes (MMA, 2019a).

Estima-se que sete milhões de pessoas morrem anualmente no mundo todo, em decorrência de problemas causados pela má qualidade do ar. Mais de 80% da população que vive em áreas urbanas está exposta a níveis de qualidade do ar que excedem os limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (OMS, 2019).

Dentre as principais atividades antrópicas, os processos industriais e de geração de energia e o uso de veículos automotores têm a maior contribuição na emissão de poluentes ao ar.

2.1.2 Poluentes atmosféricos

O nível de poluição atmosférica é mensurado pela quantidade de poluentes no ar. Uma vez que o número de substâncias encontradas na atmosfera é consideravelmente grande, faz-se necessário dividi-las em classes de poluentes. A

primeira classificação está relacionada à origem do poluente e é dividida em duas categorias, conforme o Quadro 1:

Quadro 1 - Classificação dos poluentes quanto à sua origem.

Poluentes primários	Aqueles emitidos diretamente por uma fonte.
Poluentes secundários	Aqueles formados na atmosfera por meio de reações químicas entre os poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.

Fonte: CETESB, 2019a.

Alguns dos poluentes usados como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente por conta da frequência de ocorrência e do conhecimento dos seus efeitos adversos, são detalhados no Quadro 2:

Quadro 2 - Poluentes atmosféricos mais frequentes.

Partículas totais em suspensão (PTS)	São partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor ou igual a 50 µm.
Material particulado inalável (MP₁₀)	São partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor ou igual a 10 µm. Podem ficar retidas na parte superior do sistema respiratório.
Material particulado respirável (MP_{2,5})	São partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor ou igual a 2,5 µm. Devido ao seu tamanho, conseguem penetrar no sistema respiratório, atingindo os alvéolos pulmonares.
Fumaça (FMC)	Associado ao material particulado oriundo de processos de combustão.
Dióxido de enxofre (SO₂)	É um dos principais formadores da chuva ácida. O dióxido de enxofre pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato.
Monóxido de carbono (CO)	Resultante da queima incompleta de combustíveis. Nas cidades, geralmente é emitido por veículos.
Continua ...	

Continuação	
Ozônio troposférico (O_3)	Diferentemente do ozônio estratosférico, que atua como um filtro de radiação ultravioleta, o ozônio troposférico é um forte oxidante e prejudicial a todas as formas de vida. Este poluente secundário é formado em reações complexas envolvendo os óxidos de nitrogênio e os compostos orgânicos voláteis.
Compostos orgânicos voláteis (COV)	Resultantes principalmente da queima incompleta e evaporação de combustíveis e solventes orgânicos. Além de terem papel importante na formação de ozônio, alguns COV são bastante tóxicos.
Óxidos de nitrogênio (NO_x)	Monóxido e dióxido de nitrogênio (NO e NO_2 , respectivamente). Formados em processos de combustão. Têm participação importante na complexa cadeia de reações que levam à formação de ozônio.
Chumbo (Pb)	Antigamente era presente na gasolina na forma de chumbo tetraetila, um aditivo para octanagem. Hoje em dia, o etanol cumpre este papel.

Fonte: MMA, 2018; CETESB, 2019a.

Entretanto, no Brasil, não foram estabelecidos padrões de qualidade do ar para todos os poluentes citados. Desta forma, uma outra classificação dos poluentes é necessária, que envolve a existência ou não de limites preestabelecidos de concentração para os poluentes atmosféricos, novamente dividindo os poluentes em dois grupos: legislados e não legislados. Em âmbito nacional, o Ministério do Meio Ambiente definiu esses limites na Resolução CONAMA nº 3 de 1990 e atualizou alguns parâmetros na Resolução CONAMA nº 491 de 2018 (MMA, 1990, 2018; SICILIANO *et al.*, 2020). O Quadro 3 agrupa os poluentes já mencionados de acordo com essa divisão.

Quadro 3 - Classificação dos poluentes quanto à regulamentação.

Legislados	PTS, FMC, NO ₂ , CO, O ₃ , MP ₁₀ , MP _{2,5} , SO ₂ e Pb
Não legislados	COV e NO

Fonte: MMA, 1990, 2018. *Nota: MP_{2,5} e Pb passaram a ser regulados em 2018.

2.1.3 Compostos orgânicos voláteis

2.1.3.1 Definições

Os COV são encontrados tanto em ambientes internos como externos, uma vez que são componentes essenciais em processos de produção e combustão. Apesar de serem motivo de preocupação para esses dois tipos de ambientes, a ênfase é diferente em cada caso. Em ambientes internos, a maior preocupação é que a exposição aos COV pode trazer danos à saúde. No caso de ambientes externos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*, US EPA), apesar de reconhecer esses impactos negativos à saúde, opta por definir os COV por conta de seu potencial formador de ozônio sob certas condições (US EPA, 2019a).

Para que um composto seja considerado um COV, ele deve ter uma pressão de vapor que permita sua evaporação em condições atmosféricas normais de temperatura e pressão. Outra definição comumente adotada é a que os COV são quaisquer compostos que contenham carbono em sua estrutura, exceto monóxido e dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos e carbonatos metálicos e carbonato de amônio, e que participem de reações fotoquímicas na atmosfera (US EPA, 2019a).

2.1.3.2 Principais classes de COV

Os COV podem ser classificados de acordo com suas funções orgânicas, como hidrocarbonetos, álcoois e compostos carbonílicos (GERALDINO, 2017).

2.1.3.2.1 Compostos carbonílicos

Esta classe, que inclui aldeídos e cetonas, é extremamente relevante para a química atmosférica por conta da sua reatividade fotoquímica. Grande parte dos compostos carbonílicos (CC) presentes no ar é composta de formaldeído e acetaldeído, e uma parcela menor é devida à presença de acetona, acroleína, propionaldeído e outros (DANTAS, 2018; SICILIANO, 2018; SILVA, 2019).

Em ambientes com pouca influência dos seres humanos, as queimadas naturais, erupções vulcânicas e os processos de respiração e de degradação em plantas têm contribuição significativa na liberação desses compostos na atmosfera (ANDRADE *et al.*, 2002; CUSTODIO *et al.* 2010; ARBILLA E SILVA, 2018).

Por outro lado, diversos estudos já confirmaram que a queima de combustíveis, sejam eles fósseis ou renováveis, está diretamente relacionada ao aumento dos níveis de CC na atmosfera nos últimos anos (CORRÊA E ARBILLA, 2003; 2008).

2.1.3.2.2 Hidrocarbonetos

Outra classe muito importante pertence aos hidrocarbonetos (HC). Os HC presentes na atmosfera são majoritariamente representados por alcanos, cicloalcanos, alcenos e aromáticos, também tendo papel importante na formação de ozônio troposférico (SILVA, 2016).

A importância dessa classe de COV vem do fato de estarem presente na composição de muitos combustíveis, principalmente a gasolina. Deste modo, tanto os processos evaporativos como a queima incompleta desses combustíveis têm contribuição considerável na emissão de HC (CETESB, 2019a).

Ainda, outro fato notável é que muitos dos compostos aromáticos, principalmente os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), têm sido repetidamente mencionados em publicações da OMS como compostos prejudiciais à saúde, podendo ter considerável potencial cancerígeno (caso do benzeno e do etilbenzeno) (OMS, 2000, 2010, 2015; US EPA, 2012).

No monitoramento ambiental e em estudos de emissões veiculares, costuma-se separar o metano (CH_4) dos HC totais, e esta parcela isenta de CH_4 é comumente chamada de hidrocarbonetos não metano (NMHC).

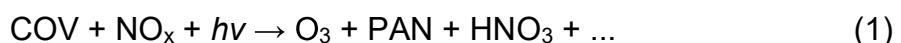
2.1.3.2.3 Álcoois

Com a crescente preocupação envolvendo as mudanças climáticas e as fontes de combustíveis fósseis, houve a promoção do uso de etanol derivado da biomassa como alternativa, acarretando o aumento dos níveis desse álcool na atmosfera (NAIK *et al.*, 2010). Outros álcoois, como o metanol e o t-butil álcool, também têm sido usados em *blends* de combustíveis como aditivos para octanagem (US EPA, 2020).

Álcoois, saturados e insaturados, são emitidos na atmosfera pela vegetação. As emissões biogênicas apresentam papel fundamental na química da troposfera, principalmente em sistemas tropicais, como a Amazônia. Ainda, os álcoois saturados são largamente aplicados como solventes em processos industriais (GROSJEAN, 1997).

2.1.3.3 COV e a formação de ozônio

Como já mencionado, o ozônio troposférico é um poluente secundário formado por reações fotoquímicas envolvendo os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e os COV, na presença de radiação solar. A existência de ozônio pode ser correlacionada com a de outros oxidantes fotoquímicos, como os nitratos de peroxiacetila (PAN) e o ácido nítrico (FINLAYSSON-PITTS E PITTS, 2000). A reação geral pode ser escrita como:



Na troposfera, o ozônio é formado quando o NO_2 é dissociado fotoquimicamente em NO e oxigênio atômico ($\text{O}^{(3}\text{P)}$), conforme a reação 2. Então, o $\text{O}^{(3}\text{P}$ recombina-se com oxigênio molecular, gerando O_3 (Reação 3).



Na ausência de COV, o O_3 reage rapidamente com o NO, regenerando o NO_2 (Reação 4). Entretanto, quando há COV presentes na atmosfera, estes reagem com

radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e outros oxidantes, gerando radicais peroxyalquila ($\cdot\text{RO}_2$) que, então, convertem NO a NO_2 (Reação 5). Finalmente, os radicais alcoxila ($\cdot\text{RO}$) formados nesta última reação podem retirar o NO_2 do sistema, em uma reação de terminação (Reação 6).



Nessas reações, R pode ser considerado um fragmento de hidrocarboneto ou hidrogênio.

É possível notar que os NO_x podem promover tanto a formação de O_3 como o seu consumo. Desta maneira, a formação líquida de ozônio depende da razão COV/ NO_x e da reatividade da mistura de COV, e não da quantidade absoluta destes precursores (DANTAS *et al.*, 2019).

2.2 ESCALAS DE REATIVIDADE DOS COV

Centenas de tipos de COV são emitidos continuamente na atmosfera, onde participam de reações em fase gasosa na presença de NO_x , gerando ozônio troposférico (FINLAYSSON-PITTS E PITTS, 1999). Cada COV tem um efeito particular na formação deste poluente secundário, o que, se for levado em consideração, pode auxiliar no planejamento de estratégias para o controle dos níveis de ozônio na camada mais baixa da atmosfera (CARTER, 2013).

O impacto causado por um COV, em relação à sua capacidade de formar ozônio troposférico, pode ser estimado através da sua reatividade incremental (SILVA *et al.*, 2016b, 2018). Este termo é definido como a mudança nos níveis de ozônio causada por uma pequena adição de COV às emissões, dividida pela quantidade de COV adicionada. A reatividade incremental depende do tipo de ambiente onde o COV é emitido (condições meteorológicas, emissões e concentrações de óxidos de nitrogênio), e isto motivou Carter (1994) a desenvolver diversas escalas de reatividade, com destaque para MIR, MOIR e EBIR, de modo que pudessem refletir as condições de diferentes cenários urbanos (CARTER, 2013).

Essas escalas foram desenvolvidas a partir de ensaios em câmaras de reação envolvendo centenas de COV e vários níveis de NO_x, representando 39 diferentes áreas urbanas típicas, referidas como casos de base (CARTER, 1994, 2000, 2010a; CARTER e HEO, 2012).

A escala de máxima reatividade incremental (do inglês *Maximum Incremental Reactivity*, MIR) é usada em cenários com altas concentrações de NO_x, tornando a formação de ozônio mais sensível às emissões de COV. A escala de máxima reatividade incremental de ozônio (do inglês *Maximum Ozone Incremental Reactivity*, MOIR) representa condições com concentrações mais baixas de NO_x que fornecem os níveis máximos de ozônio. Finalmente, a escala de reatividade incremental de benefício equivalente (do inglês *Equal Benefit Incremental Reactivity*, EBIR) representa condições com concentrações de NO_x ainda mais baixas, onde os controles das emissões de NO_x e COV são igualmente eficientes na redução dos níveis de ozônio troposférico. Já que a escala MIR reproduz um cenário em que os níveis de ozônio são controlados pelas emissões de COV, esta escala acaba sendo bem estabelecida e bastante utilizada por organizações ambientais. Tanto a US EPA como o CARB se baseiam na escala MIR para avaliar o impacto relativo dos COV na formação de ozônio, principalmente aqueles oriundos de emissões veiculares (CARTER, 2013).

2.3 POLÍTICAS DE CONTROLE DE EMISSÕES VEICULARES

Com o aumento da frota veicular nacional e a subsequente degradação da qualidade do ar, principalmente nos maiores centro urbanos do país, surgiu a necessidade de melhoria da qualidade dos combustíveis e da tecnologia dos veículos, de modo que as emissões veiculares fossem reduzidas, atingindo, então, os padrões de qualidade do ar compatíveis com a manutenção da saúde pública (MMA, 2019b).

2.3.1 Proálcool

Em 1975, por meio do Decreto nº 76593, foi criado pelo governo brasileiro o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Tal medida, motivada pelo aumento do preço internacional do petróleo, trouxe desenvolvimento econômico e social para o Brasil. Embora este programa tenha se encerrado nos anos 80, seu nome ainda é

citado para apresentar as atividades relacionadas à produção e ao uso de etanol como combustível (CORTEZ, 2016).

Apesar do Proálcool não ter sido criado com o intuito de reduzir as emissões veiculares e seus impactos, isto foi atingido indiretamente, até certo ponto. Primeiramente, o uso do etanol como aditivo à gasolina eliminou a necessidade de se usar chumbo tetraetila com a finalidade de aumento da octanagem. Em segundo lugar, houve uma drástica redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE). O etanol brasileiro é um combustível de fontes renováveis, oriundo da cana-de-açúcar. Por este motivo, é dito frequentemente que o saldo de sua emissão de CO₂ é “zero”, já que, teoricamente, todo o CO₂ emitido na sua queima é recapturado durante o crescimento da cana (CORTEZ, 2016). Finalmente, diferente da gasolina, a combustão do etanol não forma hidrocarbonetos aromáticos, como os BTEX, produzindo, majoritariamente, hidrocarbonetos com dois átomos de carbono e aldeídos, como o formaldeído e o acetaldeído (SAXENA E WILLIAMS, 2007).

Entretanto, não há apenas vantagens com o uso do etanol como combustível alternativo à gasolina. Desde a criação do Proálcool, a concentração de aldeídos na atmosfera, sobretudo formaldeído e acetaldeído, subiu vertiginosamente (CORRÊA E ARBILLA, 2003; 2008). Outro problema está relacionado às grandes quantidades de HC leves que são emitidos, com destaque para o etileno. Este HC apresenta uma reatividade considerável que, somada à sua abundância mássica, pode acarretar uma maior formação de ozônio do que a mistura emitida pela combustão da gasolina (CARTER, 2010a).

2.3.2 PROCONVE

O crescimento do número de veículos nas ruas e a conhecida precarização de sua manutenção mostrou que era essencial reduzir a emissão de poluentes por veículos. Desta forma, a Resolução CONAMA nº 18 de 1986 criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), coordenado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que definiu os primeiros limites para as emissões de poluentes por veículos leves (MMA, 2019b).

O Programa, que tem como alvo a manutenção dos padrões de qualidade do ar, obrigou as montadoras e fabricantes de peças ou combustíveis a desenvolver

produtos mais eficientes, de modo que atingissem os limites estabelecidos (MMA, 2019b). Para que essas exigências sejam cumpridas, as emissões devem ser aferidas mediante ensaios padronizados com combustíveis de referência (IMPRENSA NACIONAL, 2018b). Outro aspecto relevante é que o Programa aplica cronogramas diferenciados de acordo com o peso bruto total (PBT) dos veículos, dividindo em veículos leves e pesados (MMA, 2019b).

2.3.2.1 Veículos leves

As modificações impostas pelo PROCONVE são aplicadas gradativamente, ou seja, são separadas em fases. Para os veículos leves (PBT até 3856 kg) elas são designadas Fases "L", sendo as características e estratégias de implantação ao longo do tempo descritas abaixo, no Quadro 4:

Quadro 4 - Características das fases "L" do PROCONVE.

Fase	Implantação	Resolução CONAMA	Poluentes controlados	Característica / Inovação
L1	1988	nº 18/1988	NO _x , CO e HC	Eliminação dos modelos mais poluentes e aprimoramento dos modelos em processo de produção. Houve uma atenção maior para as emissões evaporativas. Dentre as inovações tecnológicas, as principais foram: reciclagem dos gases emitidos no escapamento para controlar as emissões de NO _x ; injeção secundária do ar no coletor de exaustão para o controle de HC e CO; implantação do amortecedor da borboleta do carburador para controle de HC e melhora do avanço da ignição.
L2	1992	nº 18/1988	NO _x , CO, HC e aldeídos	Adequação de catalisadores e de sistemas de injeção eletrônica para uso com mistura de etanol, em proporção única no mundo. Dentre as inovações, destacam-se: controle de ruído; introdução dos conversores catalíticos e carburadores assistidos eletronicamente.
Continua...				

Continuação				
Fase	Implantação	Resolução CONAMA	Poluentes controlados	Característica / Inovação
L3	1997	nº 18/1988	NO _x , CO, HC e aldeídos	Houve reduções consideráveis em relação a todos os limites anteriores. Os fabricantes e os importadores adotaram tecnologias mais avançadas para a formação de mistura e controle eletrônico do motor como, por exemplo, o sensor de oxigênio chamado de “sonda lambda”.
L4	2005	nº 315/2002	NO _x e HC	Teve como prioridade a redução da emissão de precursores de ozônio (HC e NO _x). Para que isso fosse alcançado, algumas modificações nos motores foram implementadas: otimização da geometria da câmara de combustão e dos bicos de injeção; aumento da pressão da bomba injetora e a injeção eletrônica.
L5	2009	nº 315/2002	NO _x , HC e aldeídos	O alvo desta fase foi o mesmo da fase anterior: reduzir as emissões de HC e NO _x . Deste modo, as inovações tecnológicas seriam relativas aos mesmos componentes citados anteriormente.
L6	2014	nº 415/2009	NO _x e CO	A implantação da fase L6 trouxe reduções nos limites para os NO _x e o CO, porém os limites para HC e aldeídos foram mantidos em relação à fase L5.

Fonte: MMA, 2019b; VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.

As próximas fases do Programa, L7 e L8, já têm ano de implantação previsto: 2022 e 2025, respectivamente (Quadro 5). Nesta última fase, as emissões devidas ao uso de etanol terão atenção redobrada, principalmente por conta do potencial formador de ozônio que estas emissões apresentam (CARTER, 2010a; IMPRENSA NACIONAL, 2018a).

Quadro 5 - Características das futuras fases "L" do PROCONVE.

Fase	Implantação	Resolução CONAMA	Poluentes controlados	Característica / Inovação
L7	2022	nº 492/2018	NMOG + NO _x , MP, CO e aldeídos	A emissão de HC passa a ser reportada como gases orgânicos não metano (do inglês <i>non-methane organic gases</i> , NMOG). Assim, as emissões de HC, aldeídos e etanol serão contabilizadas mais corretamente, corrigidas pela sensibilidade do equipamento de medição para cada composto. A permissão de descontar completamente a emissão de etanol em veículos <i>flex</i> abastecidos com este combustível será extinta. Será adotado um novo limite de emissão, que considera a soma dos NMOG e dos NO _x . Não é esperada uma redução significativa nas emissões pelo escapamento, mas sim um progresso no controle de emissões evaporativas. O fabricante deverá declarar o valor de emissão de amônia (NH ₃) por veículos equipados com Sistema de Redução por Catálise Seletiva (SCR). Serão exigidas medições de emissões em tráfego real.
L8	2025	nº 492/2018	NMOG + NO _x , MP, CO, aldeídos e NH ₃	Será adotado um limite de emissão para NH ₃ . Esta fase prevê que o atendimento aos limites criados para NMOG + NO _x seja feito de forma corporativa, como é adotado nos Estados Unidos. O cumprimento dos limites de emissão corporativa será verificado pelo cálculo da média anual de todos os veículos de uma corporação, o que trará maior liberdade para os fabricantes gerenciarem suas produções. Por exemplo, a venda de um veículo que atenda apenas a fase anterior pode ser mantida caso o fabricante aumente o número de vendas de um veículo menos poluente, compensando a emissão do veículo mais atrasado tecnologicamente.

Fonte: IMPRENSA NACIONAL, 2018a; CETESB, 2018a.

Dentre as principais características da fase L7, a medição de NMOG se destaca. A Resolução exige que a emissão desses compostos seja reportada conforme os procedimentos do Conselho de Recursos Atmosféricos da Califórnia (do inglês *California Air Resources Board*, CARB). Para os cálculos de reatividade, serão considerados valores relativos às composições dos combustíveis brasileiros (gasolina brasileira de referência e do etanol brasileiro de referência), até ser publicada instrução normativa do IBAMA ou norma técnica brasileira por ele referenciada. No cálculo do potencial formador de ozônio dos veículos movidos a etanol, os valores de NMOG devem ser multiplicados por um coeficiente de ajuste de reatividade fotoquímicas (IMPRENSA NACIONAL, 2018a). Outra inovação importante é a implementação de medições de emissões em tráfego real, que serão feitas por meio de um Sistema Portátil de Medição de Emissões (do inglês *Portable Emissions Measurement System*, PEMS), instalado a bordo do veículo enquanto este percorre trajetos em condições reais. Finalmente, o terceiro ponto a ser levado em consideração é a redução das emissões evaporativas. Isto será alcançado mediante a utilização da Recuperação de Vapor de Reabastecimento a Bordo (do inglês *Onboard Refueling Vapor Recovery*, ORVR). No momento do abastecimento, o vapor deslocado com a introdução do combustível no tanque é adsorvido por um compartimento de carvão ativado, apresentando até 98% de eficiência (CETESB, 2018a).

Por outro lado, a fase L8 chama atenção ao introduzir os limites corporativos para NMOG + NO_x. A partir desta nova metodologia, espera-se que os fabricantes sejam induzidos a adotar tecnologias mais limpas, como os veículos elétricos e os híbridos. Existirá, ainda, um sistema de crédito de emissões. Caso uma corporação não atenda as exigências e acabe ultrapassando os limites em um determinado ano, poderá obter créditos de outra corporação que cumpriu as mesmas exigências (CETESB, 2018a).

2.2.2.2 Veículos pesados

De modo equivalente aos veículos leves, o PROCONVE também visa o controle das emissões oriundas de veículos pesados (PBT acima de 3856 kg), como os transportes de carga e de passageiros. Para estes veículos, que são movidos a

diesel, existem cronogramas específicos, denominados fases “P”. O Quadro 6 resume as mudanças implantadas ao longo dessas fases.

Quadro 6 - Características das fases "P" do PROCONVE.

Fase	Implantação	Resolução CONAMA	Poluentes controlados	Característica / Inovação
P1 e P2	1990	nº 18/1986 (P1) nº 8/1993 (P2)	NO _x , CO, HC e MP*	Produção de motores que emitiam menos. Entretanto, não havia exigência legal de limites para emissão gasosa e de material particulado.
P3	1994	nº 8/1993	NO _x , CO, HC e MP	Desenvolvimento de motores com consumo menor de combustível e ganho de potência. A adoção de <i>intercooler</i> e de motores turbo proporcionou uma redução nas emissões de NO _x . Ainda houve, nesta fase, diminuição drástica nas emissões de HC e CO.
P4	1998	nº 8/1993	NO _x , CO, HC e MP	Redução ainda mais acentuada dos limites criados pela fase P3.
P5	2003	nº 315/2002	NO _x , CO, HC e MP	Redução das emissões de material particulado (MP), HC e NO _x .
P6	2009	nº 315/2002	NO _x , CO, HC e MP	Novamente, redução dos poluentes mencionados para a fase P5. Tal como a fase L5, esta fase não foi implantada.
P7	2012	nº 403/2008	NO _x	Adoção das tecnologias estipuladas pela fase não implantada P6. Ainda, houve a introdução de novos sistemas catalíticos e a redução do teor de enxofre no diesel.

Nota: *Apenas na fase P2. Fonte: MMA, 2019b; VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.

Assim como para os veículos leves, também há ano previsto de implantação da próxima fase do PROCONVE para os veículos pesados, P8, que irá impor novos

limites para NO_x, MP e NH₃. A exigência de homologação irá decorrer a partir de 2022 para novos modelos de veículos e a partir de 2023 para todos os veículos (IMPRENSA NACIONAL, 2018c). Haverá a alteração dos ciclos de ensaio dinamométrico exigidos na comprovação do atendimento aos novos limites. Esses ciclos, que são o *World Harmonized Transient Cycle* (WHTC) e *World Harmonized Stationary Cycle* (WHSC), são mais representativos de uma condução real em vias urbanas (CETESB, 2018b).

2.3.3 PROMOT

Com a finalidade de complementar o PROCONVE, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT) surgiu por meio da Resolução CONAMA nº 297 de 2002. O crescimento rápido da utilização de ciclomotores, motocicletas e similares, principalmente em regiões urbanas, e especialmente para a prestação de serviços de entrega, tornou necessária a criação de um programa específico para esta categoria de veículos (MMA, 2019c). De maneira equivalente ao PROCONVE, o PROMOT também é dividido em fases, neste caso fases “M”. O Quadro 7 mostra as características de cada fase do Programa.

Quadro 7 - Fases do PROMOT.

Fase	Implantação	Resolução CONAMA	Poluentes controlados	Característica / Inovação
M1	2003	nº 297/2002	NO _x , CO e HC	Estabeleceu os limites máximos iniciais de emissão de gases de escapamento para ciclomotores novos (veículos de duas rodas e similares), com motor de combustão interna de, no máximo cinquenta cilindradas.
M2	2005	nº 297/2002 (cyclomotores) nº 342/2003 (motocicletas e similares)	CO e HC	Reduziu significativamente os limites estabelecidos na fase M1: CO = redução de 83%; HC + NO _x = redução de 60%.
M3	2009	nº 342/2003	NO _x , CO e HC	Envolveu todos os veículos ciclomotores, motociclos e similares, tanto os novos como os em produção. Também houve diminuição drástica das emissões dos poluentes, atingindo, em alguns casos, mais de 50% em relação à fase M2.
M4	2014	nº 456/2013	NO _x	Estabeleceu ensaios mais rigorosos e realistas e introduziu limites de emissões evaporativas.

Fonte: MMA, 2019c; VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.

De modo análogo ao PROCONVE, a próxima fase do PROMOT (M5) já tem ano de implantação definido: 2023 para novos modelos e 2025 para todos os modelos (IMPRENSA NACIONAL, 2019). Dentre as principais medidas adotadas, está a medição de MP e NMHC, que deverá seguir os procedimentos previstos no Regulamento UE nº 168/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de janeiro de 2013, até que seja publicada instrução normativa Ibama ou normas técnicas nacionais por ele referenciadas (IMPRENSA NACIONAL, 2019).

2.3.4 Redução dos limites de emissão

Com o aumento do número de veículos circulando pelas cidades, houve a necessidade de impor limites cada vez mais rigorosos nas novas fases dos Programas. Nos itens 2.2.4.1 e 2.2.4.2, é feita uma análise da estimativa de diminuição das emissões dos poluentes mais relevantes.

2.3.4.1 PROCONVE

2.3.4.1.1 Veículos leves

A primeira fase do PROCONVE para veículos leves foi marcada pelo desenvolvimento de projetos que visavam o controle das emissões de CO, HC e NO_x. Na fase L2, que se caracterizou pela introdução dos catalisadores e dos sistemas de injeção eletrônica, houve reduções de 50% para os limites de emissão de CO, 43% para os de HC e 30% para os de NO_x. Como não foi definido um limite de aldeídos na fase L1, não foi possível estimar a variação das emissões. As reduções apresentadas nos limites da fase L3, principalmente pela generalização do uso dos catalisadores automotivos, foram ainda mais acentuadas: 83% para as emissões de CO, 75% para as emissões de HC, 55% para as emissões de NO_x e 80% para as emissões de aldeídos. A fase seguinte (L4) priorizou a redução das emissões de precursores de ozônio, HC e NO_x, estipulando uma diminuição de 47% e 58%, respectivamente, nos limites de emissão desses poluentes. O foco foi mantido para os mesmos poluentes na fase L5, e as reduções planejadas foram de 69%, 52% e 33%, para as emissões de HC, NO_x e aldeídos, respectivamente. Finalmente, a introdução da sexta fase do PROCONVE trouxe uma queda de 35% no limite de CO e 33% no limite de NO_x, mantendo os limites de HC e de aldeídos inalterados (VENTURA; SOARES; LOPES, 2019). A Figura 1 dispõe sobre essas variações ao longo das fases.

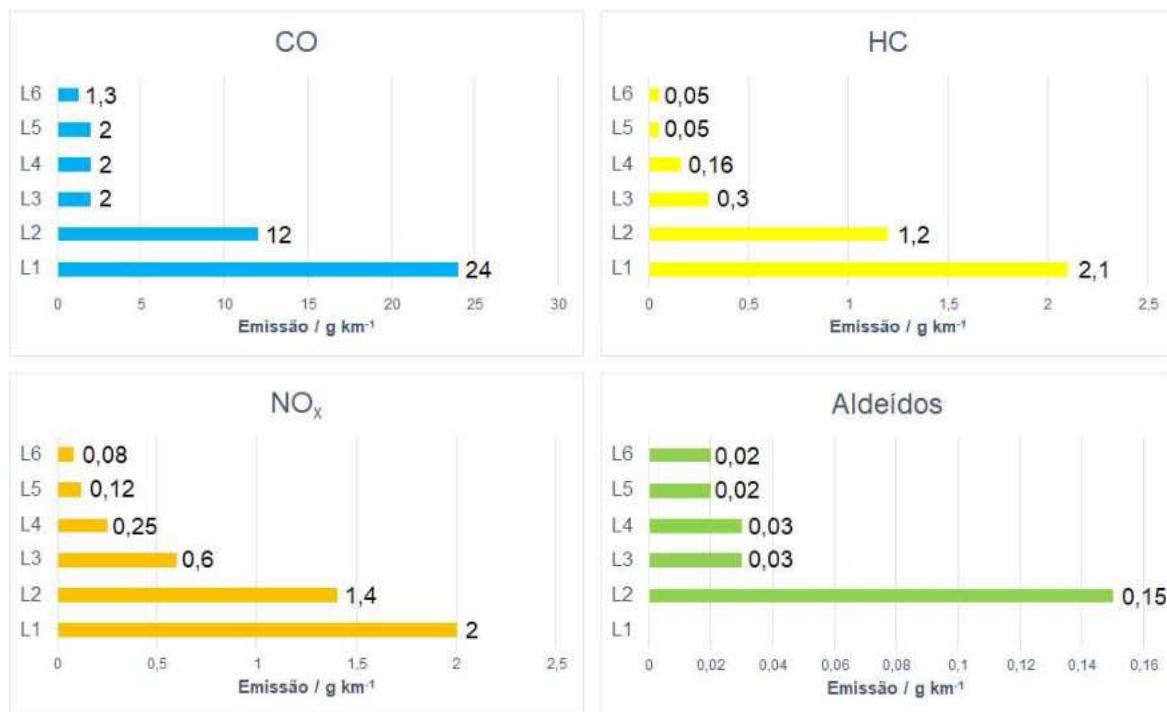


Figura 1 – Limites de emissão de poluentes por fase do PROCONVE para veículos leves. Fonte: Adaptação de VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.

Os Quadros 8 e 9 apresentam os novos limites adotados nas fases L7 e L8. A fase L7 estabelece novo limite para emissão por evaporação de combustível, assim como para a emissão durante o reabastecimento do tanque do veículo. Também serão medidas as emissões de amônia, mas o limite de 10 ppm só será exigido na fase L8.

Quadro 8 - Limites de emissão para veículos da Fase PROCONVE L7.

Categoria	NMOG + NOx / mg km ⁻¹	MP ⁽¹⁾ / mg km ⁻¹	CO / mg km ⁻¹	Aldeídos ⁽³⁾ / mg km ⁻¹	NH ₃ ⁽²⁾ / ppm	Evaporativa ⁽⁵⁾ / g teste ⁻¹	Emissão de abastecimento ⁽⁵⁾ / mg L abastecido ⁻¹
Leve passageiro	80	6		15		0,5	50
Leve comercial	140	6	1000		Declarar	-	-
	320	20		-		-	-

Nota: (1) Aplicável a veículos equipados com motor de ignição por centelha e injeção direta de combustível ou motores do ciclo Diesel. (2) Aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel que com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido. (3) Aplicável somente a veículos equipados com motores com ignição por centelha. (4) Aplicável somente a veículos equipados com motores do ciclo Diesel. (5) Não aplicável nos ensaios em que os veículos utilizarem GNV ou óleo diesel. Fonte: IMPRENSA NACIONAL, 2018a; CETESB, 2018a.

Quadro 9 - Limites de emissão para veículos da Fase PROCONVE L8.

Nível	NMOG + NOx / mg km ⁻¹	MP ⁽¹⁾ / mg km ⁻¹	CO / mg km ⁻¹	Aldeídos ⁽³⁾ / mg km ⁻¹	NH ₃ ⁽²⁾ / ppm	Evaporativa ⁽⁵⁾ / g teste ⁻¹	Emissão de abastecimento ⁽⁵⁾ / mg L abastecido ⁻¹
Veículos leves comerciais com ignição por centelha, acima de 1700 kg de ME ⁽⁴⁾							
320	320	20	1000	-			
280	280	20	1000	-			
250	250	20	1000	-			
220	220	10	1000	-			
200	200	10	1000	-			
170	170	9	1000	-			
140	140	6	1000	15			
110	110	6	1000	15	10	0,5	50
80	80	6	1000	15			
70	70	4	600	10			
60	60	4	600	10			
50	50	4	600	10			
40	40	4	500	10			
30	30	3	500	8			
20	20	2	400	8			
0	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula

Nota: (1) Aplicável a veículos equipados com motor de ignição por centelha e injeção direta de combustível ou motores do ciclo Diesel. (2) Aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel que com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido. (3) Aplicável somente a veículos equipados com motores do ciclo Otto. (4) ME - Massa para ensaio. Fonte: IMPRENSA NACIONAL, 2018a; CETESB, 2018a.

2.3.4.1.2 Veículos pesados

Ao observar os limites de emissão na fase P2, nota-se uma queda de 20% em relação à fase P1, tanto para o CO como para os NO_x, e de 30% para os HC. A falta de limites para MP na fase P1 impossibilita a estimativa da variação. A introdução de motores com consumo mais baixo na terceira fase possibilitou a diminuição desses limites em 56, 50, 30 e 33% para CO, HC, NO_x e MP, respectivamente. A fase P4 reduziu ainda mais todos os limites, principalmente para MP. As reduções para esta fase foram: 18% para CO, 11% para HC, 22% para NO_x e 63% para MP. Novamente, para a fase P5, os limites foram reduzidos, atingindo os 48% para CO, 40% para HC, 29% para NO_x e 33% para MP. Como já foi dito anteriormente, devido a atrasos na especificação do diesel, a fase P6 não foi implantada, mas as reduções previstas foram: 29% para CO, 30% para HC e para NO_x e 80% para MP, além de reduzir o teor de enxofre no combustível para 50 ppm. Quando a fase P7 entrou em vigor, todos os limites foram mantidos em relação à fase P6, exceto os referentes aos NO_x, que foi reduzido ainda mais (43%) (VENTURA, SOARES; LOPES, 2019). A evolução dos limites entre as fases pode ser verificada na Figura 2.



Figura 2 - Emissões de poluentes por fase do PROCONVE para veículos pesados. Fonte: Adaptação de VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.

2.3.4.2 PROMOT

De acordo com a Figura 3, a segunda fase do PROMOT reduziu os limites em relação à primeira em 58% para CO e 60% para HC, sem alterar os limites para NO_x. A fase seguinte (M3) apresentou novas reduções: 64% para CO e 33% para HC e para NO_x. Finalmente, a fase M4 se preocupou apenas em diminuir o limite para as emissões de NO_x (25%), mantendo os níveis para CO e HC (VENTURA, 2019).



Figura 3 - Emissões de poluentes por fase do PROMOT para motocicletas. Fonte: Adaptação de VENTURA; SOARES; LOPES, 2019.

2.4 INVENTÁRIOS DE EMISSÕES VEICULARES

Como uma forma de acompanhar os resultados das fases do PROCONVE e do PROMOT, foi lançado em 2011 o 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, que estimou as emissões nacionais de poluentes atmosféricos e de GEE por veículos de transporte de carga e de passageiros. Em 2013, um novo inventário foi apresentado, dando continuidade ao trabalho iniciado em 2011, com mais dados oficiais e atualizados. Os inventários servem como uma ferramenta de gestão ambiental, já que mostram informações de emissão em uma dada área geográfica, podendo orientar eventuais medidas de intervenção (MMA, 2013).

Existem inventários específicos para os Estados de SP (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB) e do RJ (INEA). O primeiro apresenta atualizações frequentes, sendo o último relatório publicado em 2019 com resultados até o 2018. Já o inventário do INEA está relativamente desatualizado, como o Inventário Nacional, e a última publicação foi feita tendo 2013 como ano-base (INEA, 2016; CETESB,

2019b). Desta forma, mesmo não mostrando os dados mais recentes, o Inventário Nacional foi usado neste trabalho por ser mais representativo.

2.4.1 Evolução da frota veicular nacional

As Figuras 4 – 7 apresentam a distribuição dos veículos na frota nacional de duas formas distintas: em relação ao tipo de veículo e ao tipo de combustível. Os dados apresentados foram obtidos do Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários para o período de 1980 a 2012 (MMA, 2013).

Conforme indicado na Figura 4, é possível notar um crescimento desde 1980 até 2012, atingindo uma quantidade próxima a 49 milhões de veículos, dentre os quais, 57% representam os automóveis, 28% as motocicletas, 11% os veículos comerciais leves, 3% os caminhões e 1% os ônibus. Porém, dados mais recentes do IBGE apontam um aumento significativo na frota (IBGE, 2020). Um relatório, publicado em maio de 2019, pelo Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores (SindiPeças) apresentou dados para 2018 e projeções para os anos de 2019 e 2020. Em 2018, a frota circulante contava com aproximadamente 58 milhões de veículos (44,8 milhões de automóveis, comerciais leves, caminhões e ônibus e 13,1 milhões de motocicletas). Estima-se que o número de automóveis, comerciais leves, ônibus e caminhões subirá aproximadamente 6% em 2020 em relação a 2018, atingindo 47,1 milhões de unidades (AUTOMOTIVE BUSINESS, 2018; SINDIPEÇAS, 2019).

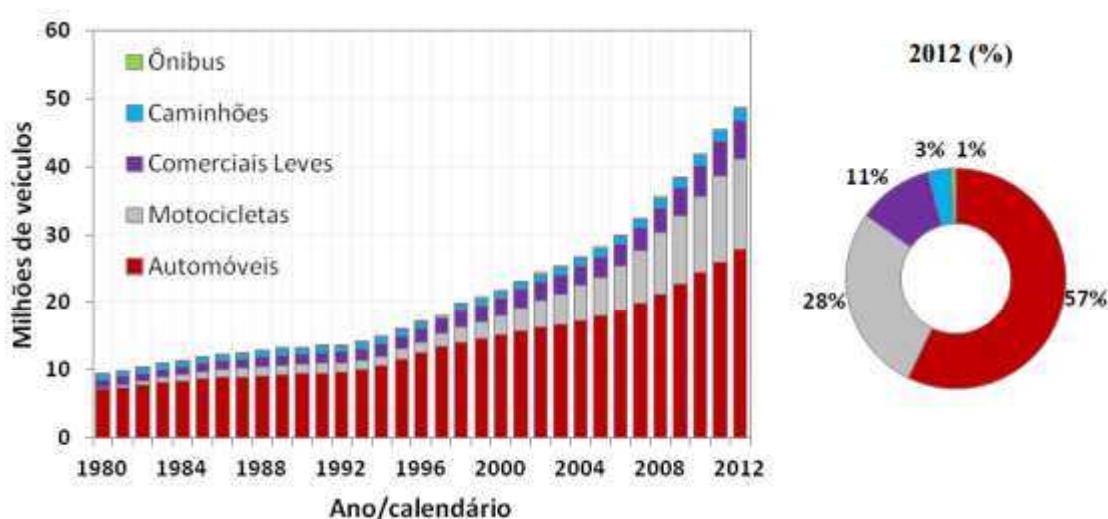


Figura 4 - Evolução da frota nacional por categoria. Fonte: MMA, 2013.

A Figura 5 destaca a evolução do número de veículos pesados, durante o mesmo período. Pode-se notar uma variação pequena para todas as categorias ao longo dos anos e o surgimento dos caminhões pesados no final dos anos 80, tendo esta categoria apresentado crescimento constante desde então. O número de veículos pesados quase atingiu a marca de 2 milhões em 2012.

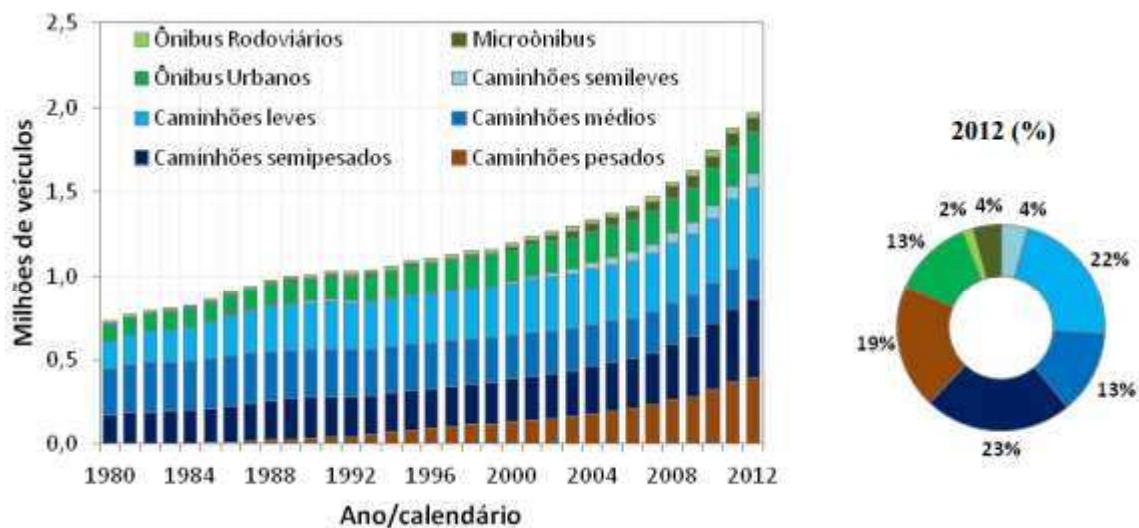


Figura 5 - Evolução da frota de veículos pesados por categoria. Fonte: MMA, 2013.

Para os automóveis, é possível observar a distribuição dos tipos de combustíveis usados na Figura 6. A tendência mais interessante vem do crescimento rápido dos veículos com motor *flex*, desde sua implementação no início dos anos 2000, chegando a 57% da frota de automóveis em 2012. Em 2018, os veículos *flex* já representavam 67,1% da frota nacional, enquanto os veículos a gasolina, 22,2%. A participação dos veículos a diesel se manteve estável, na faixa de 10%. Os veículos híbridos e elétricos não aparecem no gráfico por sua baixa representatividade no total, mas já somam 11.038 unidades (0,025% da frota nacional) (SINDIPEÇAS, 2019). Não foi abordada no Inventário a participação do gás natural veicular (GNV).

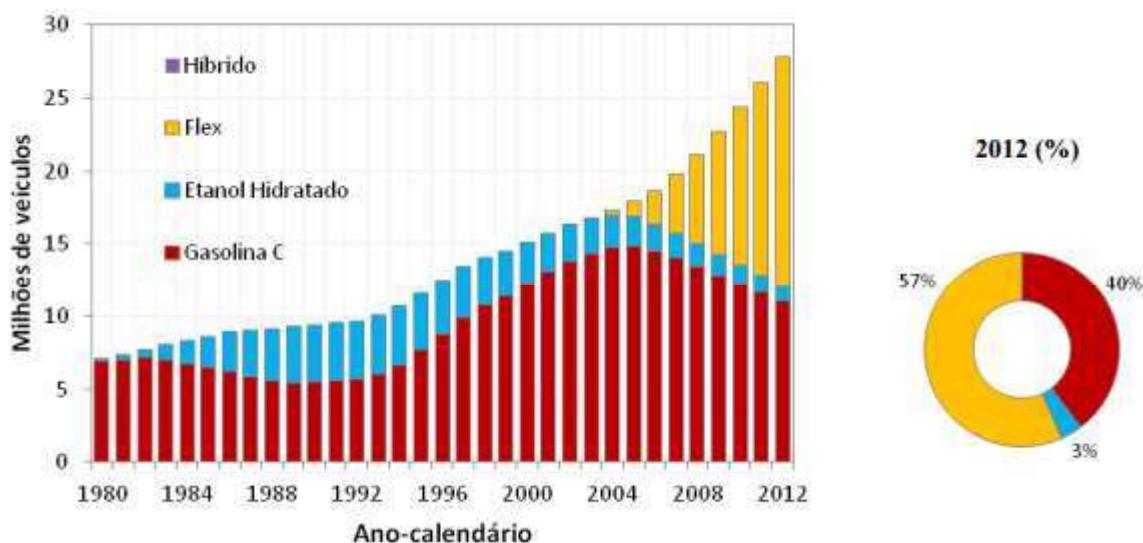


Figura 6 - Evolução da frota de automóveis por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.

Em relação às motocicletas, a Figura 7 mostra um aumento muito rápido na quantidade de veículos desta categoria a partir da década de 90.

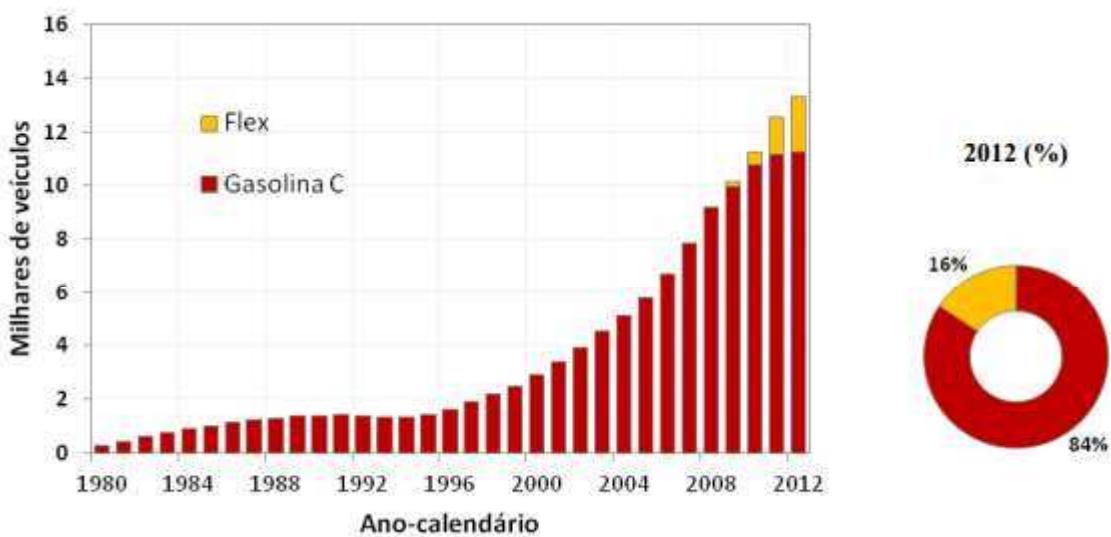


Figura 7 - Evolução da frota de motocicletas por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.4.2 Emissões de poluentes

No contexto do PROCONVE, têm sido realizados ensaios para fins de pesquisa e homologação de veículos desde 1989. A partir disso, foram obtidos fatores de emissão típicos para veículos com fabricação entre 1980 e 2012 (MMA, 2013).

2.4.2.1 Emissões de monóxido de carbono

Na Figura 8 são mostradas as emissões de CO para os diferentes tipos de veículos, no período 1980 a 2012.

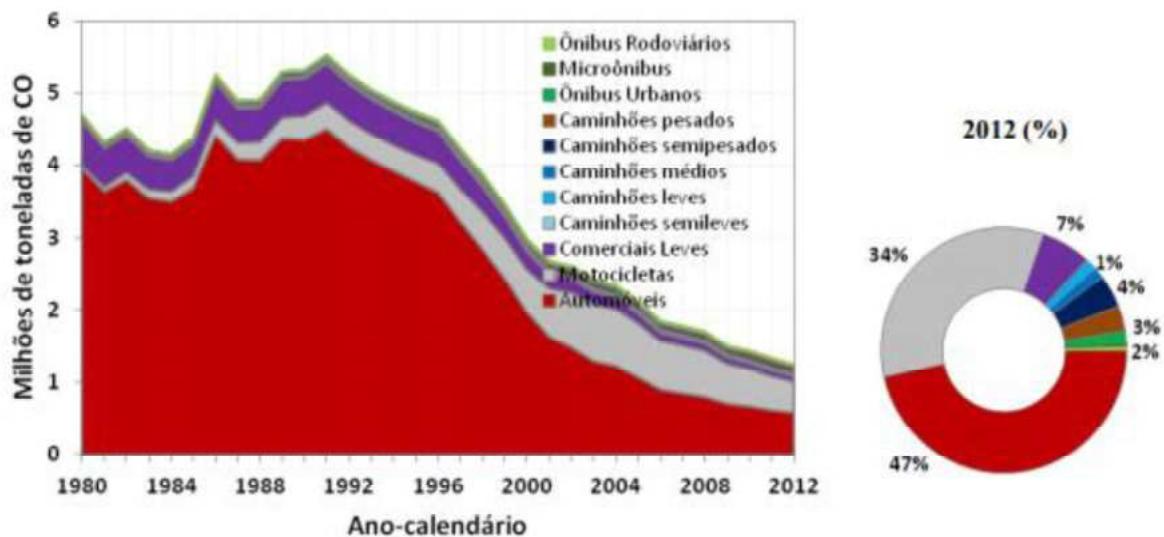


Figura 8 - Emissões de CO por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.

É possível notar, na Figura 8 uma queda evidente nas emissões de CO desde o início dos anos 90, confirmando a eficiência do PROCONVE. Ainda, pode-se ressaltar que os automóveis e motocicletas são responsáveis por quase 90% das emissões deste poluente. Para os diferentes combustíveis disponíveis, a Figura 9 mostra uma maior contribuição da gasolina C na emissão de CO, correspondendo a mais de 70% em 2012.

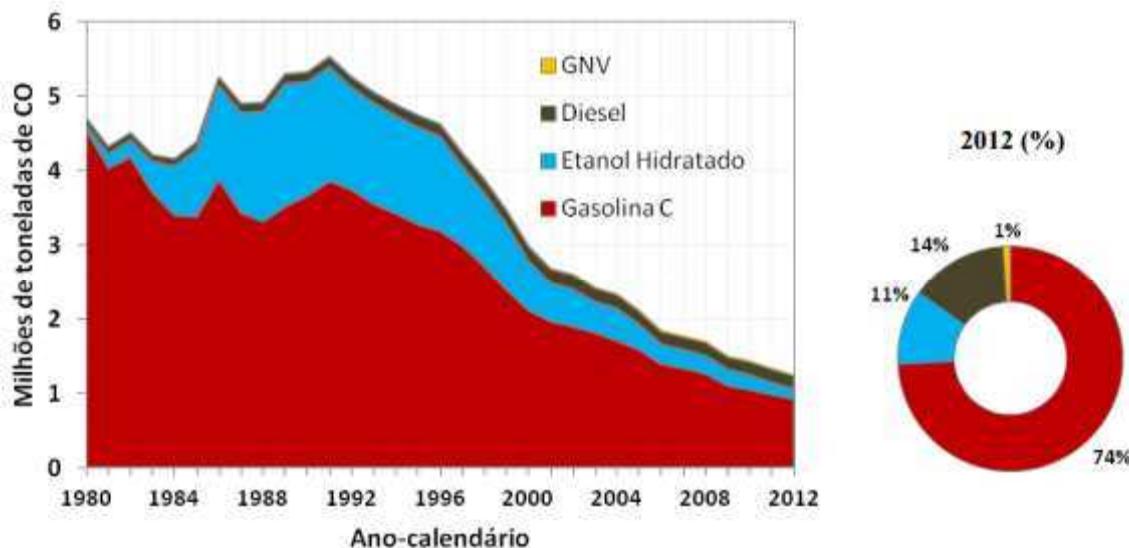


Figura 9 - Emissões de CO por combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.4.2.2 Emissões de óxidos de nitrogênio

Para o mesmo período, as emissões de óxidos de nitrogênio são apresentadas na Figura 10.

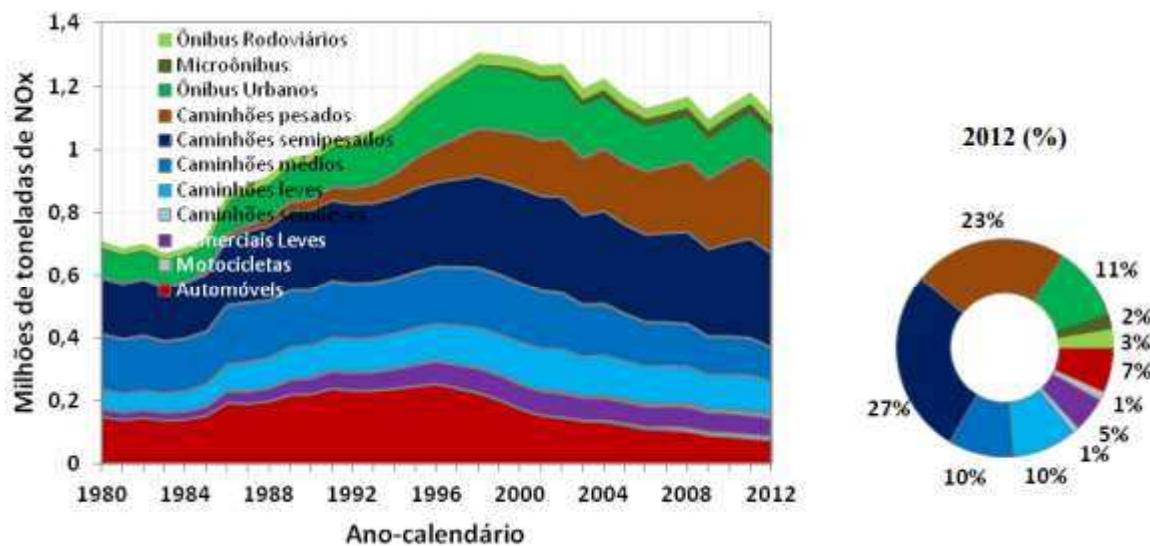


Figura 10 - Emissões de NO_x por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.

De acordo com a Figura 10, observa-se um crescimento significativo das emissões de NO_x durante a década de 80 até meados da década de 90, com uma

ligeira diminuição após implementação das fases L3 e L4 (veículos leves) e P4 (veículos pesados) do PROCONVE. Percebe-se, também, que os caminhões pesados e semipesados emitem 50% do NO_x de toda a frota, enquanto a contribuição dos ônibus, micro-ônibus, automóveis e motocicletas não passa de 13%. Desta forma, era esperado que o diesel apresentasse maior parte na emissão de NO_x, já que os veículos pesados são movidos a este combustível. Isto é confirmado na Figura 11, podendo ser observado que o diesel contribui com 91% das emissões totais.

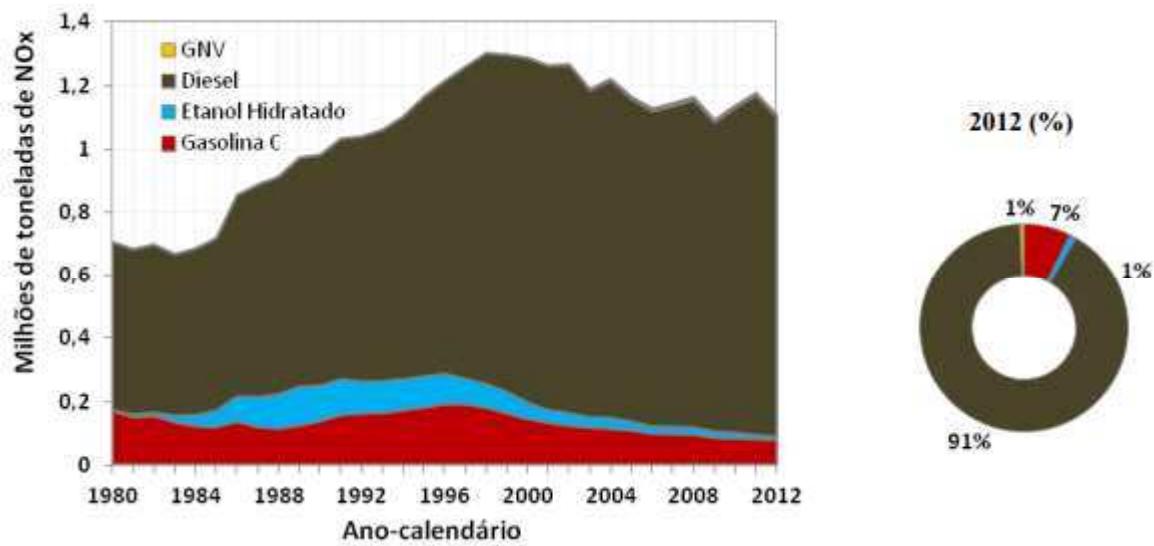


Figura 11 - Emissões de NO_x por combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.4.2.3 Emissões de material particulado

As emissões de material particulado são apresentadas na Figura 12 (por tipo de veículo) e na Figura 13 (por tipo de combustível).

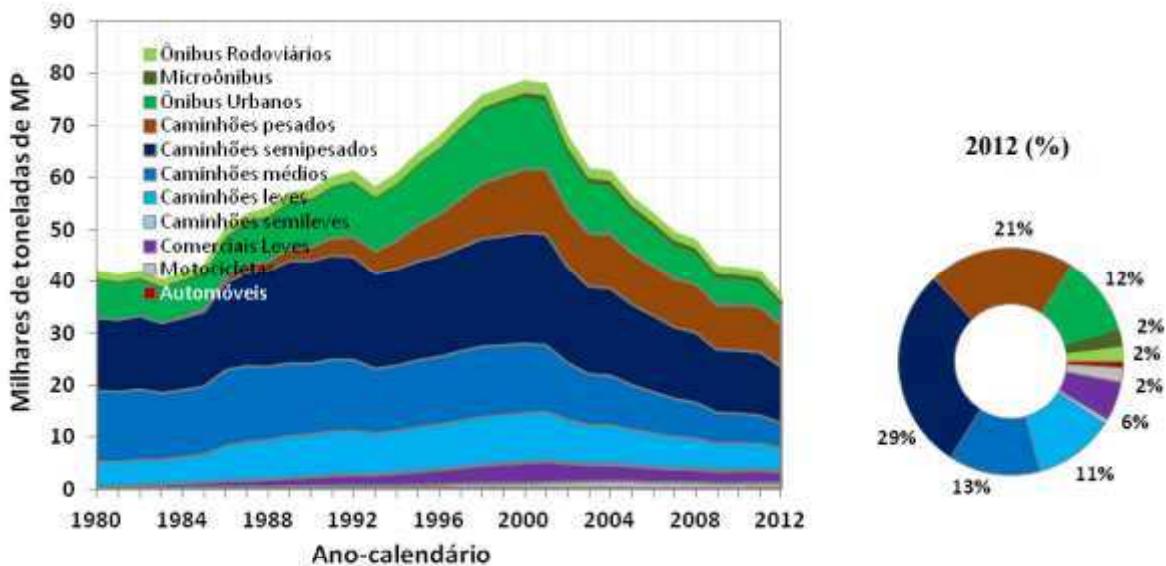


Figura 12 - Emissões de MP por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.

As emissões de MP seguem as tendências das emissões de NO_x. As Figuras 12 e 13 mostram a participação quase total dos veículos pesados (especialmente caminhões, com mais de 74%) e do diesel (96% do total).

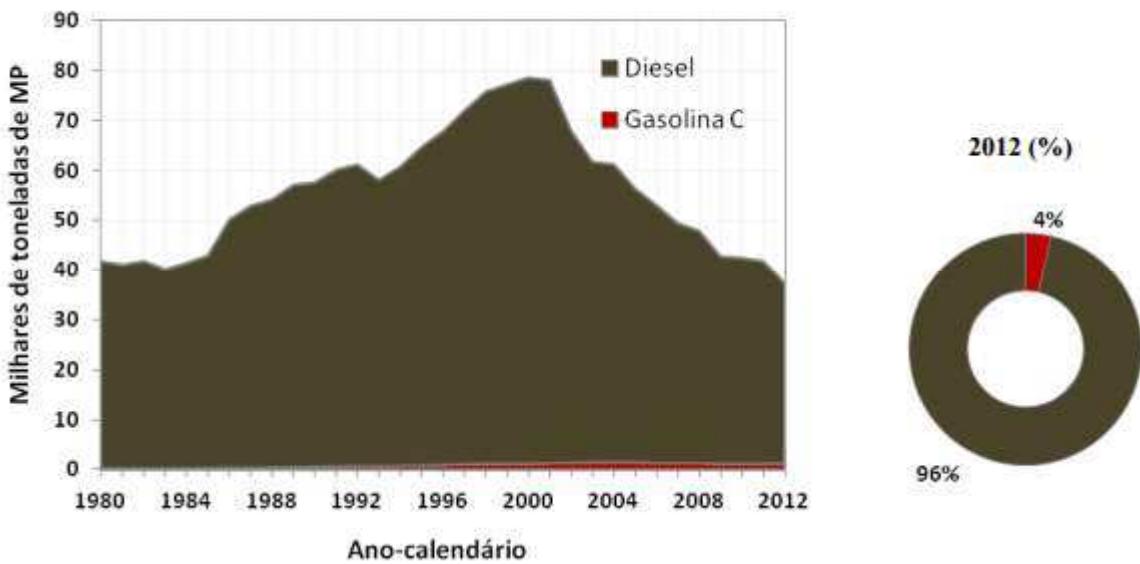


Figura 13 - Emissões de MP por combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.4.2.4 Emissões de aldeídos

As emissões de aldeídos (formaldeído e acetaldeído) dos veículos leves são mostradas na Figura 14.

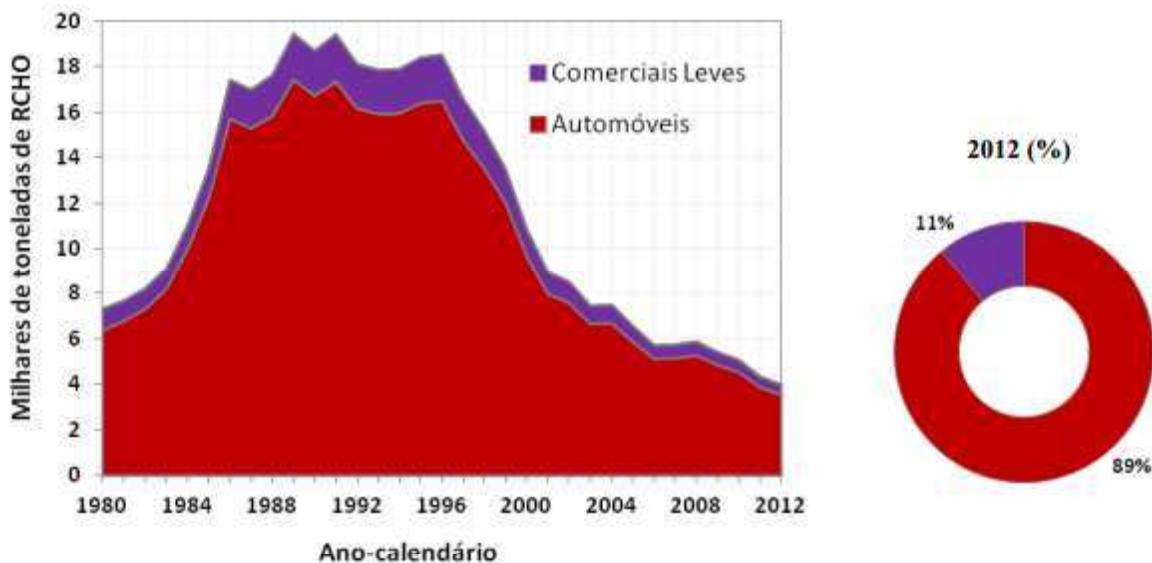


Figura 14 - Emissões de aldeídos por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.

Embora a emissão de aldeídos seja típica da combustão de etanol, veículos movidos a diesel também têm contribuição (CORRÊA E ARBILLA, 2008). Entretanto, pela falta de dados nacionais suficientes, o Inventário não inclui a participação dos veículos pesados. Em um estudo recente, Bório *et al.* (2019) mediram as emissões de aldeídos em veículos pesados abastecidos com *blends* de diesel/biodiesel. Apesar de não haver limites específicos para esses poluentes em emissões de veículos pesados movidos a diesel, foi verificado que as emissões foram bem menores que os limites estabelecidos para a fase L6 durante o ciclo de direção ESC. Em contrapartida, durante o ciclo ETC, os valores de emissão foram próximos aos limites e, com alguns combustíveis, até maiores que os níveis estabelecidos para esta fase (BÓRIO *et al.*, 2019).

A Figura 14 mostra que houve um crescimento rápido das emissões durante a década de 80, de acordo com o aumento do consumo de etanol que ocorreu neste período. Não houve variação significativa até o final dos anos 90, até que houve uma drástica redução com o aumento do número de veículos com catalisadores e a

diminuição de veículos movidos exclusivamente a etanol. Em meados dos anos 2000, com a introdução dos veículos *flex* e, consequentemente, a volta do consumo de etanol, houve uma desaceleração desta redução (CORRÊA; MARTINS; ARBILLA, 2003; CORRÊA E ARBILLA, 2005; CORRÊA *et al.*, 2010). A Figura 15 confirma a enorme participação do etanol na emissão de aldeídos.

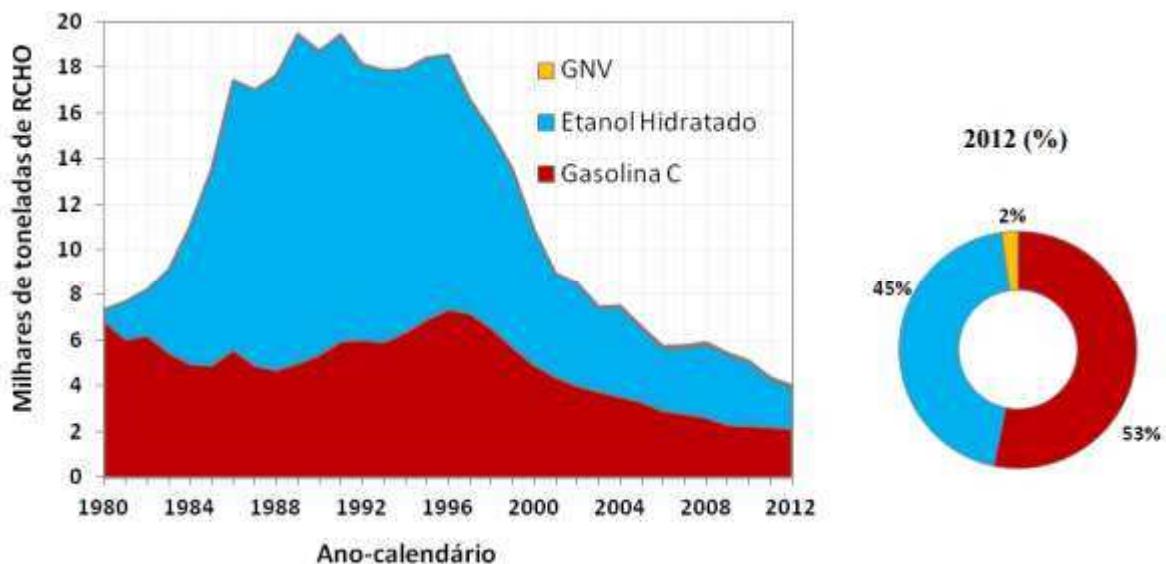


Figura 15 - Emissões de aldeídos por combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.4.2.5 Emissões de hidrocarbonetos não metano

As emissões de hidrocarbonetos não metano são mostradas na Figura 16 por categoria de veículo e na Figura 17 por tipo de combustível.

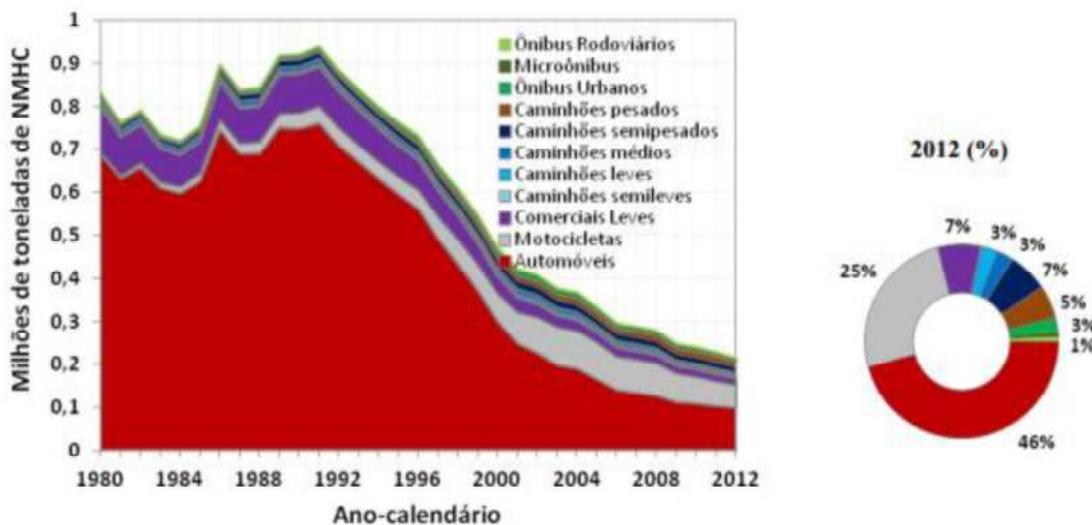


Figura 16 - Emissões de NMHC por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.

A Figura 16 mostra que a partir de 1990 houve uma diminuição nas emissões de NMHC, que se estendeu até 2012. Também pode-se observar a grande participação dos automóveis e o aumento da contribuição das motocicletas nos últimos anos. Observa-se na Figura 17 que os combustíveis do ciclo Otto são os maiores responsáveis pelas emissões, correspondendo a 77% (65% gasolina e 12% etanol hidratado).

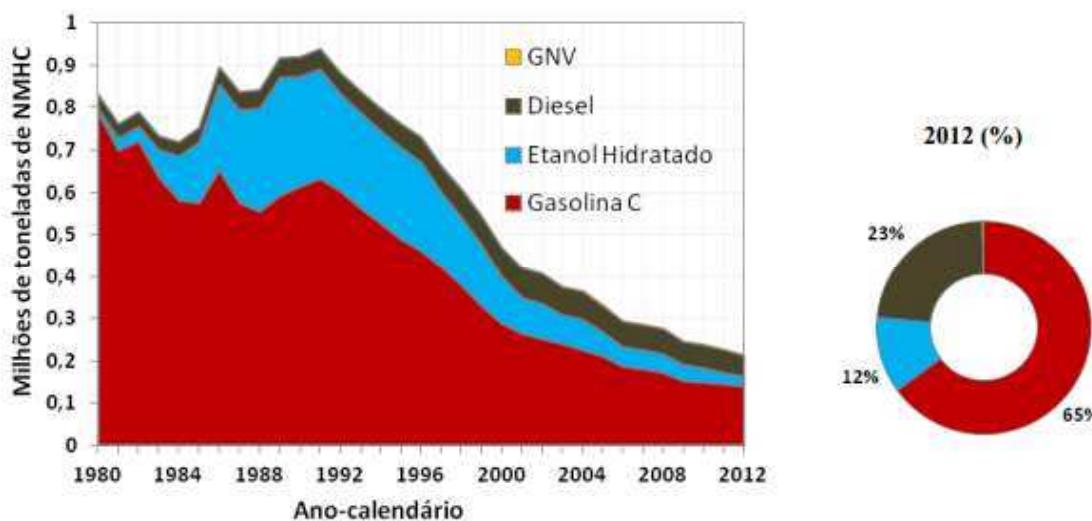


Figura 17 - Emissões de NMHC por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.4.2.6 Emissões de metano

As Figuras 18 e 19 mostram as emissões de metano por tipo de veículo e combustível, respectivamente.

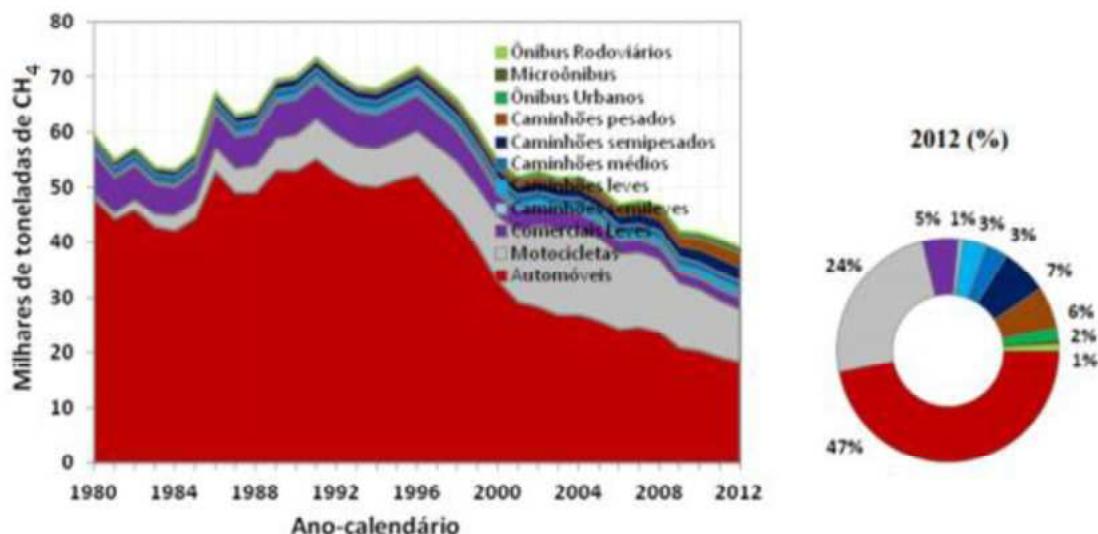


Figura 18 - Emissões de CH₄ por categoria de veículos. Fonte: MMA, 2013.

Embora o CH₄ não seja um poluente diretamente regulado pelo PROCONVE e PROMOT, este constitui a classe dos GEE. Desta forma, esperava-se que as melhorias observadas nas emissões de NMHC fossem estendidas para o CH₄. As Figura 18 e 19 detalham esta tendência. A Figura 18 ainda mostra a maior contribuição dos automóveis e motocicletas. Por outro lado, a Figura 19 indica uma participação importante do GNV, já que este combustível é composto majoritariamente de CH₄.

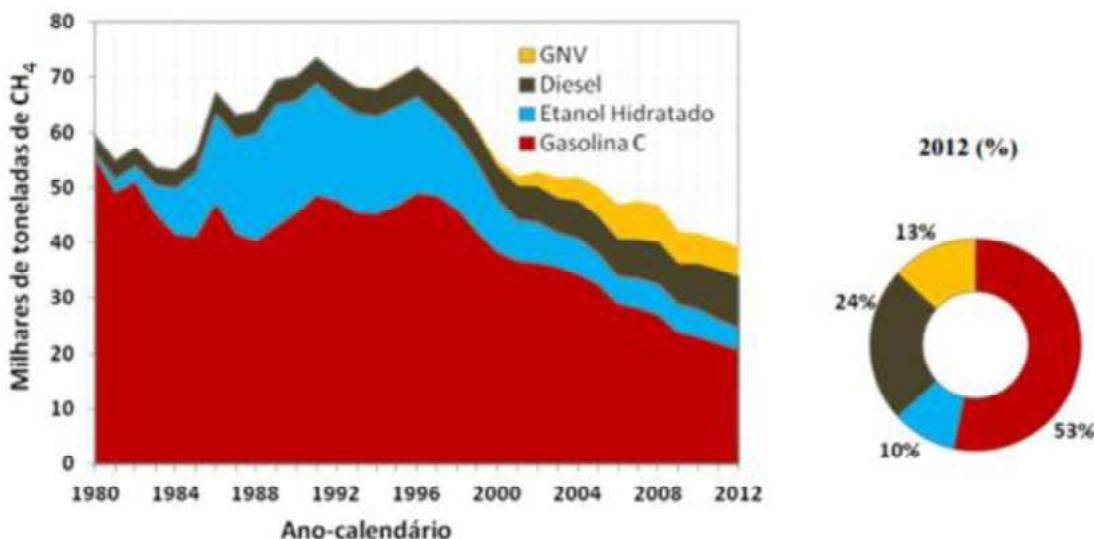


Figura 19 - Emissões de CH₄ por tipo de combustível. Fonte: MMA, 2013.

2.5 ENSAIOS PARA A MEDIÇÃO DE EMISSÕES VEICULARES

Para avaliar e acompanhar os resultados de emissões veiculares, a existência de métodos de aferição padronizados e eficientes é mais do que necessária. Atualmente, dois tipos de testes são utilizados com diferentes propósitos. Primeiramente, de modo a estudar as emissões veiculares de uma frota de maneira generalizada, testes em túneis têm sido adotados ao redor do mundo (PIERSON; GERTLER; BRADOW, 1990; CUI *et al.*, 2018; ALMEIDA *et al.*, 2020). Por outro lado, antes de um veículo ter permissão para ser comercializado, é preciso realizar testes de emissão que cumpram a exigências dos Programas já mencionados. Neste caso, os ensaios são executados de maneira padronizada em dinamômetros de chassis (BARLOW *et al.*, 2009; ABNT, 2012; US EPA, 2019b).

2.5.1 Medição em túneis

A medição direta em túneis é uma das maneiras mais usuais de determinar fatores e perfis de emissão veicular (CUI *et al.*, 2018). A principal vantagem desses testes é a aproximação da realidade, uma vez que os veículos estão sempre circulando sob condições reais de condução, abastecimento e manutenção. Outra característica importante é que a ausência de ventos, chuva e radiação solar fornece valores de emissão quase que isentos de influências externas (ALMEIDA *et al.*, 2020).

Atualmente, existem duas metodologias bem conhecidas para testes em túneis: método de Pierson e método de consumo de combustível.

De modo geral, os resultados obtidos neste tipo de teste são válidos para uma dada distribuição de veículos e uso de combustível, que depende da região estudada. Essa distribuição está diretamente ligada aos estados de manutenção dos veículos, assim como sua idade e as condições reais de direção. Como consequência disto, algumas aproximações devem ser consideradas, o que pode influenciar significativamente o resultado.

2.5.1.1 Método de Pierson

Em 1996, Pierson e colaboradores realizaram um estudo em dois túneis nos Estados Unidos com o objetivo de monitorar as emissões de NMHC, CO e NO_x. A ideia era usar as informações obtidas como dados de entrada para a execução de cálculos de reatividade das emissões veiculares, em relação à sua capacidade de formar ozônio. Ainda, seria possível avaliar separadamente as contribuições dos veículos leves e pesados, de acordo com a frequência de circulação dessas categorias de veículos em cada um dos túneis (PIERSON *et al.*, 1996; ALMEIDA *et al.*, 2020).

Este método permite o cálculo do fator de emissão, ou seja, quanto um veículo emite ao percorrer uma certa distância. Isto é feito a partir da medição da concentração dos poluentes em dois pontos distintos do túnel. Considera-se, como já foi dito, que não há reações fotoquímicas dentro do túnel, e que a turbulência causada pelo movimento dos veículos ajuda a homogeneizar o ar. Por estes motivos, é bastante razoável dizer que a composição dentro do túnel, independente do ponto de coleta, é constante (ALMEIDA *et al.*, 2020). Então, segundo o método de Pierson, o fator de emissão é calculado por meio da seguinte equação:

$$FE = \frac{(C_1 - C_2) * A * u * t}{n * L} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde:

FE é o fator de emissão, expresso em g km⁻¹;

C_1 e C_2 são as concentrações em dois pontos distintos do túnel, expressas em mg m^{-3} ;

A é a área da seção transversal do túnel, expressa em m^2 ;

u é a velocidade do vento dentro do túnel, expressa em m s^{-1} ;

t é o tempo de amostragem, expresso em s;

n é o número de veículos que atravessam o túnel;

L é a distância entre os dois pontos de coleta; expressa em m.

No método de Pierson, a maior fonte de incerteza está na contagem de veículos que cruzam o túnel, já que nem sempre é possível saber a quantidade certa no dia e no horário em que são feitas as determinações. Existem, ainda, variáveis difíceis de controlar, como a existência de engarrafamentos e acidentes, que podem causar alterações no fluxo veicular.

2.5.1.2 Método de consumo de combustível

Neste caso, o fator de emissão é baseado na massa de poluente emitido por massa de combustível queimado. Considera-se, então, que a emissão é proporcional ao uso de combustível que, por sua vez, está relacionado às emissões de CO e CO₂ (ALMEIDA *et al.*, 2020). O cálculo do fator de emissão se dá pela equação:

$$FE = \frac{\Delta P}{\Delta CO_2 + \Delta CO} * W_c \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

FE é o fator de emissão, expresso em g km^{-1} ;

ΔP é a diferença de concentração do poluente entre os dois pontos de coleta, expressa em mg m^{-3} ;

ΔCO_2 é a diferença de concentração de CO₂ entre os dois pontos de coleta; expressa em mg m^{-3} ;

ΔCO é a diferença de concentração de CO entre os dois pontos de coleta; expressa em mg m^{-3} ;

W_c é a fração de carbono no combustível, sendo aproximadamente 0,87 para o diesel e 0,76 para a gasolina comercial.

Neste método, duas fontes de incertezas são importantes: a fração de carbono no combustível (W_c) e o seu consumo. Sobre a primeira, é consideravelmente difícil saber o combustível efetivamente usado por todos os veículos que atravessam o túnel, já que pode haver uma grande quantidade de combinações diferentes (que o caso de um veículo com motor *flex* que pode ser abastecido com etanol ou gasolina), o que leva a diferentes composições e, consequentemente, diferentes valores de W_c . A segunda fonte de erro depende de fatores inerentes ao veículo, como a eficiência do motor, as condições de manutenção do veículo e do próprio combustível usado.

2.5.2 Testes em dinamômetros de chassis

Embora possuam diversas vantagens que possibilitam o estudo de emissões veiculares, os ensaios em túneis apresentam uma grave limitação: não fazem distinção entre as emissões. O resultado obtido é uma média de emissão para um determinado local e condições. Além disso, não é possível diferenciar as emissões de escapamento das emissões evaporativas. Para avaliar as emissões de um veículo individualmente, é necessário um teste mais refinado e padronizado.

Dentre as alternativas disponíveis para a medição de emissões veiculares, o uso do dinamômetro de chassi tem se destacado para fins regulatórios. Este aparato (Figura 20), que é uma espécie de “estrada rolante”, pode ser ajustado para emular a resistência do ar e até mesmo perdas por atrito com o solo. Portanto, é possível simular diversas situações nas quais o veículo percorre uma via urbana, se aproximando o máximo possível das condições reais de direção (BARLOW *et al.*, 2009; ABNT, 2012; US EPA, 2019b).



Figura 20 - Dinamômetro de chassis. Fonte: AVL, 2019.

Para que os testes sejam padronizados e reproduzíveis, os motoristas seguem rigorosamente programações preestabelecidas, conhecidas como ciclos de direção. Estes ciclos são definidos em termos de velocidade do veículo e seleção das marchas como funções do tempo (BARLOW *et al.*, 2009). Geralmente, durante os testes, o escapamento dos veículos está acoplado a sistemas de amostragem de volume constante (AVC), permitindo a coleta e a análise dos poluentes emitidos (ABNT, 2012).

Há centenas de ciclos de direção para diversas finalidades. No Japão, por exemplo, o ciclo JC08 é usado para testar a economia de combustível em veículos leves (JAMA, 2009), ao passo que na Europa isto é feito por meio do *World Harmonized Light Vehicles Test Cycle* (WLTC) (ICCT, 2013). Já nos Estados Unidos, o ciclo de direção utilizado é o *Federal Test Procedure* (FTP 75), que também é empregado no Brasil (ABNT, 2012).

Existem dois tipos de ciclos, “modais” e “transientes” (DIESEL NET, 2019). No primeiro caso, a programação apresenta trechos de velocidade constante, como está ilustrado na Figura 21. Dentre os ciclos “modais” mais conhecidos no mundo, pode-se citar como exemplos o ciclo japonês JP 10-15 Mode (representado pela Figura 21a) e o ciclo europeu *New European Driving Cycle* (NEDC) (Figura 21b).

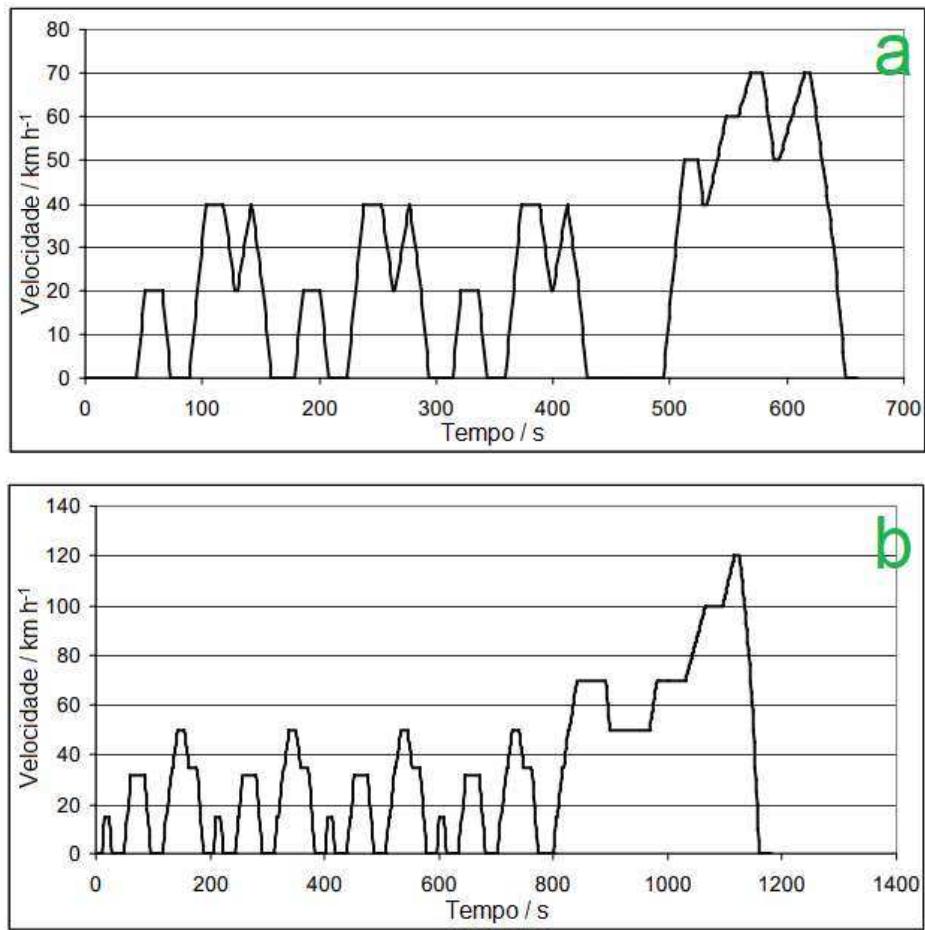


Figura 21 - Ciclos de direção "modais". a) JP 10-15 Mode; b) NEDC. Fonte: Adaptação de BARLOW *et al.*, 2009.

O segundo caso, que se aproxima mais da realidade, apresenta variações frequentes, conforme pode ser visto na Figura 22. Como exemplos, cita-se o ciclo Artemis Urbano (Figura 22a) e o já mencionado FTP 75 (Figura 22b).

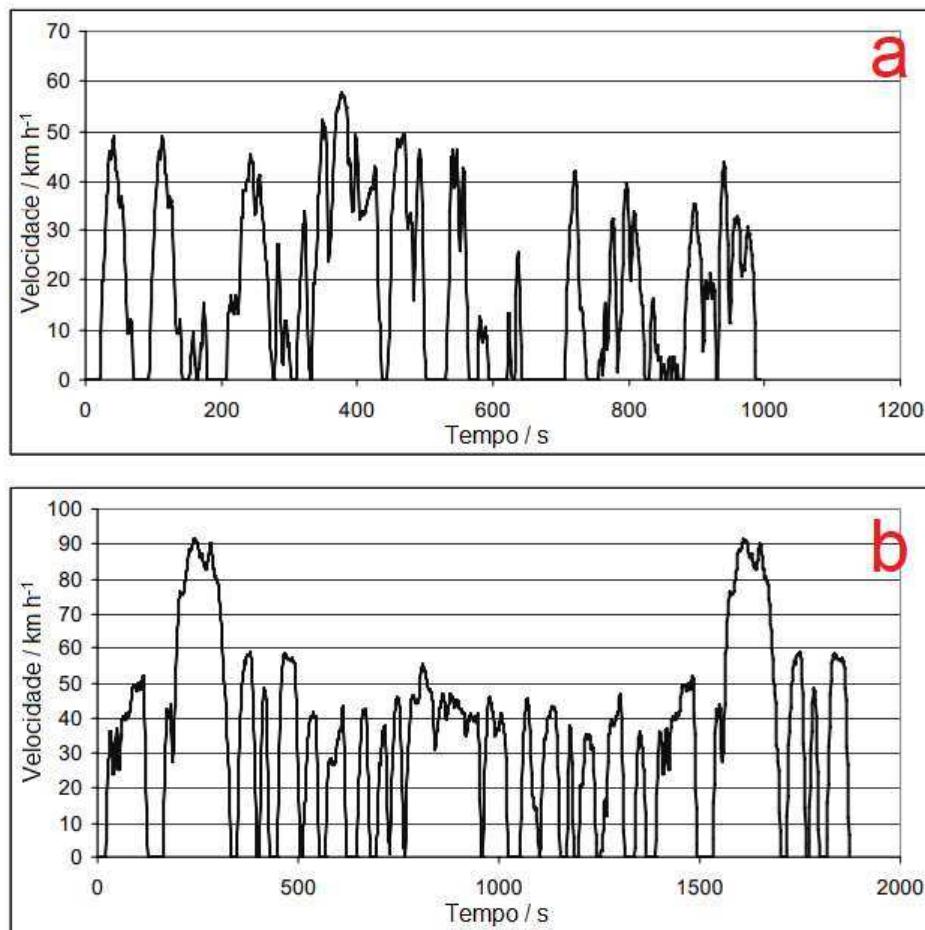


Figura 22 - Ciclos de direção "transientes". a) Artemis Urbano; b) FTP 75. Fonte: Adaptação de BARLOW *et al.*, 2009.

2.5.3 Testes em dinamômetros de bancada

Os ensaios em dinamômetros de chassis são bastante versáteis, podendo ser aplicados a automóveis, motocicletas e até a veículos pesados (PELKMAN E DEBAL, 2006; MAY; BOSTEEELS; FAVRE, 2014; DAEMME *et al.*, 2016; MACEDO *et al.*, 2017). Para este último caso, os testes também são frequentemente realizados em dinamômetros de bancada (CORRÊA E ARBILLA, 2006). Este tipo de dinamômetro, diferente do primeiro, faz a medição de torque diretamente no motor, portanto não considera perdas de potência (QUATRO RODAS, 2017).

Um dinamômetro de bancada (Figura 23) é um motor elétrico capaz de fornecer e absorver energia de um motor, simulando a velocidade e a carga experimentada pelo motor em uma situação específica (US EPA, 2019b).



Figura 23 - Dinamômetro de bancada. Fonte: CETESB, 2019c.

2.6 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE NMHC EM EMISSÕES VEICULARES

2.6.1 Introdução

Os métodos descritos neste item foram desenvolvidos pelo CARB com o intuito de quantificar os NMHC em gases emitidos por veículos. O método 1002 é usado na determinação de HC leves com 2 a 5 átomos de carbono (C_2-C_5), enquanto o método 1003 é usado para determinar HC mais pesados, com 6 a 12 átomos de carbono (C_6-C_{12}). Ambos os métodos apresentam as mesmas limitações e só diferem no procedimento cromatográfico. Os procedimentos descritos não são obrigatórios, sendo passíveis de adaptações, contanto que atinjam o mesmo objetivo (CARB, 2015).

2.6.2 Resumo dos métodos

As amostras são encaminhadas para o laboratório em balões (*bags*) de Tedlar®, Kynar® ou Solef®, sendo o primeiro mais comumente empregado. No

método 1002, a separação cromatográfica é realizada em uma coluna de alumina, enquanto uma coluna apolar de metilsiloxano é usada no método 1003. Um detector de ionização de chama (FID) é usado nas análises qualitativa e quantitativa. A amostra é injetada no sistema cromatográfico por meio de válvulas específicas para amostragem gasosa. Finalmente, a concentração dos analitos é medida via integração dos picos no *software* e usando fatores de resposta determinados com padrões rastreáveis pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês *National Institute of Standards and Technology*, NIST) (CARB, 2015).

2.6.3 Interferências e limitações

Qualquer composto com tempo de retenção muito próximo ao do HC alvo pode ser considerado um interferente. Para reduzir o erro de interferentes, testes de identificação química periódicos podem ser necessários para a confirmação. Isto pode ser feito por meio da utilização de diferentes tipos de detecção, como a espectrometria de massas ou a fotoionização, ou através de colunas cromatográficas diferentes (CARB, 2015).

O material dos balões não pode ocasionar perdas ou contaminações. Para maximizar a integridade das amostras, os balões não podem ser expostos à luz intensa ou ao calor excessivo. Exposição direta à luz solar deve ser estritamente evitada, já que isto pode induzir reações fotoquímicas envolvendo os HC mais reativos, principalmente aqueles emitidos após a partida a frio. Para contornar este problema, pode-se usar um botijão (“canister”) de aço inox revestido internamente com níquel como alternativa ao balão de Tedlar®. De qualquer forma, as amostras coletadas durante a fase de partida a frio devem ser analisadas preferencialmente dentro de 8 horas após a coleta (CARB, 2015).

2.6.4 Procedimento cromatográfico

2.6.4.1 Método 1002

As condições cromatográficas recomendadas pelo método são apresentadas no Quadro 10, para as quais é importante mencionar a temperatura de captura dos

HC na armadilha criogênica (-180 °C) e a temperatura de início da análise cromatográfica (0 °C), que requerem o uso de um sistema de criogenia.

Quadro 10 - Condições cromatográficas do método 1002.

Gás de arraste	Hélio 4.5
Fluxo do gás de arraste	2,2 mL min ⁻¹
Detecção	FID
Temperatura do detector	No mínimo 250 °C
Fluxo de hidrogênio para o FID	25 mL min ⁻¹
Fluxo de ar “zero” para o FID	300 mL min ⁻¹
Fluxo de nitrogênio para o FID	Suficiente para alcançar um fluxo total de 25 mL min ⁻¹ , somado ao fluxo do hélio.
Temperatura da válvula amostradora	150 °C
Temperatura da válvula da coluna	150 °C
Temperatura da pré-coluna	50 °C
Temperatura da armadilha criogênica	-180 °C (captura dos HC) 200 °C (liberação dos HC)
Temperatura do forno	0 °C – 7 min 5 °C min ⁻¹ até 200 °C 200 °C – 35 min

Fonte: CARB, 2015.

2.6.4.2 Método 1003

As condições cromatográficas recomendadas pelo método são apresentadas no Quadro 11. A temperatura de captura dos HC na armadilha criogênica (-180 °C) e a temperatura de início da análise cromatográfica (-40 °C) também requerem o uso de um sistema de criogenia.

Quadro 11 - Condições cromatográficas do método 1003.

Gás de arraste	Hélio 4.5
Fluxo do gás de arraste	2,2 mL min ⁻¹
Detecção	FID
Temperatura do detector	No mínimo 275 °C
Fluxo de hidrogênio para o FID	25 mL min ⁻¹
Fluxo de ar “zero” para o FID	300 mL min ⁻¹
Fluxo de nitrogênio para o FID	Suficiente para alcançar um fluxo total de 25 mL min ⁻¹ , somado ao fluxo do hélio.
Temperatura da válvula amostradora	150 °C
Temperatura da válvula da coluna	150 °C
Temperatura da armadilha criogênica	-180°C (captura dos HC) 200°C (liberação dos HC)
Temperatura do forno	-40 °C – 2,5 min 3,6 °C min ⁻¹ até 200°C 210 °C – 35 min

Fonte: CARB, 2015.

2.6.5 Lista de analitos

2.6.5.1 Método 1002

Os 30 compostos na faixa C₂ a C₅ que podem ser determinados usando este método estão listados no Quadro 12.

Quadro 12 - Lista de HC determinados pelo método 1002

Átomos de Carbono	Hidrocarbonetos
C₂	etileno, acetileno e etano
C₃	propeno, propano, 1,2-propadieno, 1-propino
C₄	isobutano, 2-metilpropeno, 1-buteno, 1,3-butadieno, n-butano, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-butino, 2-butino e 1-buten-3-ino
C₅	2,2-dimetilpropano, 3-metil-1-buteno, isopentano, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, n-pentano, isopreno, trans-2-penteno, cis-2-penteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-ciclopentadieno, ciclopenteno e ciclopentano

Fonte: CARB, 2015.

2.6.5.2 Método 1003

Os 132 compostos na faixa C₆ a C₁₂ que podem ser determinados usando este método estão listados no Quadro 13.

Quadro 13 - Lista de HC determinados pelo método 1003.

Átomos de Carbono	Hidrocarbonetos
C₆	3,3-dimetil-1-buteno, 2,2-dimetilbutano, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 2,3-dimetilbutano, 4-metil-cis-2-penteno, 2-metilpentano, 4-metil-trans-2-penteno, 3-metilpentano, 2-metil-1-penteno, 1-hexeno, n-hexano, trans-3-hexeno, cis-3-hexeno, trans-2-hexeno, cis-2-hexeno, 3-metil-trans-2-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metilciclopenteno, 3-metil-cis-2-penteno, metilciclopentano, ciclohexano, ciclohexeno, benzene e 1-metilciclopenteno
Continua...	

Continuação	
Átomos de Carbono	Hidrocarbonetos
C₇	2,2-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2,2,3-trimetilbutano, 3,4-dimetil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, 3,3-dimetilpentano, 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 3-metilhexano, trans-1,3-dimetilciclopentano, cis-1,3-dimetilciclopentano, 3-etilpentano, trans-1,2-dimetilciclopentano, 1-hepteno, trans-3-hepteno, n-heptano, 2-metil-2-hexeno, 3-metil-trans-3-hexeno, trans-2-hepteno, 3-etil-2-penteno, 2,3-dimetil-2-penteno, cis-2-hepteno, metilciclohexano, etilciclopentano e tolueno
C₈	2,2,4-trimetilpentano, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2,2-dimetilhexano, 2,4,4-trimetil-2-penteno, 2,5-dimetilhexano, 2,4-dimetilhexano, 1,2,4-trimetilciclopentano, 3,3-dimetilhexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,3,3- trimetilpentano, 2,3-dimetilhexano, 2-metilheptano, 4-metilheptano, 3-metilheptano, 1,2,3-trimetilciclopentano, cis-1,3-dimetilciclohexano, trans-1,4-dimetilciclohexano, 2,2,5-trimetilhexano, trans-1-metil-3-etilciclopentano, cis-1-metil-3-etilciclopentano, 1-octeno, trans-4-octeno, n-octano, trans-2-octeno, cis-2-octeno, etilciclohexano trans-1,3-dimetilciclohexano, cis-1,2-dimetilciclohexano, etilbenzeno, (m+p)-xileno, o-xileno e estireno
C₉	2,3,5-trimetilhexano, 2,4-dimetilheptano, 2,6-dimetilheptano, 3,5-dimetilheptano, 2,3-dimetilheptano, 4-metiloctano, cumeno, 2-metiloctano, 3-metiloctano, 1-noneno, n-nonano, o-etyltolueno, n-propilbenzeno, m-etyltolueno, p-etyltolueno, 2,3-dihidroindeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e 1,2,3-trimetilbenzeno
C₁₀	2,2-dimetiloctano, 2,4-dimetiloctano, 2,6-dimetiloctano, n-decano, o-dietilbenzeno, m-dietilbenzeno, p-dietilbenzeno, o-propiltolueno, m-propiltolueno, p-propiltolueno, 1,4-dimetil-2-etilbenzeno, 1,3-dimetil-4-etilbenzeno, 1,2-dimetil-4-etilbenzeno, 1,3-dimetil-2-etilbenzeno, 1,2-dimetil-3-etilbenzeno, 1,2,4,5-tetrametilbenzeno, 1,2,3,5-tetrametilbenzeno, 1,2,3,4-tetrametilbenzeno, naftaleno, (2-metilpropil)-benzeno, (1-metilpropil)-benzeno, o-(1-metiletil)-tolueno, m-(1-metiletil)-tolueno e p-(1-metiletil)-tolueno
C₁₁	n-undecano, o-butiltolueno, n-pentilbenzeno e 1-(1,1-dimetiletil)-2-metilbenzeno
C₁₂	n-dodecano e 1-(1,1-dimetiletil)-3,5-dimetilbenzeno

Fonte: CARB, 2015.

2.7 ANTECENTES DE DETERMINAÇÕES DE NMOG NO BRASIL

2.7.1 Antecedentes em túneis

Em 2004, Martins e colaboradores mediram os fatores de emissões para veículos leves no Túnel Jânio Quadros, em São Paulo. Dentre os diversos poluentes estudados, estavam os HC, que foram coletados em um ponto interno e outro externo do túnel (MARTINS *et al.*, 2006). A metodologia adotada foi a de consumo de combustível. A Tabela 1 resume os resultados obtidos para os 10 HC mais abundantes.

Tabela 1 - Fatores de emissão médios para os 10 HC mais abundantes.

Hidrocarboneto	Fator de emissão médio / mg km ⁻¹
tolueno	134,5
1-buteno	113,9
n-pentano	87,9
ciclohexano	81,3
benzeno	78,3
n-butano	74,9
(m+p)-xileno	62,0
n-hexano	60,1
1,2,4-trimetilbenzeno	52,5
o-xileno	44,4

Fonte: MARTINS *et al.*, 2006.

Já Almeida e colaboradores (2020) realizaram estudos no Túnel Rebouças, Rio de Janeiro, para medir os fatores de emissão dos aldeídos. Neste estudo, as coletas foram executadas em dois pontos internos do túnel, de acordo com as metodologias de Pierson e do consumo de combustível, já mencionadas. A partir das concentrações medidas, foram calculados os fatores de emissão para formaldeído e acetaldeído, conforme apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 - Fatores de emissão para formaldeído e acetaldeído.

Composto	Fator de emissão / mg km ⁻¹
Método de Pierson	
Formaldeído	7,5 ± 2,6
Acetaldeído	13,8 ± 5,7
Método do consumo de combustível	
Formaldeído	6,3 ± 2,1
Acetaldeído	11,8 ± 3,9

Fonte: ALMEIDA *et al.*, 2020.

As diferenças encontradas entre os dois métodos são menores que 20% e foram consideradas razoáveis pelos autores, considerando as incertezas experimentais. Os valores obtidos foram também da mesma ordem de grandeza dos determinados no Túnel Jânio Quadros (São Paulo) no ano de 2011, usando o método de consumo de combustível ($5,7 \pm 1,7$ e $7,4 \pm 2,7$ mg km⁻¹ para formaldeído e acetaldeído, respectivamente) (NOGUEIRA *et al.*, 2015).

2.7.2 Antecedentes em dinamômetros de chassis

Com o intuito de avaliar o potencial formador de ozônio dos gases emitidos pelo escapamento de veículos, Melo *et al.* (2013) estudaram a composição de HC nas emissões de automóveis. Neste estudo foram utilizados dois veículos referentes à fase L3 do PROCONVE, sendo um *flex* e outro movido a etanol, convertido para GNV. Três tipos de combustíveis foram usados: duas formulações de gasolina padrão E22 com etanol anidro e GNV. Os testes veiculares foram realizados no Laboratório de Emissões Veiculares do CENPES, os gases do escapamento coletados em *canisters* e as análises foram realizadas nos Estados Unidos.

Os ensaios foram realizados em um dinamômetro de chassis, seguindo o ciclo de direção FTP 75. No Brasil, este ensaio é representado pela norma ABNT NBR 6601. Neste ensaio, três amostras são coletadas em momentos distintos, e o resultado do teste é uma ponderação entre todos os três valores obtidos. A Tabela 3 mostra os valores das emissões de HC totais (THC), enquanto a Figura 24 detalha as contribuições de cada classe de HC para o teste com gasolina padrão A. Os autores ressaltam que os testes com gasolina padrão foram realizados em 2003 e 2005,

motivo pelo qual as diferenças nos valores de emissão podem ser devido às diferenças nas gasolinas e à maior quilometragem do veículo no segundo teste.

Tabela 3 - Emissões ponderadas de THC.

Combustível	THC / mg km ⁻¹
Gasolina Padrão 1	90
Gasolina Padrão 2	113
GNV	687

Fonte: MELO *et al.*, 2013

Embora as emissões no teste com GNV tenham sido bem superiores, Melo *et al.* observaram que sua reatividade, ou seja, seu potencial formador de ozônio, era mais baixa do que nos testes com gasolina. Isto pode ser facilmente explicado pela composição dos combustíveis usados, já que o GNV é constituído majoritariamente de CH₄ e, em menores quantidades, outros HC leves. A gasolina, no entanto, apresenta alcenos e aromáticos em sua formulação que, consequentemente, ocasiona um aumento da reatividade dos gases emitidos (CARTER, 2010a; MELO *et al.*, 2013).

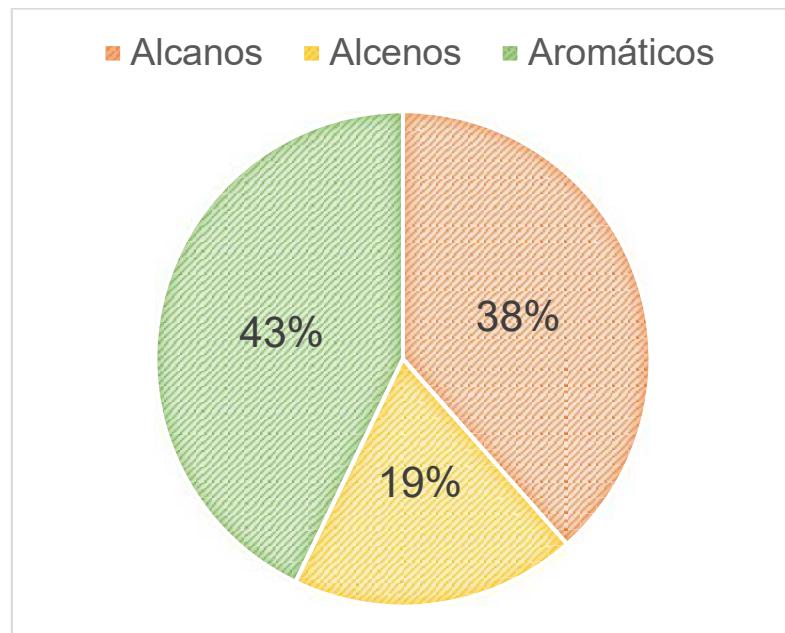


Figura 24 - Contribuição das classes de HC nas emissões do teste com Gasolina Padrão 1. Fonte: Adaptação de MELO *et al.*, 2013.

Os resultados obtidos por Melo *et al.* (2013) foram uma contribuição importante pelo fato de ter sido o primeiro estudo publicado sobre fatores de emissão e reatividade com ensaios veiculares realizados no país. Porém, como as análises cromatográficas dos HC foram executadas fora do Brasil, eventuais incertezas relacionadas à degradação da amostra, pela temperatura e tempo de seu transporte, podem ser esperadas.

3 METODOLOGIA

3.1 ENSAIOS VEICULARES

3.1.1 Ciclo de direção

Neste trabalho, os ensaios foram realizados em um dinamômetro de chassi de rolo simples AVL ZÖLLNER, seguindo as condições descritas pela norma técnica ABNT NBR 6601 e através do já mencionado ciclo de direção FTP 75, no qual o motorista segue os comandos indicados por um monitor controlado pelo sistema de automação do laboratório (ABNT, 2012).

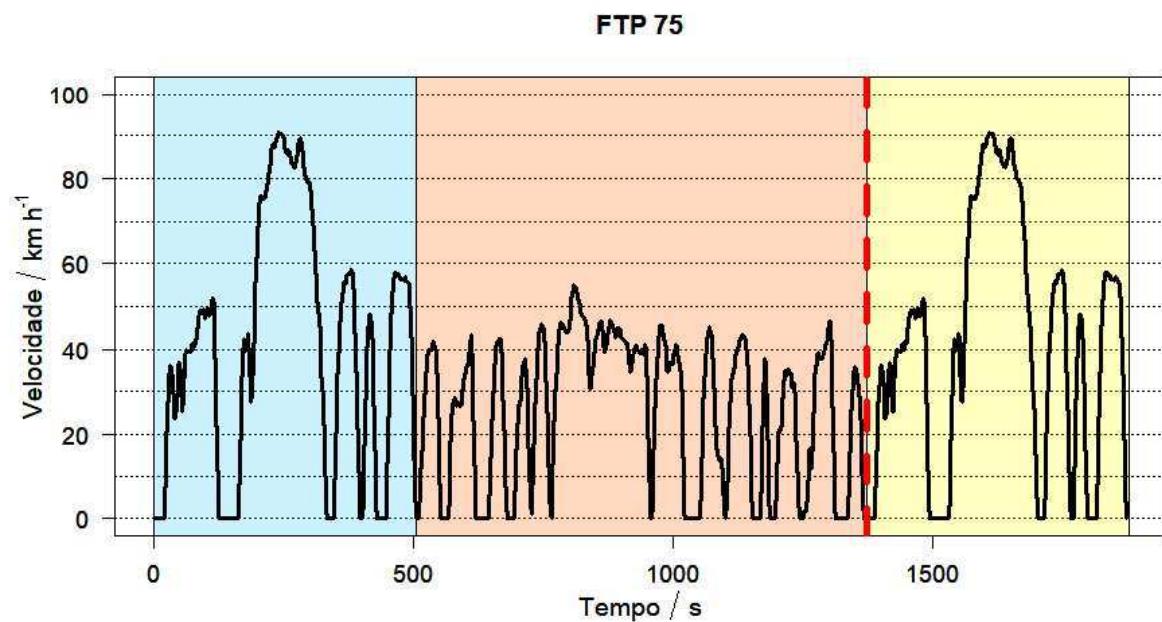


Figura 25 - Ciclo de direção FTP 75. Fonte: O autor.

Os ensaios a partir deste ciclo consistem em três segmentos: fase transitória da partida a frio (fase 1; duração de 505 s; região azul da Figura 25), fase estabilizada (fase 2; duração de 864 s, região rosa da Figura 25) e fase transitória da partida a quente (fase 3; duração de 505 s; região amarela da Figura 25). Entre as fases 2 e 3 é feito um intervalo de 10 minutos (chamado de *Hot soak*; linha tracejada vermelha da Figura 25). Em tese, haveria um quarto segmento, referente à fase estabilizada da partida a quente. No entanto, este não é realizado por ser idêntico à fase estabilizada

da partida a frio (ABNT, 2012). Desta forma, são considerados na ponderação os valores obtidos na fase estabilizada da partida a frio. Todos os testes foram realizados no Laboratório de Ensaios Veiculares (LEV), situado no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras), no Rio de Janeiro (Figura 26).



Figura 26 - LEV - CENPES/PETROBRAS. Fonte: O autor

3.1.2 Veículos e combustíveis

As emissões veiculares dependem de parâmetros relacionados ao veículo, como o modelo, peso, motor, tipo de combustível usado e quilometragem. Da mesma forma, parâmetros ligados à sua operação, como a velocidade, aceleração e mudança de marcha, também influenciam os níveis de emissão (BARLOW *et al.*, 2009).

Neste trabalho, os testes foram realizados em duplicata com três veículos *flex-fuel* de modelos distintos (Quadro 14), referentes a fases diferentes do PROCONVE, e dois tipos de combustível, totalizando doze ensaios. Os combustíveis usados foram gasolina padrão (E22, gasolina com 22% de etanol anidro) e etanol hidratado (E100, com até 4,9% de água) (IMPRENSA NACIONAL, 2018b).

Para evitar contaminação, o CENPES segue um protocolo rigoroso para a mudança de combustível, no qual o tanque do veículo é drenado, lavado com 5 L do

novo combustível, drenado novamente e, finalmente, abastecido com 30 L deste combustível. O veículo ainda deve percorrer 30 km, antes de passar por um processo de precondicionamento descrito detalhadamente na ABNT NBR 6601. Ainda, foi tomado o cuidado de desconectar a linha do *canister* do tanque (recipiente que armazena vapor de combustível) que vai para o motor.

Neste trabalho não houve reabastecimento entre os dois ensaios com o mesmo combustível.

Quadro 14 - Veículos utilizados nos ensaios realizados no LEV

Veículo	A	B	C
Fase do PROCONVE	L4	L5	L6
Ano do modelo	2008	2011	2016
Cilindrada	2.0 L	1.0 L	1.6 L
Sistema de injeção de combustível	PFI	PFI	GDI
Quilometragem*	77045 km	24715 km	10970 km

*Nota: Valor correspondente ao primeiro ensaio com o veículo

3.2 SISTEMA DE AMOSTRAGEM

Neste ensaio, que simula um veículo percorrendo uma via urbana, é possível determinar diversos tipos de poluentes, como aldeídos, óxidos de nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono e, principalmente, hidrocarbonetos. Durante todo o teste, o gás de escapamento é continuamente diluído com ar ambiente (ar de diluição) e coletado por um amostrador de volume constante de venturi crítico (AVC-VC) HORIBA CVS 7200S. O ar amostrado atravessa um coletor de material particulado do tipo ciclone, antes de passar pelo venturi, de acordo com a Figura 27 (ABNT, 2012).

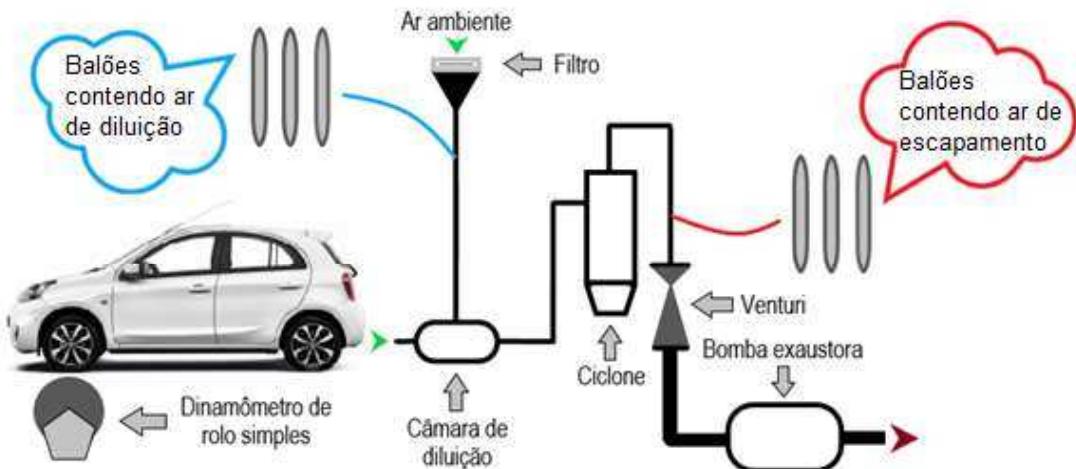


Figura 27 - Sistema de amostragem AVC-VC. Fonte: Adaptação de ABNT, 2012.

Neste sistema, as emissões das três fases, assim como o ar de diluição referente a cada fase, são coletadas em seis balões de Tedlar® separados (Figura 28).

Para a especiação dos HC, este trabalho utilizou uma adaptação do método TO-15, desenvolvido pela US EPA (US EPA, 1999; SILVA *et al.*, 2016), em que a amostragem é realizada com *canisters* de aço inox e a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e com pré-concentração por dessorção térmica.

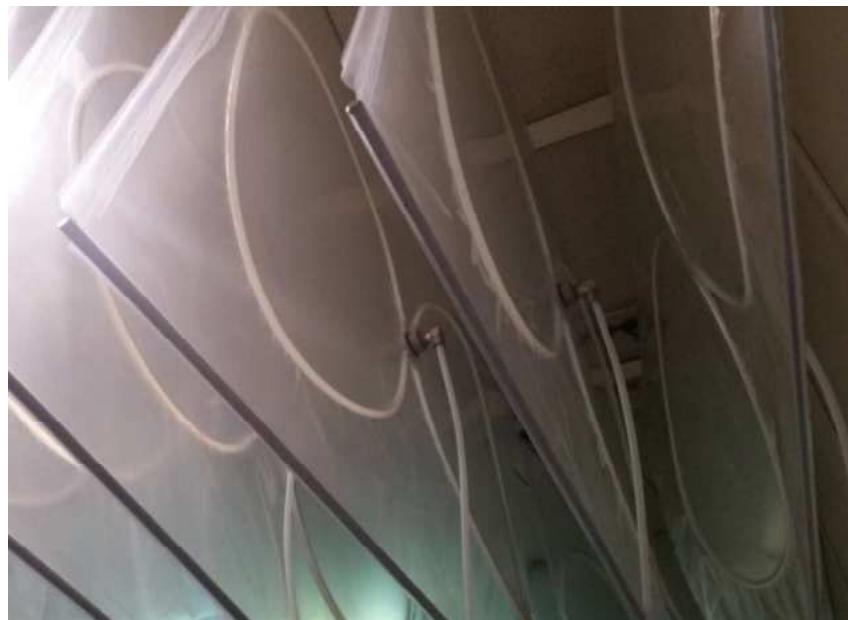


Figura 28 - Balões de Tedlar® onde são coletados os gases correspondentes ao ar de diluição e ao escapamento veicular. Fonte: O autor.

3.2.1 Limpeza e evacuação dos *canisters*

As coletas seguiram as recomendações do método TO-15 e foram realizadas com o uso de seis *canisters* de aço inox eletropolidos *Entech* com revestimento interno de Silonite®, válvula TOV™ e 6 L de volume (Figura 29). O revestimento de Silonite® é inerte e garante que não ocorra corrosão nem a perda subsequente de compostos reativos (ENTECH, 2019). Cada *canister* possui um registro de identificação, que serve para documentar o histórico do manuseio, das limpezas e das evacuações.



Figura 29 - *Canister* de aço inox eletropolido com revestimento interno de Silonite®, utilizado para a coleta das amostras a serem analisadas. Fonte: O autor.

Os processos de limpeza e evacuação dos *canisters* foram realizados em um equipamento da *RM Environmental Systems Inc.*, modelo 960 (Figura 30), no qual foram realizados oito ciclos de limpeza, quatro com uma mistura de hélio e água Milli-Q e quatro com hélio seco. Em todos os casos foi utilizado hélio 5.0 (99,999% de pureza). Cada ciclo consiste em um aquecimento a 120 °C e evacuação a 70 Pa, mantendo a baixa pressão por 60 minutos. Depois, o sistema injeta a mistura de hélio e água ou hélio seco, dependendo da etapa de limpeza, até a pressão atingir

$3,0 \times 10^5$ Pa. Ao término do oitavo ciclo de limpeza, o sistema preenche os *canisters* com hélio seco, e 500 mL de seus conteúdos são injetados no cromatógrafo para certificar a eficiência da limpeza. Os *canisters* são considerados limpos quando não há detecção de analitos nas condições da análise cromatográfica das amostras. Assim sendo, os *canisters* são evacuados a menos de 0,7 Pa e suas válvulas são fechadas manualmente. O intervalo entre o último procedimento de vácuo e a coleta, neste trabalho, foi de, no máximo, 24 horas. Todos os *canisters* são etiquetados, envoltos em plástico bolha e separados até o momento da coleta. É importante mencionar que o número de ciclos de limpeza utilizado foi maior que o normalmente realizado em outros trabalhos com amostras ambientais pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição (seis ciclos), já que as amostras de emissões veiculares são consideravelmente mais concentradas do que as ambientais.



Figura 30 - Equipamento da *RM Environmental Systems Inc.*, modelo 960, para limpeza e evacuação dos *canisters*. Fonte. O autor.

3.2.2 Coleta de HC

Após os ensaios dinamométricos, os gases contidos nos balões foram transferidos para os *canisters*. Para diminuir o risco de contaminação, em todos os ensaios, foram usados os mesmos *canisters* para cada tipo de amostra (por exemplo, o *canister* nº 10 sempre foi usado para coletar os gases de escapamento da fase 1).

Antes da coleta ser iniciada, a linha de amostragem, composta por tubos de Teflon® (Figura 31a), foi purgada, a fim de se evitar contaminações. Após esta etapa, o conteúdo dos balões foi transferido para os *canisters* com o auxílio de uma bomba elétrica (Figura 31b) e de uma válvula de três vias (Figura 31c).

Em seguida, os *canisters* foram transportados até o Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição, no Instituto de Química da UFRJ, onde foram mantidos na faixa de 20-22 °C. As análises foram realizadas até 48 horas depois das coletas e, no caso da fase de partida a frio, a análise foi realizada no mesmo dia da coleta, sempre que possível.

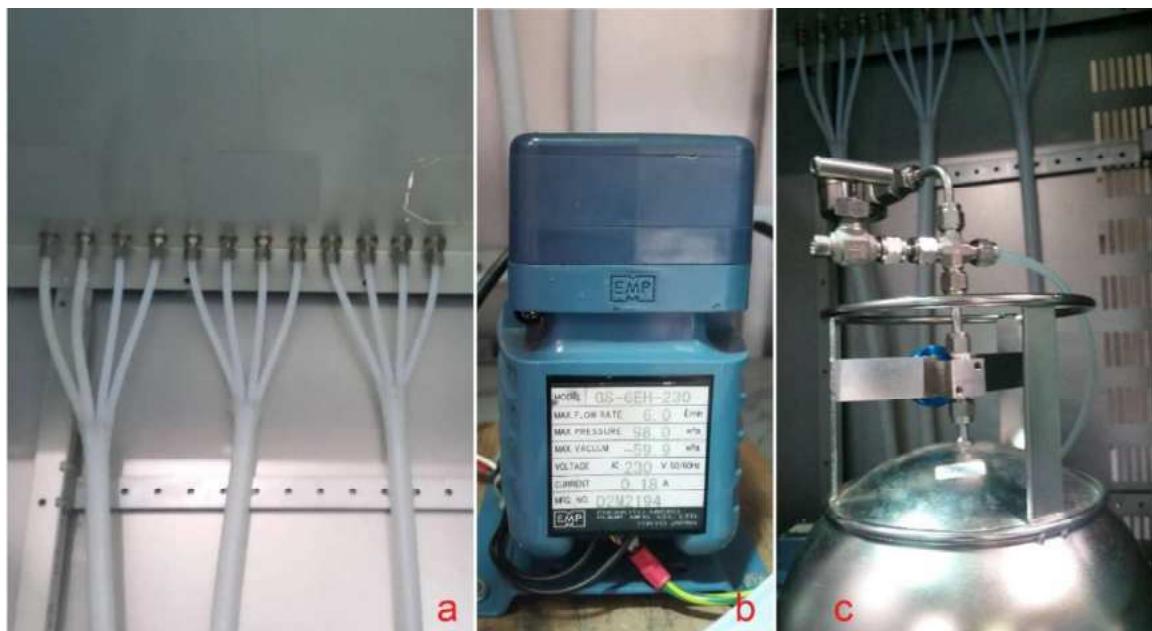


Figura 31 - a) Tubos de Teflon®; b) Bomba elétrica; c) Válvula de três vias. Fonte: O autor.

3.3 ESPECIAÇÃO DOS HC

A análise, que foi realizada a partir da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e com pré-concentração por dessorção térmica (TD-GC-

MS), permitiu a determinação de hidrocarbonetos na faixa de quatro a doze carbonos (C₄-C₁₂). A metodologia usada foi uma adaptação do método TO-15.

Foram estudados 52 HC, dentre os quais destacam-se alcanos, cicloalcanos, alcenos e aromáticos. Como já foi reportado por Silva *et al.* (2016a), o procedimento cromatográfico usado apresenta limitações que impedem a determinação de HC leves com dois ou três átomos de carbono (C₂-C₃), portanto apenas os HC dentro da faixa C₄-C₁₂ foram, de fato, estudados.

3.3.1 Procedimento cromatográfico

As amostras foram analisadas em um sistema de cromatografia gasosa *Agilent Technologies GC 7890A* acoplada a um espectrômetro de massas *Agilent Technologies MS 5875C* (Figura 32). Por serem amostras gasosas, foi necessário utilizar um amostrador automático específico *Markes CIA Advantage* e um módulo de dessorção térmica *Markes Unity 2*, que foi empregado com o intuito de pré-concentrar e focalizar a amostra. Para o controle dos equipamentos, foram usados os softwares *Chemstation* e *Markes*.



Figura 32 - Equipamento de GC-MS (cromatógrafo a gás *Agilent Technologies GC 7890A* acoplado a um espectrômetro de massas *Agilent Technologies MS 5875C*). Fonte: O autor.

O procedimento se inicia com a introdução da amostra contida no *canister* a partir do *Markes CIA Advantage* (Figura 33a), que possui catorze canais de entrada (Figura 33b). Então, a amostra é direcionada para um Nafion® *dryer* (Figura 33c), que é um tubo revestido internamente de um copolímero de Teflon® com um ácido sulfônico, com alta capacidade de absorver água (e, consequentemente, compostos hidrofílicos, como o etanol) e baixa reatividade (PERMA PURE, 2019).



Figura 33 - a) *Markes CIA Advantage* (vista frontal); b) *Markes CIA Advantage* (vista lateral); c) Nafion® *dryer*. Fonte: O autor.

Em seguida, a amostra que passa pelo Nafion® *dryer* é direcionada para o módulo de dessorção térmica *Markes Unity 2* (Figuras 34a e 34b), onde ela fica retida em uma armadilha fria *Markes U-T15ATA-2S*, adequada para compostos com pontos de ebulação na faixa etano-C₃₂, (Figura 34c) a uma temperatura de 10 °C.



Figura 34 - a) *Markes Unity* 2 (vista frontal); b) *Markes Unity* 2 (vista superior); c) Armadilha fria.
Fonte: O autor.

Esse tipo de sistema permite o resfriamento da armadilha fria de maneira significativamente rápida e eficiente através de uma célula *Peltier* (um arranjo de semicondutores que atua como uma bomba térmica), descartando a necessidade de usar criogenia (MARKES, 2019). Então, os compostos são dessorvidos termicamente a 300 °C e transferidos para a coluna cromatográfica, onde ocorre a separação. As condições da corrida cromatográfica, que foram determinadas e otimizadas por Silva *et al.* (2016a), se encontram no Quadro 15.

Quadro 15 - Condições cromatográficas utilizadas neste trabalho para a análise dos HC na faixa C₄-C₁₂.

Temperatura de adsorção (<i>trap low</i>)	10 °C
Temperatura de dessorção (<i>trap high</i>)	300 °C
Temperatura da linha de transferência	190 °C
Tempo de purga da linha	1 min
Fluxo de purga da linha	20 mL min ⁻¹
Fluxo da purga do septo	3 mL min ⁻¹
Fluxo de purga da armadilha fria	80 mL min ⁻¹
Gás de arraste	Hélio 5.0
Gás de purga do Nafion® dryer	Nitrogênio 5.0
Fluxo do gás de arraste	3,5 mL min ⁻¹
Coluna	DB-624, 60 m x 0,32 mm, 1,80 µm
Temperatura do forno	27 °C – 2 min 0,8 °C min ⁻¹ até 40 °C 3 °C min ⁻¹ até 120 °C 5 °C min ⁻¹ até 240 °C
Post run	240 °C – 2 min
Detecção	Espectrometria de massas – Monitoramento seletivo de íons (SIM)

Após a separação na coluna, os compostos são direcionados para o espectrômetro de massas, onde podem ser identificados pela comparação de seus espectros com os da biblioteca NIST e pela comparação dos tempos de retenção obtidos com aqueles de um padrão certificado. Para a obtenção de espectros de massas precisos, se faz necessário o uso do monitoramento seletivo de íons (SIM), que é capaz de rastrear relações massa/carga específicas. Ainda, o SIM, que também é usado na quantificação dos HC, permite a análise de compostos que coeluem, contanto que a seleção das relações massa/carga monitoradas sejam adequadas. A Tabela 4 indica as relações massa/carga usadas na determinação de cada composto estudado.

Tabela 4 - Hidrocarbonetos estudados e suas respectivas relações massa/carga utilizadas neste trabalho.

Hidrocarboneto	m/z primária	m/z secundária	m/z terciária	m/z quaternária
isobutano	43	41	42	27
1-buteno	56	41	39	-
n-butano	43	29	27	28
trans-2-buteno	41	56	39	-
cis-2-buteno	41	56	39	-
isopentano	43	42	41	57
1-penteno	42	55	70	-
n-pentano	43	41	57	-
cis-2-penteno	55	70	42	41
isopreno	67	68	53	39
trans-2-penteno	55	70	39	42
2,2-dimetilbutano	43	57	71	-
ciclopentano	42	55	70	-
2,3-dimetilbutano	43	42	71	-
2-metilpentano	43	42	71	-
3-metilpentano	57	56	41	29
1-hexeno	56	41	84	-
n-hexano	57	43	41	29
2,4-dimetilpentano	43	57	85	-
metilciclopentano	56	69	41	42
ciclohexano	56	84	69	-
2-metilhexano	43	85	57	-
2,3-dimetilpentano	56	43	71	-
3-metilhexano	43	70	57	-
benzeno	78	77	51	50
2,2,4-trimetilpentano	57	56	43	-
n-heptano	43	57	71	-
metilciclohexano	55	98	41	-
2,3,4-trimetilpentano	43	71	70	41
2-metilheptano	43	57	70	-
3-metilheptano	43	57	85	41
tolueno	91	92	65	39
n-octano	43	57	85	-
etilbenzeno	91	106	51	65
(m+p)-xileno	91	106	105	77
n-nonano	43	57	85	-

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	m/z primária	m/z secundária	m/z terciária	m/z quaternária
o-xileno	91	106	105	77
estireno	104	78	103	-
cumeno	105	120	77	79
n-propilbenzeno	91	120	92	-
p-etiltolueno	105	120	91	77
m-etiltolueno	105	120	91	77
1,2,4-trimetilbenzeno	105	120	28	77
n-decano	43	57	71	-
o-etiltolueno	105	120	91	77
1,3,5-trimetilbenzeno	105	120	119	77
1,2,3-trimetilbenzeno	105	120	77	91
m-dietilbenzeno	119	105	134	91
p-dietilbenzeno	119	105	134	91
n-undecano	57	43	71	85
n-dodecano	57	71	85	-

Fonte: SILVA *et al.*, 2016a.

3.3.2 Construção das curvas analíticas

A quantificação foi realizada através da integração dos picos cromatográficos e de uma padronização externa, a partir de um padrão gasoso certificado *Linde* (o certificado está disponível no Anexo A), que contém 57 hidrocarbonetos com concentrações de 100 partes por bilhão em volume (ppbV).

As curvas analíticas foram construídas com a injeção de cinco volumes distintos do padrão gasoso, sempre em duplicata. Os níveis de volume foram: 2 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL e 75 mL. Os parâmetros das curvas construídas podem ser verificados no Apêndice A. Os cromatogramas típicos do branco com He, do padrão e das amostras do ar de diluição e do ar exausto, respectivamente, para os primeiros 30 minutos de corrida, são exibidos na Figura 35.

As amostras contidas em cada um dos *canisters* foram analisadas, como mínimo, por triplicata. O volume de amostra injetado no sistema cromatográfico foi determinado para cada amostra, de forma que as áreas obtidas estivessem sempre dentro das curvas analíticas construídas. Sendo assim, em alguns casos foi necessário injetar a amostra contida em cada *canister* seis vezes (dois volumes por

triplicata) para que todos os compostos analisados tivessem concentrações dentro das curvas analíticas.

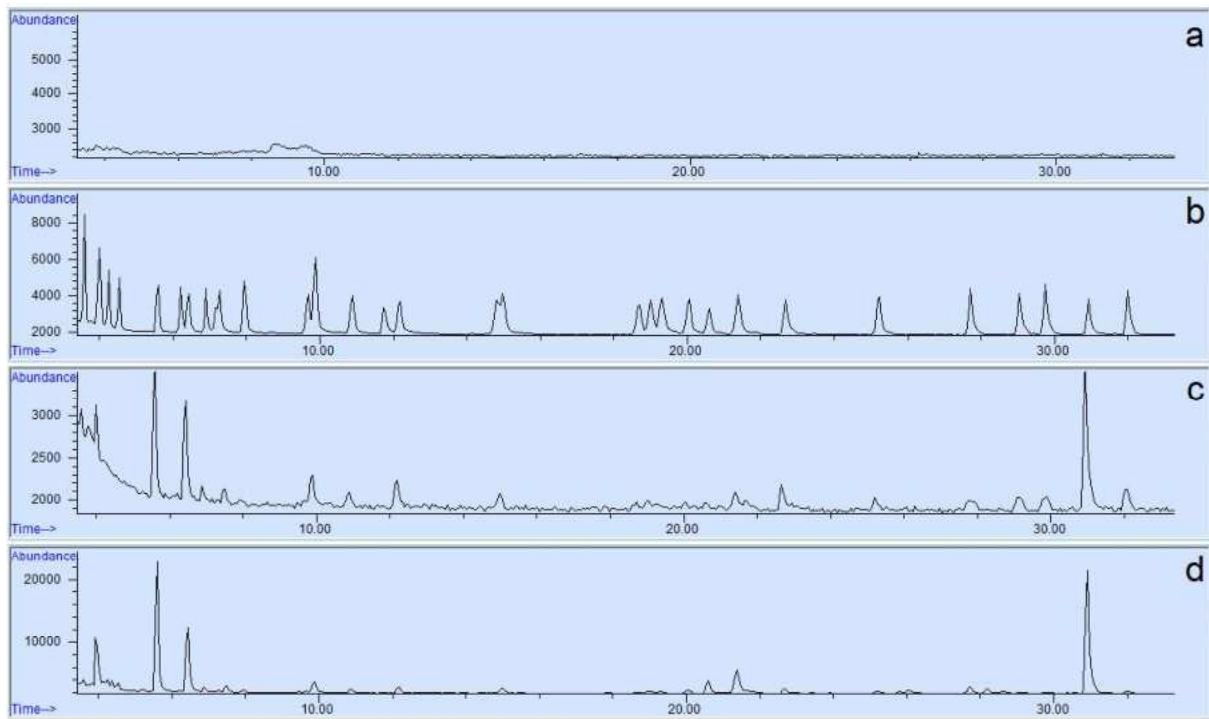


Figura 35 - Cromatogramas típicos de: a) 500 mL de branco com He; b) 30 mL de padrão gasoso; c) 200 mL de ar de diluição; d) 40 mL de gás de escapamento. Nota: A escala de abundância não é a mesma para os cromatogramas.

3.3.3 Limites de detecção e de quantificação

Neste trabalho foi adotada a relação sinal-ruído para a determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ). Considerou-se a relação sinal-ruído de 5:1 para o LD e 10:1 para o LQ. Não foi possível adotar a relação 3:1 usualmente citada na literatura para a determinação do LD por conta das limitações do injetor, que permite injeções de, no mínimo, 1 mL. As relações sinal-ruído usadas foram atingidas ao injetar-se 1 mL e 2 mL de padrão gasoso, respectivamente, fornecendo os intervalos aproximados de 0,2 – 0,7 ng para o LD e 0,4 – 1,4 ng para o LQ. É importante ressaltar que tanto o LD como o LQ de um composto analisado dependem de sua massa molar, portanto os limites dos intervalos citados representam o composto mais leve (1-buteno) e o mais pesado (n-dodecano). Os valores exatos de LD e LQ para todos os compostos estão disponíveis no Apêndice B.

3.3.4 Cálculo das emissões

Após a integração dos picos cromatográficos, é necessário transformar as áreas obtidas em concentração de HC no ar para, posteriormente, chegar ao valor de emissão em unidade de massa pela distância percorrida. A primeira transformação é feita através da equação 3:

$$V_{EQP} = \frac{(S - b)}{a} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde:

V_{EQP} é o volume equivalente de padrão gasoso, expresso em mL;

S é a área do pico cromatográfico;

b é o coeficiente linear da reta;

a é o coeficiente angular da reta.

A partir do volume equivalente de padrão gasoso, obtém-se a concentração de HC na amostra (gás do escapamento diluído ou ar de diluição):

$$C_A = \frac{V_{EQP} * C_P}{V_I} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde:

C_A é a concentração do HC na amostra (gás do escapamento diluído ou ar de diluição), expressa em ppbV;

V_{EQP} é o volume equivalente de padrão gasoso, expresso em mL;

C_P é a concentração do HC no padrão gasoso, expressa em ppbV;

V_I é o volume de amostra injetado, expresso em mL.

Que pode ser facilmente convertido para concentração em partes por bilhão de carbono (ppbC):

$$C_{AC} = C_A * N_C \quad (\text{Eq. 5})$$

onde:

C_{AC} é a concentração do HC na amostra, expressa em ppbC;

C_A é a concentração do HC na amostra, expressa em ppbV;

N_C é o número de átomos de carbono que o HC contém.

Entretanto, como já foi apontado, as emissões devem ser expressas em massa de HC por distância percorrida. Desta forma, é necessária a transformação da unidade de concentração em ppbV para $\mu\text{g m}^{-3}$:

$$C_M = C_G * d \quad (\text{Eq. 6})$$

onde:

C_M é a concentração do HC no gás amostrado, expressa em $\mu\text{g m}^{-3}$;

C_G é a concentração do HC no gás amostrado, expressa em ppbV;

d é a densidade do HC a 20 °C e 1 atm, expressa em g L^{-1} (Apêndice C).

E obter a massa emitida do HC em cada fase (após a correção pela diluição da amostra) como mostrado na equação 7:

$$M = V_{TC} * \left[C_{MF} - C_{MD} \left(1 - \frac{1}{R_D} \right) \right] * 10^{-6} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde:

M é a massa emitida do HC, expressa em g;

V_{TC} é o volume total corrigido do gás de escapamento diluído, expresso em m^3 ;

C_{MF} é a concentração do HC no gás de escapamento amostrado em uma fase, expressa em $\mu\text{g m}^{-3}$;

C_{MD} é a concentração do HC na amostra coletada para o ar de diluição, expressa em $\mu\text{g m}^{-3}$;

R_D é a razão de diluição entre o gás emitido pelo veículo e o ar de diluição.

Assim, após obter a massa emitida de cada HC (em g) para cada fase, é possível calcular a emissão de cada HC em unidades de g km⁻¹, usando a equação 8:

$$Y_F = \frac{M_F}{D_F} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde:

Y_F é a emissão do HC em uma fase, expressa em g km⁻¹;

M_F é a massa emitida do HC em uma fase, expressa em g;

D_F é a distância percorrida pelo veículo em uma fase, expressa em km.

E a emissão ponderada para todo o ensaio, conforme a norma ABNT NBR 6601:

$$Y_P = 0,43 * \left(\frac{M_{TF} + M_E}{D_{TF} + D_E} \right) + 0,57 * \left(\frac{M_{TQ} + M_E}{D_{TQ} + D_E} \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

onde:

Y_P é a emissão ponderada do HC, expressa em g km⁻¹;

M_{TF} é a massa emitida do HC na fase transitória da partida a frio, expressa em g;

M_E é a massa emitida do HC na fase estabilizada, expressa em g;

M_{TQ} é a massa emitida do HC na fase transitória da partida a quente, expressa em g;

D_{TF} é a distância percorrida pelo veículo na fase transitória da partida a frio, expressa em km;

D_E é a distância percorrida pelo veículo na fase estabilizada, expressa em km;

D_{TQ} é a distância percorrida pelo veículo na fase transitória da partida a quente, expressa em km.

É possível notar que os valores de massa e de distância percorrida (M_E e D_E) durante a fase 2 (fase estabilizada da partida a frio) se repetem na equação, conforme mencionado anteriormente, já que a fase estabilizada da partida a quente não é executada. Os valores de distância percorrida, volume de amostra coletada nas balões e fatores de diluição para cada fase, são fornecidos pelo sistema de controle de cada teste e variam ligeiramente de um teste para outro.

3.3.5 Estabilidade das amostras

Geralmente, as amostras mantidas em *canisters* apresentam uma vida útil de trinta dias, de acordo com a US EPA e com diversos fabricantes de *canisters*. Entretanto, os testes de estabilidade realizados não englobam um número significativo de condições atmosféricas, implicando em uma variabilidade da vida útil da amostra (SILVA *et al.*, 2016).

Segundo a US EPA, há diversos mecanismos que causam variações nas concentrações de HC dentro dos *canisters*, como: dissolução dos HC na água condensada nas paredes internas dos *canisters*, perdas por adsorção em sítios ativos, reações envolvendo os HC e outros poluentes que são coletados concomitantemente, hidrólise e degradação biológica (US EPA, 1999). Durante a implementação do método TO-15 pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição, Silva *et al.* (2016a) determinaram que as amostras ambientais mantinham sua integridade por aproximadamente 15 dias.

Para amostras de emissões veiculares, a CARB recomenda que a análise seja feita o mais rápido possível, em decorrência da alta concentração de aldeídos e etanol não queimado, além de serem consideravelmente mais concentradas que amostras ambientais (CARB, 2015). Por este motivo, neste trabalho, as análises foram realizadas no prazo máximo de 72 horas após as coletas, com prioridade para as amostras mais concentradas, que foram analisadas no mesmo dia da coleta. Para o período mencionado de 72 horas, as amostras permaneceram estáveis e as análises cromatográficas apresentaram repetibilidade dentro do erro do método (25%).

3.4 CÁLCULO DA REATIVIDADE

Conforme mencionado anteriormente, a escala MIR pode ser usada na estimativa do impacto relativo dos COV na formação de ozônio troposférico, expressando a massa de ozônio formada pela adição de uma massa de um determinado COV às emissões, sob uma condição atmosférica específica. Como as condições usadas no desenvolvimento da escala MIR correspondem a cenários típicos dos Estados Unidos, pode haver divergências em relação à reatividade real desses compostos em outros tipos de ambientes. Porém, como o objetivo deste trabalho é comparar os valores de reatividade com aqueles obtidos em outros países, foi usada a escala MIR, proposta por Carter, como é habitual neste tipo de estudo (CARTER, 2010a).

3.4.1 Potencial formador de ozônio

Uma maneira bastante utilizada para avaliar este impacto é através do cálculo do potencial formador de ozônio (do inglês *ozone-forming potential*, OFP). O OFP prediz quantos gramas de ozônio podem ser formados a partir das emissões de um veículo ao percorrer um quilômetro. Tal potencial, para a mistura de HC, pode ser calculado a partir do somatório do produto da emissão de cada HC e seu respectivo coeficiente MIR:

$$OFP_F = \sum Y_{Fi} * MIR_i \quad (\text{Eq. 10})$$

onde:

OFP_F é o potencial formador de ozônio calculado para uma fase, expresso em g O₃ km⁻¹;

Y_{Fi} é a emissão de cada HC (i) determinada em uma dada fase, expressa em g km⁻¹;

MIR_i é o valor do coeficiente MIR para cada HC (i) (Tabela 5).

E o valor ponderado para o ensaio (ou seja, considerando todas as fases do ciclo):

$$OFP_P = \sum Y_{Pi} * MIR_i \quad (\text{Eq. 11})$$

onde:

OFP_P é o potencial formador de ozônio ponderado para o ensaio, expresso em g O₃ km⁻¹;

Y_{Pi} é a emissão ponderada para cada HC (i), segundo a equação 7, expressa em g km⁻¹;

MIR_i é o valor do coeficiente MIR para cada HC (i) (Tabela 5).

A Tabela 5 apresenta os valores de coeficiente MIR determinados por Carter para os HC contidos no padrão gasoso utilizado neste trabalho (CARTER, 2010b).

Tabela 5 - Valores de coeficiente MIR para os HC estudados determinados por Carter.

Hidrocarboneto	MIR
isobutano	1,23
1-buteno	9,73
n-butano	1,15
trans-2-buteno	15,16
cis-2-buteno	14,24
isopentano	1,45
1-penteno	7,21
n-pentano	1,31
cis-2-penteno	10,38
isopreno	10,61
trans-2-penteno	10,56
2,2-dimetilbutano	1,17
ciclopentano	2,39
2,3-dimetilbutano	0,97
2-metilpentano	1,50
3-metilpentano	1,80
1-hexeno	5,49
n-hexano	1,24
2,4-dimetilpentano	1,55
metilciclopentano	2,19
ciclohexano	1,25
2-metilhexano	1,19
Continua...	

Continuação	
Hidrocarboneto	MIR
2,3-dimetilpentano	1,34
3-metilhexano	1,61
benzeno	0,72
2,2,4-trimetilpentano	1,26
n-heptano	1,07
metilciclohexano	1,70
2,3,4-trimetilpentano	1,03
2-metilheptano	1,07
3-metilheptano	1,24
tolueno	4,00
n-octano	0,90
etilbenzeno	3,04
(m+p)-xileno	7,79
n-nonano	0,78
o-xileno	7,64
estireno	1,73
cumeno	2,52
n-propilbenzeno	2,03
(m+p)-etiltolueno	5,92
1,2,4-trimetilbenzeno	8,87
n-decano	0,68
o-etiltolueno	5,59
1,3,5-trimetilbenzeno	11,76
1,2,3-trimetilbenzeno	11,97
m-dietylbenzeno	7,10
p-dietylbenzeno	4,43
n-undecano	0,61
n-dodecano	0,55

Fonte: CARTER, 2010b.

3.4.2 MIR específico

Por outro lado, existe mais uma forma de mensurar o impacto já apresentado, através do cálculo do MIR específico, que indica a reatividade da mistura de HC emitida durante todo o ensaio ou em cada fase individualmente. A partir dos dados obtidos para as emissões de cada HC, é possível avaliar a reatividade desta mistura a partir das equações:

$$MIR_E = \frac{OFP_F}{\sum Y_{Fi}} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde:

MIR_E é o MIR específico da mistura de HC emitida em uma fase;
 OFP_F é o potencial formador de ozônio para uma fase (considerando todos os compostos, segundo a equação 9), expresso em g O₃ km⁻¹;
 Y_{Fi} é a emissão de cada HC em uma fase, expressa em g km⁻¹.

Ainda, é possível obter o valor de MIR ponderado para o teste:

$$MIR_p = \frac{OFP_p}{\sum Y_{pi}} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde:

MIR_p é o valor de MIR ponderado para o teste;
 OFP_p é o potencial formador de ozônio ponderado para o ensaio, expresso em g O₃ km⁻¹;
 Y_{pi} é a emissão ponderada para cada HC, expressa em g km⁻¹.

3.5 FONTES DE INCERTEZAS EM ENSAIOS VEICULARES

Como já foi dito anteriormente, parâmetros operacionais do veículo, como a forma que o motorista o conduz, podem influenciar diretamente os resultados do ensaio. Entretanto, fatores como as medições e as calibrações dos sensores e instrumentos também são significativos e devem ser levados em consideração. Por exemplo, os sistemas de medição da distância percorrida, do volume de gás emitido e da razão de diluição devem ser cuidadosamente verificados, já que os resultados apresentam forte dependência dessas variáveis. Os cálculos das incertezas envolvidas em um ensaio dinamométrico são descritos detalhadamente por Melo (2006).

Joumard e colaboradores (2009) investigaram a influência de vinte parâmetros na medida de emissões veiculares em dinamômetros de chassis. Dentre os vinte, seis

deles se comportaram como altamente influenciadores: estratégia de mudança de marcha, quilometragem do veículo, temperatura ambiente, umidade relativa do ar, razão de diluição e ciclo de direção. Para os quatro primeiros, foi possível desenvolver fatores de correção. O estudo envolveu mais de 3000 ensaios em 183 veículos.

Haskew e Liberty (2011), realizaram testes usando gasolina aditivada com etanol em várias proporções (E6, E45.5 e E85). Foram repetidos quatro ensaios usando o mesmo combustível, veículo, motorista e condições do teste, sendo obtidas diferenças de até 30%, em relação ao valor médio (a determinação foi realizada para a fase de partida a frio – Fase 1).

Em relação à determinação de HC por meio da cromatografia gasosa, dois tipos de detectores são usualmente utilizados. Para o detector de ionização de chama (FID), a calibração é executada, geralmente, mediante o uso de propano como gás de referência, como é descrito pelos métodos CARB 1002 e 1003. Neste caso, é necessário aplicar uma correção do fator de resposta para cada composto estudado, além de considerar os fatores de resposta do etanol e do acetaldeído consideravelmente menores que 1. Por outro lado, quando a determinação é feita mediante a espectrometria de massas, normalmente é usado um padrão de calibração contendo todos os compostos de interesse, como é descrito no método TO-15. Para esta situação, deve ser levado em conta que os padrões certificados disponíveis no mercado não contêm muitos dos compostos pouco abundantes ou pouco reativos. Como consequência de todos esses aspectos mencionados, os métodos podem levar a diferentes resultados (US EPA, 1999; CARB, 2015).

Há outros métodos, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Ropkins *et al.* (2006) descreveram que as medições de HC totais por FTIR não são equivalentes àquelas realizadas com um FID, já que os analisadores medem propriedades diferentes dos hidrocarbonetos e são calibrados de maneiras diferentes. De modo geral, as determinações feitas por FTIR fornecem valores mais baixos do que as com um FID (DAHAM *et al.*, 2005) e, além disso, tal método não é certificado pelas agências ambientais.

A metodologia escolhida para a coleta também influencia a integridade das amostras. Quando balões de Tedlar® são usados, os métodos CARB recomendam a análise das amostras da fase 1 dentro de oito horas, enquanto as demais amostras podem ser analisadas em até um dia (CARB, 2015). Quando a coleta é feita com *canisters*, porém, a amostra mantém sua integridade por mais tempo. Experimentos

realizados no laboratório mostram que as amostras permanecem inalteradas dentro de 72 horas.

Finalmente, a incerteza envolvida na análise de amostras gasosas é consideravelmente grande, principalmente por conta da sua manipulação e da injeção de pequenas massas de ar. Essa incerteza, que normalmente é da ordem de 20% a 30% para cada determinação, se propaga ao ser feito o desconto do valor do branco no ar exausto diluído. Por todos os motivos listados, os resultados só podem ser rigorosamente comparados caso sejam oriundos de um mesmo método.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARÂMETROS DOS ENSAIOS VEICULARES

Foram realizados treze ensaios envolvendo três veículos diferentes (PROCONVE L4, L5 e L6), sendo seis com E22 e sete com E100 como combustível. Como já mencionado, os parâmetros obtidos durante os ensaios veiculares, como a distância percorrida e o volume de gás emitido em uma dada fase, são cruciais para o cálculo final das emissões. As Tabelas 6-8 expressam, de forma resumida, os parâmetros mais relevantes obtidos para os ensaios com os três veículos.

Tabela 6 - Parâmetros dos ensaios veiculares para o veículo PROCONVE L4. Resultados fornecidos pelo LEV.

Combustível Ensaio	E22		E100		
	1	2	1	2	3
Fase 1					
Fator de diluição	16,044	16,065	16,395	16,317	16,380
Tempo / s	507,1	507,4	507,5	507,6	507,5
Distância / km	5,775	5,770	5,781	5,754	5,762
Volume de ar coletado / m³	76,21	76,38	76,60	76,71	76,96
Autonomia / km L⁻¹	11,384	11,375	7,944	7,838	8,010
Fase 2					
Fator de diluição	23,174	23,202	24,673	24,452	24,742
Tempo / s	866,6	866,5	866,8	866,9	866,3
Distância / km	6,204	6,207	6,191	6,208	6,169
Volume de ar coletado / m³	130,01	130,20	130,74	131,00	131,29
Autonomia / km L⁻¹	10,633	10,645	7,641	7,560	7,837
Fase 3					
Fator de diluição	17,889	17,956	19,167	18,956	18,963
Tempo / s	507,3	507,3	507,7	866,9	507,1
Distância / km	5,777	5,783	5,739	6,208	5,738
Volume de ar coletado / m³	76,00	76,06	76,40	76,57	76,69
Autonomia / km L⁻¹	12,823	12,874	9,292	9,184	9,369

Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios veiculares para o veículo PROCONVE L5. Resultados fornecidos pelo LEV.

Combustível Ensaio	E22		E100	
	1	2	1	2
Fase 1				
Fator de diluição	18,327	18,254	18,638	18,981
Tempo / s	507,6	507,6	508,9	509,0
Distância / km	5,780	5,799	5,814	5,763
Volume de ar coletado / m³	76,58	76,57	77,26	76,96
Autonomia / km L⁻¹	13,096	12,870	9,240	9,376
Fase 2				
Fator de diluição	28,549	29,044	30,468	30,714
Tempo / s	867,5	867,4	867,3	867,1
Distância / km	6,228	6,271	6,241	6,190
Volume de ar coletado / m³	130,67	130,70	131,65	130,98
Autonomia / km L⁻¹	13,424	13,378	9,933	10,005
Fase 3				
Fator de diluição	21,560	21,799	23,222	23,292
Tempo / s	507,8	507,8	507,8	507,7
Distância / km	5,804	5,809	5,814	5,799
Volume de ar coletado / m³	76,38	76,48	76,92	76,47
Autonomia / km L⁻¹	15,708	15,562	11,745	10,300

Tabela 8 - Parâmetros dos ensaios veiculares para o veículo PROCONVE L6. Resultados fornecidos pelo LEV.

Combustível	E22		E100	
	Ensaio	1	2	1
Fase 1				
Fator de diluição	16,701	17,702	17,051	19,262
Tempo / s	507,3	507,5	507,9	510,0
Distância / km	5,782	5,756	5,767	5,736
Volume de ar coletado / m³	77,58	77,30	76,94	74,74
Autonomia / km L⁻¹	11,569	12,499	7,932	8,877
Fase 2				
Fator de diluição	26,098	27,126	26,751	29,589
Tempo / s	867,0	867,0	866,8	870,2
Distância / km	6,202	6,203	6,204	6,133
Volume de ar coletado / m³	132,60	131,85	131,09	132,66
Autonomia / km L⁻¹	12,494	12,587	8,154	8,870
Fase 3				
Fator de diluição	18,919	20,130	19,536	22,22
Tempo / s	507,1	507,2	507,3	508,6
Distância / km	5,765	5,753	5,764	5,745
Volume de ar coletado / m³	77,45	77,02	76,56	77,44
Autonomia / km L⁻¹	13,289	14,436	9,206	10,407

4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Dos 52 HC na faixa C₄-C₁₂ presentes no padrão de calibração, apenas 35 tiveram suas concentrações > LD em pelo menos um ensaio, seja no ar de diluição ou no ar de escapamento, conforme mostrado na Tabela 9. Dentre estes HC, ocorre coeluição de dois pares, m-xileno com p-xileno e m-etiltolueno com p-etiltolueno. Portanto, os resultados são expressos como a soma desses compostos para cada par: (m+p)-xileno e (m+p)-etiltolueno, respectivamente.

Tabela 9 - HC com concentrações > LD nos ensaios veiculares realizados neste trabalho.

Átomos de Carbono	Hidrocarbonetos
C ₄	isobutano, 1-buteno e n-butano
C ₅	isopentano, n-pentano, cis-2-penteno e trans-2-buteno
C ₆	2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano e benzeno
C ₇	3-metilhexano, tolueno, n-heptano e metilciclohexano
C ₈	2,2,4-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano, n-octano, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno e o-xileno
C ₉	n-nonano, cumeno, n-propilbenzeno, o-etiltolueno, m-etiltolueno, p-etiltolueno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,3-trimetilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno
C ₁₀	n-decano, m-dietilbenzeno e p-dietilbenzeno

Foi constatado que, ao longo do ensaio, as concentrações dos compostos presentes no ar de diluição variaram consideravelmente. A variação observada é devida, provavelmente, à retirada do ar ambiente pelo sistema AVC e pelo próprio motor do veículo, e à subsequente renovação daquele, além de possíveis contribuições de emissões evaporativas. Isto significa que é essencial determinar as concentrações de HC no ar de diluição em todas as fases, não somente em uma delas. Esta medida minimiza os erros associados ao desconto do ar de diluição do gás de escapamento. A Figura 36 ilustra a variação observada para os picos cromatográficos do tolueno em um dos ensaios.

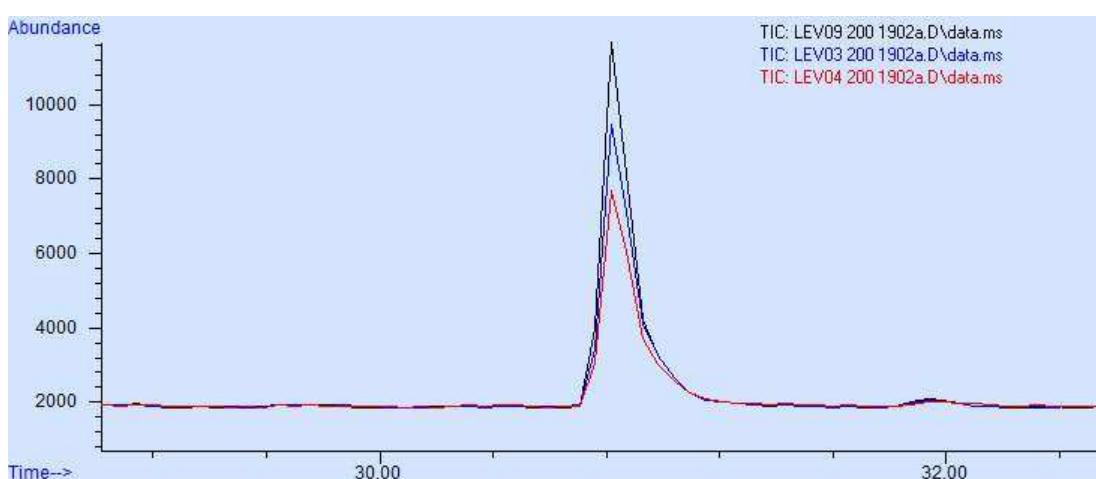


Figura 36 - Comparação dos picos cromatográficos do tolueno no ar de diluição em diferentes fases do ensaio. A fase 1 está representada pela curva preta, a fase 2 pela azul e a fase 3 pela vermelha.

De uma forma geral, para todos os ensaios realizados, independentemente do veículo e do combustível usado, a emissão de HC sempre foi maior na fase transitória da partida a frio (Fase 1), seguida pela fase transitória da partida a quente (Fase 3) e pela fase estabilizada da partida a frio (Fase 2), nesta ordem.

4.2.1 Hidrocarbonetos não metano totais

Nos ensaios dinamométricos é realizada a determinação de CH₄, HC totais e NMHC totais, conforme a norma técnica ABNT NBR 6601, usando um detector de ionização de chama (FID). Tais informações são valiosas, pois podem fornecer uma estimativa da participação dos HC especiados na faixa C₄-C₁₂ dentro de todo o grupo de NMHC emitidos, e por esse motivo serão apresentados neste trabalho. No entanto, os resultados não são diretamente comparáveis, uma vez que a determinação de NMHC inclui HC na faixa C₂-C₃, assim como etanol não queimado e aldeídos.

4.2.1.1 *Ensaios com gasolina E22*

Foram executados seis ensaios com E22, sendo dois para cada veículo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10. Como já mencionado, pode ser observada a variação nas concentrações dos NMHC totais no ar de diluição. Já para o ar de escapamento, a concentração obtida na fase 1 foi maior que a concentração obtida na fase 3 que, por sua vez, foi maior que a obtida na fase 2 em quatro dos cinco ensaios (não houve medição de NMHC no segundo ensaio do veículo PROCONVE L6). Para esta última observação, a justificativa pode ser dada em função do desempenho do catalisador e do funcionamento do motor. Na fase 1, o motor do veículo ainda está frio e, desta forma, o catalisador ainda não atingiu o máximo de eficiência, aumentando a emissão de HC não queimados. Quando o veículo atinge a fase 2, o catalisador alcança um funcionamento pleno e isto reduz drasticamente as emissões. Como há uma interrupção de 10 minutos entre as fases 2 e 3, o esfriamento do veículo, mesmo que pequeno, já é capaz de diminuir esta eficiência, e a emissão na última fase é intermediária às duas primeiras fases.

Tabela 10 – Concentrações totais de NMHC determinadas nos ensaios com E22. Resultados fornecidos pelo LEV.

Veículo	Ensaio	Fase	Concentração de NMHC / ppmC		
			Ar de escapamento	Ar de diluição	Concentração líquida
PROCONVE L4	1	1	43,381	1,942	41,560
		2	3,311	1,875	1,517
		3	8,834	1,743	7,188
	2	1	44,035	2,022	42,139
		2	2,819	1,391	1,488
		3	8,952	1,111	7,903
PROCONVE L5	1	1	39,035	2,821	36,368
		2	2,591	1,910	0,747
		3	3,607	1,535	2,143
	2	1	36,330	1,671	34,750
		2	2,391	1,684	0,765
		3	3,536	1,487	2,117
PROCONVE L6	1	1	10,633	4,368	6,526
		2	4,088	-0,407*	4,480
		3	3,250	3,047	0,365
	2	1	NR	NR	NR
		2	NR	NR	NR
		3	NR	NR	NR

Nota: NR - Ensaio não realizado; * valor negativo indicado no relatório de teste.

A diferença obtida entre os veículos está de acordo com as mudanças impostas pelo PROCONVE. Observa-se uma queda de aproximadamente 15% para as concentrações de HC na fase 1 entre os veículos PROCONVE L4 e L5. Uma redução ainda maior pode ser observada entre os veículos PROCONVE L5 e L6 (aproximadamente 82%) e isto se deve principalmente ao fato de o veículo mais novo apresentar um sistema de injeção direta de gasolina (do inglês *Gasoline Direct Injection*, GDI). Neste tipo de injeção, o combustível é introduzido como um spray diretamente no câmara de combustão, permitindo uma maior compressão do pistão e, consequentemente, uma maior eficiência (BOSCH, 2014; MMA, 2019; VENTURA; SOARES; LOPES, 2019).

4.2.1.2 Ensaios com etanol E100

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11. As mesmas observações feitas para os ensaios com gasolina E22 podem ser realizadas neste caso. A única grande diferença notável é que todos os veículos emitiram em torno de três vezes mais HC usando E100 do que quando usaram E22. Este resultado reforça a importância da especiação de HC em emissões de veículos movidos a etanol, para verificar quais são esses compostos e qual a sua reatividade.

Tabela 11 - Concentrações totais de NMHC determinadas nos ensaios com E100. Resultados fornecidos pelo LEV.

Veículo	Ensaio	Fase	Concentração de NMHC / ppmC		
			Ar de escapamento	Ar de diluição	Concentração líquida
PROCONVE L4	1	1	111,391	2,589	108,960
		2	2,822	1,970	0,932
		3	5,380	1,695	3,774
	2	1	118,302	1,952	116,470
		2	2,657	1,627	1,096
		3	5,578	1,431	4,223
	3	1	120,245	1,320	119,005
		2	2,609	1,146	1,510
		3	6,647	0,926	5,771
PROCONVE L5	1	1	102,714	-0,264*	102,965
		2	0,066	-0,798*	0,838
		3	0,987	-1,080*	2,021
	2	1	92,170	2,069	90,210
		2	2,556	1,653	0,957
		3	3,775	1,535	2,306
PROCONVE L6	1	1	21,572	2,688	19,042
		2	3,164	3,619	0,113
		3	2,910	2,685	0,362
	2	1	19,070	2,316	16,874
		2	2,528	2,495	0,117
		3	2,482	2,129	0,448

Nota: * valor negativo indicado no relatório de teste.

4.2.2 Hidrocarbonetos C₄-C₁₂

A análise cromatográfica permitiu a determinação de HC na faixa de quatro a doze carbonos. Como já foi citado, 35 HC foram encontrados com concentrações >LD ao menos uma vez em todos os ensaios, independente do veículo ou do combustível.

4.2.2.1 Ensaios com gasolina E22

4.2.2.1.1 Fase 1

Dentre os 35 HC, até 30 deles foram encontrados em concentrações acima do limite de quantificação nas amostras da fase 1. Todos os compostos observados na fase 1, acima ou abaixo do limite de quantificação, seja no ar de diluição como no ar de escapamento, podem ser consultados no Apêndice D. Na Tabela 12 estão dispostos os valores de concentração líquida dos HC emitidos durante a fase 1.

Tabela 12 - Concentração líquida de NMHC C₄-C₁₂ na fase 1 com E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Hidrocarboneto	Veículo						
	PROCONVE L4		PROCONVE L5		PROCONVE L6		
	Ensaio	1	2	1	2	1	2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12,38	<LQ	
1-buteno	681,1	725,5	301,3	346,8	176,7	25,05	
n-butano	363,2	211,9	156,1	81,32	74,5	17,95	
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
isopentano	1526	3080	1364	947,2	707,6	306,7	
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-pentano	1323	1995	1068	807,4	541,9	200,4	
cis-2-penteno	129,5	122,5	34,43	54,17	19,99	<LQ	
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
trans-2-penteno	250,6	297,5	143,7	98,57	11,00	<LQ	
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilpentano	287,3	282,3	200,3	127,5	68,23	38,87	

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação					
	Veículo		Ensaios		Veículo	
	PROCONVE L4	PROCONVE L5	1	2	PROCONVE L6	1
			Ensaios			2
3-metilpentano	153,5	186,3	141,6	121,9	80,23	27,04
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	262,1	304,0	187,4	132,3	79,88	39,87
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	158,0	195,2	129,9	102,8	27,53	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	132,4	184,8	173,3	142,0	<LD	<LD
benzeno	805,1	1094	988,1	687,5	257,3	157,9
2,2,4-trimetilpentano	1030	1480	1035	702,2	363,2	163,6
n-heptano	180,2	189,4	137,0	118,9	56,22	18,19
metilciclohexano	102,0	116,7	108,0	<LQ	<LD	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	267,1	363,1	243,2	207,2	<LD	56,69
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	4809	6105	4213	3163	896,4	651,2
n-octano	38,30	96,31	88,87	<LQ	39,44	<LQ
etilbenzeno	192,6	321,5	247,5	186,8	33,70	0,25
(m+p)-xileno	382,7	719,6	416,7	381,2	76,33	2,79
n-nonano	120,7	95,87	<LQ	142,8	11,51	<LQ
o-xileno	142,7	279,0	137,4	161,1	23,23	0*
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
n-propilbenzeno	27,55	42,29	<LQ	117,7	23,05	0*
(m+p)-etiltolueno	199,4	286,6	164,0	232,9	37,04	0*
1,2,4-trimetilbenzeno	82,99	113,4	<LQ	91,84	11,68	0*
n-decano	113,0	121,0	<LQ	203,0	29,18	<LQ
o-etiltolueno	79,94	97,53	<LQ	70,68	<LD	0*
1,3,5-trimetilbenzeno	236,7	364,8	187,5	179,2	41,41	0*
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	21,37	<LD
m-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	16,51	<LQ
p-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	31,89	<LQ
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
TOTAL	14077	19470	11867	9608	3770	1707

Nota: <LQ - Abaixo do limite de quantificação; <LD - Abaixo do limite de detecção; *Concentrações líquidas negativas foram consideradas iguais a zero.

Os cinco HC mais abundantes em todos os ensaios, para os três veículos, foram: tolueno, isopentano, n-pentano, 2,2,4-trimetilpentano e benzeno, nesta ordem, sugerindo que a natureza dos compostos independe da tecnologia do motor. Esses compostos são responsáveis por conferir uma alta octanagem à gasolina, ou seja, uma alta capacidade de resistir à detonação. Os resultados apresentaram boa concordância com trabalhos publicados em outros países (SCHUETZLE *et al.*, 1994; NAKASHIMA *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2013). No entanto, a composição da emissão não é totalmente igual, já que ela pode estar relacionada à composição da gasolina.

Outra constatação é que alguns compostos apresentaram concentração menor no gás de escapamento do que no ar de diluição, fornecendo valores negativos de concentração líquida. Isso pode ser devido à incerteza da determinação de valores muito próximos ao LQ e, também, pode indicar que alguns compostos presentes no ar ambiente são consumidos no processo de combustão. Esses compostos foram indicados na Tabela 12 e, também, foram indicados os compostos com concentrações com valores < LD e < LQ. O mesmo critério foi adotado para os resultados obtidos para as outras fases e com E100.

A variabilidade observada entre os dois testes do mesmo veículo está de acordo com alguns trabalhos da literatura. Haskew e Liberty (2011) realizaram quatro ensaios com um tipo de gasolina aditivada, repetindo as mesmas condições de teste. Os resultados apresentaram diferenças de até 30% em relação ao valor médio. Neste trabalho as diferenças dos valores individuais referentes à média para os veículos L4 e L5 foram de 16 e 10%, respectivamente. Para o veículo L6 a diferença foi de 38%, uma vez que as concentrações do ar de mistura e do gás de escapamento eram mais próximas. Para fins comparativos, as concentrações de etilbenzeno e (m+p)-xileno no ar de diluição da fase 1 (no segundo ensaio com o veículo L6) foram 48,80 e 108,7 ppbC, respectivamente, enquanto no gás de escapamento suas concentrações foram 49,10 e 111,5 ppbC, nesta ordem (Apêndice D).

Houve a presença de todos os BTEX nos ensaios com os veículos PROCONVE L4 e L5 e em um dos ensaios com o veículo L6. No segundo ensaio deste veículo, no entanto, foi observada uma variação negativa na concentração de o-xileno.

Na Figura 37 é apresentada a distribuição dos compostos por classe (alcanos, alcenos, cicloalcanos e aromáticos) no gás de escapamento da fase 1. Pode ser observado que a contribuição média das classes de HC emitidos apresentou pouca

variação, ou pelo menos uma variação dentro do erro de 25% do método. Pode-se notar, na Figura 37, que alcanos e aromáticos correspondem a mais de 90% das emissões, enquanto os alcenos participaram pouco e os cicloalcanos apareceram como traços.

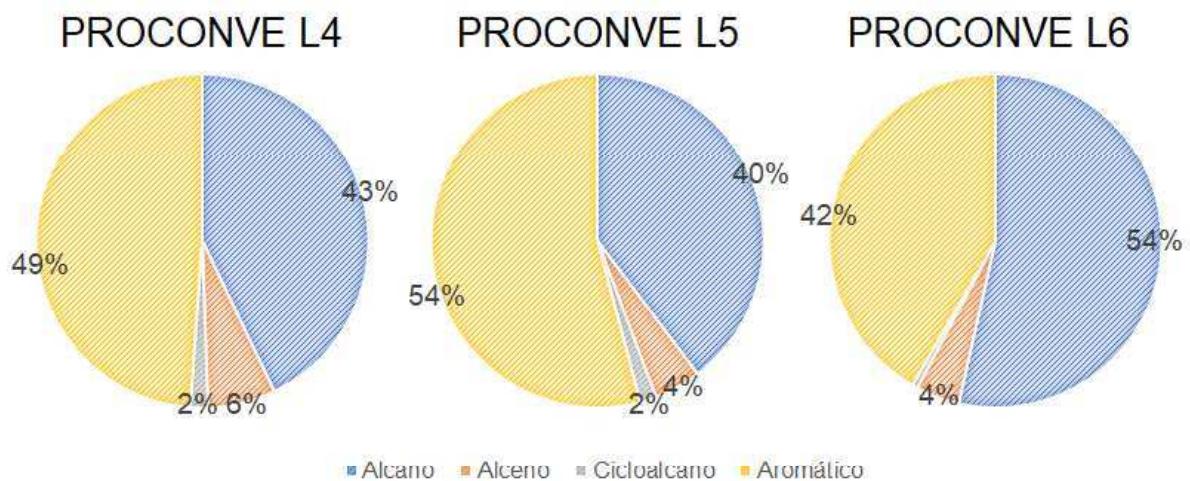


Figura 37 - Contribuição média das classes de HC na fase 1, nos três veículos estudados, utilizando E22

Finalmente, destaca-se que as concentrações obtidas para os HC C₄-C₁₂ variaram entre aproximadamente 30 a 50% do valor total de NMHC determinado usando um detector FID e reportado no relatório de testes do LEV. Melo e colaboradores (2013) encontraram 21% de HC na faixa C₂-C₃, e esta fração não foi determinada neste trabalho. O valor menor obtido na determinação cromatográfica era esperado já que a determinação de NMHC totais inclui HC em toda a faixa de dois a doze átomos de carbono, aldeídos e etanol não queimado. Além disso a calibração é realizada de forma diferente. No método cromatográfico cada um dos compostos é determinado individualmente e sua concentração calculada inicialmente em unidades de massa por volume. A transformação de unidades para ppmC, é realizada considerando o número de átomos de carbono específico de cada composto. A calibração do FID é realizada usando propano como gás de referência.

4.2.2.1.2 Fase 2

As concentrações determinadas no ar de diluição e no gás de escapamento estão informadas no Apêndice D e os valores líquidos de concentração para cada

composto estão informados na Tabela 13. Em relação às concentrações líquidas, os valores obtidos na fase 2 foram menores que os das fases 1 e 3 para todos os testes, conforme já mencionado. A concentração de tolueno continua sendo a maior dentre os HC, mas os demais HC não apresentaram uma tendência clara entre os veículos como na fase 1.

A maior variabilidade observada entre as duplicatas, com diferenças entre 28 e 59% em relação ao valor médio, se deve ao fato das diferenças entre as concentrações do ar de diluição e do ar de escapamento serem bem pequenas (em muitos casos menores que 25%). Um modo de contornar este empecilho seria a utilização de ar zero (ar isento de HC) como ar de diluição.

Tabela 13 - Concentração líquida de NMHC C₄-C₁₂ na fase 2 com E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Hidrocarboneto	Veículo					
	PROCONVE L4		PROCONVE L5		PROCONVE L6	
	Ensaios	1	2	1	2	1
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,82	<LQ
1-buteno	14,48	12,33	0*	9,80	<LD	<LQ
n-butano	47,82	31,74	23,86	2,83	0	2,97
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	36,12	181,0	35,84	28,14	44,31	5,69
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	58,00	97,42	4,75	14,62	0*	0*
cis-2-penteno	0*	0*	<LQ	0*	0*	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	0*	6,79	1,03	0*	2,34	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	4,23	9,70	6,39	1,47	0*	<LQ
3-metilpentano	0*	7,79	4,86	0*	0*	LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	0*	11,81	<LQ	0*	12,19	<LQ
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	0*	4,89	9,33	<LQ	0*	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Continua...						

Hidrocarboneto	Continuação							
	Veículo		PROCONVE L4		PROCONVE L5			
	Ensaio		1	2	1	2	1	2
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	6,97	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	73,76	77,76	8,41	5,87	0*	<LQ		
2,2,4-trimetilpentano	35,84	62,01	8,71	9,55	0*	10,79		
n-heptano	0*	3,66	0*	0*	11,77	<LQ		
metilciclohexano	0*	6,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	
2,3,4-trimetilpentano	5,0	8,1	<LQ	<LQ	<LD	<LQ		
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
tolueno	127,1	352,8	86,47	31,05	191,4	52,45		
n-octano	0*	0*	12,94	<LQ	<LD	<LQ		
etilbenzeno	0*	16,78	3,90	2,02	2,71	0*		
(m+p)-xileno	0*	31,25	1,92	5,97	6,41	0*		
n-nonano	0*	<LQ	<LQ	<LQ	0*	<LQ		
o-xileno	0*	10,73	0*	1,63	0,50	0*		
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD		
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	0,44	<LQ	<LQ		
(m+p)-etiltolueno	0*	15,47	<LQ	2,19	0*	0*		
1,2,4-trimetilbenzeno	0*	11,25	<LQ	2,59	0*	0*		
n-decano	0*	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD		
o-etiltolueno	0*	11,62	<LQ	0,12	<LD	<LQ		
1,3,5-trimetilbenzeno	0*	24,82	12,89	5,86	3,66	0*		
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
TOTAL	409,3	996,2	221,3	124,1	280,1	71,91		

Nota: <LQ - Abaixo do limite de quantificação; <LD - Abaixo do limite de detecção; *Concentrações líquidas negativas foram consideradas iguais a zero.

A contribuição média das classes de HC nos veículos PROCONVE L4 e L5 não variou significativamente em relação à primeira fase do teste. No entanto, as emissões do veículo PROCONVE L6 apresentaram maior contribuição de aromáticos (cerca de 72%) (Figura 38).

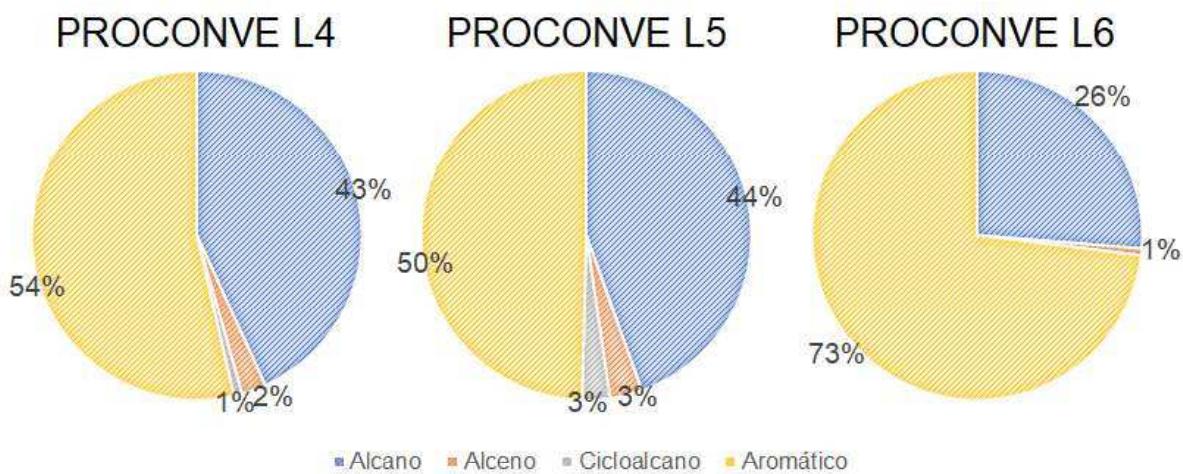


Figura 38 - Contribuição média das classes de HC na fase 2, nos três veículos estudados, utilizando E22.

4.2.2.1.3 Fase 3

As emissões durante a fase 3 foram intermediárias às duas primeiras fases. Os cinco HC mais abundantes na fase 1 continuam sendo os mais relevantes em abundância mássica. Nesta fase, entretanto, isopentano e n-pentano apresentaram a primeira e segunda concentrações mais altas, respectivamente, em quatro dos cinco ensaios realizados (as emissões da fase 3 do primeiro ensaio do veículo PROCONVE L6 não foram coletadas). Como nas duas primeiras fases, as concentrações dos compostos para o ar de diluição e para o ar exausto estão apresentadas no Apêndice D e os valores de concentração líquida informados na Tabela 14. A diferença entre os dois ensaios para os veículos L4 e L5 foram menores que a incerteza do método (24 e 3% em relação ao valor médio).

Tabela 14 - Concentração líquida de NMHC C₄-C₁₂ na fase 3 com E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Hidrocarboneto	Veículo					
	PROCONVE L4		PROCONVE L5		PROCONVE L6	
	Ensaio		1	2	1**	2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	NR	<LQ
1-buteno	54,86	87,25	0*	5,56	NR	<LQ
n-butano	130,0	185,4	57,50	25,79	NR	2,22
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
isopentano	1026	1505	307,3	160,0	NR	47,91
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
n-pentano	608,7	921,7	169,5	75,80	NR	16,57
cis-2-penteno	0*	0*	<LQ	<LQ	NR	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
trans-2-penteno	0*	16,98	10,16	0*	NR	<LD
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
2-metilpentano	34,90	68,34	21,56	20,82	NR	<LQ
3-metilpentano	25,04	46,64	20,57	38,17	NR	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
n-hexano	33,94	88,96	24,68	23,17	NR	<LQ
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
metilciclopentano	26,98	29,27	27,79	<LQ	NR	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
3-metilhexano	27,48	37,23	<LQ	<LQ	NR	<LQ
benzeno	328,5	418,4	66,52	48,88	NR	<LQ
2,2,4-trimetilpentano	323,6	389,8	100,5	67,90	NR	<LQ
n-heptano	2,13	35,91	24,18	49,30	NR	<LQ
metilciclohexano	5,47	20,94	<LQ	<LQ	NR	<LD
2,3,4-trimetilpentano	67,82	69,32	<LQ	<LQ	NR	<LD
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
tolueno	325,9	835,6	53,95	58,34	NR	54,06
n-octano	0*	18,02	<LQ	<LQ	NR	<LQ
etilbenzeno	9,87	29,01	0*	19,28	NR	<LQ
(m+p)-xileno	40,58	98,93	13,79	55,26	NR	16,56
n-nonano	0*	22,63	<LQ	<LQ	NR	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação					
	Veículo		Ensaios		Veículo	
	PROCONVE L4	PROCONVE L5	1	2	PROCONVE L6	1**
	1	2	1	2	1**	2
o-xileno	15,48	28,89	0*	21,88	NR	<LQ
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
n-propilbenzeno	0*	<LQ	0*	24,15	NR	<LQ
(m+p)-etiltolueno	6,86	37,71	<LQ	40,98	NR	0*
1,2,4-trimetilbenzeno	4,13	22,17	<LQ	22,87	NR	6,20
n-decano	5,74	26,43	<LQ	42,67	NR	<LD
o-etiltolueno	0*	17,67	<LQ	4,33	NR	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	16,44	44,86	<LQ	30,12	NR	<LQ
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	NR	<LD
TOTAL	3121	5103	898,0	835,3	NR	143,5

Nota: <LQ - Abaixo do limite de quantificação; <LD - Abaixo do limite de detecção; *Concentrações líquidas negativas foram consideradas iguais a zero; **NR - A coleta das emissões da fase 3 não foi realizada no primeiro teste com o veículo PROCONVE L6.

Mais uma vez, como pode ser visto na Figura 39, houve pouquíssima diferença entre a contribuição média das classes de HC nos gases emitidos nesta fase para os veículos PROCONVE L4 e L5, nos quais houve predomínio de alcanos (aproximadamente 70%). Porém, os gases emitidos pelo veículo PROCONVE L6 apresentaram uma proporção bem próxima de alcanos e aromáticos, e nenhuma participação de alcenos e cicloalcanos. É possível destacar que a maior contribuição dos aromáticos nas emissões do veículo PROCONVE L6, que também foi observada durante a fase 2, sugere que o sistema de injeção de combustível tenha influência nas maiores emissões dessa classe de HC. Como já foi apontado na seção 3.1.2, tanto o veículo L4 como o L5 apresentam sistema PFI (do inglês *Ported Fuel Injection*), enquanto o veículo L6 usa um sistema GDI.

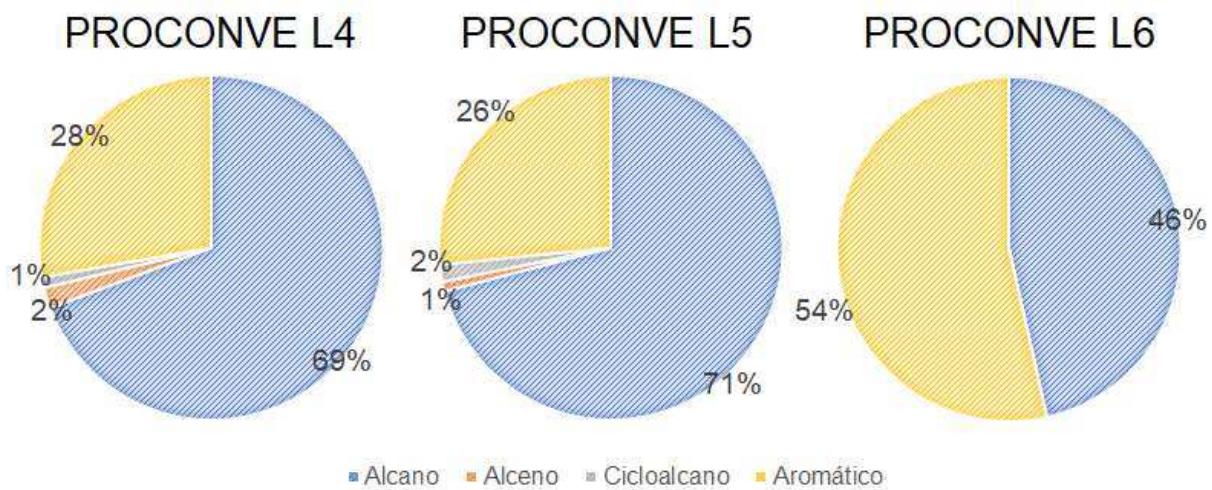


Figura 39 - Contribuição média das classes de HC na fase 3, nos três veículos estudados, utilizando E22

Os resultados apresentados nas Tabelas 12-14, para as concentrações líquidas, foram compilados na Tabela 15, para facilitar a comparação.

Tabela 15 - Concentrações líquidas totais de NMHC C₄-C₁₂ em todas as fases utilizando E22, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Concentrações líquidas totais de NMHC C ₄ -C ₁₂ / ppbC			
PROCONVE L4			
Ensaio	Fase 1	Fase 2	Fase 3
1	14077	409,3	3120
2	19470	996,2	5103
Valor médio	16774	702,7	4112
PROCONVE L5			
Ensaio	Fase 1	Fase 2	Fase 3
1	11867	221,3	898,0
2	9608	124,5	835,3
Valor médio	10738	172,9	866,6
PROCONVE L6			
Ensaio	Fase 1	Fase 2	Fase 3
1	3770	280,1	143,5
2	1707	71,9	NR
Valor médio	2738	176,0	143,5

Nota: NR - A coleta das emissões da fase 3 não foi realizada no primeiro teste com o veículo PROCONVE L6.

4.2.2.2 Ensaios com etanol E100

Igualmente ao modo usado para os dados dos ensaios com gasolina E22, os resultados estão expressos como a concentração líquida nos gases emitidos em cada fase. As concentrações no ar de diluição e no ar exausto são compiladas no Apêndice E.

4.2.2.2.1 Fase 1

Na Tabela 16 são apresentadas as concentrações líquidas calculadas para o gás de escapamento na fase 1, em cada um dos testes realizados. Os valores informados são um limite superior, já que, para cada amostra, correspondem ao valor médio de três determinações cromatográficas e, de uma forma muito conservadora, foi considerado que valores negativos seriam incluídos como zero para o cálculo da média. Tal como foi mencionado para os ensaios com E22, devido à diferença muito pequena entre as concentrações determinadas no ar de diluição e no gás de escapamento, muitos valores foram negativos e mesmo os valores positivos estão sujeitos a uma grande incerteza (em geral é aceito que o método TO-15 fornece resultados com um erro de até 25%). Como exemplo, pode-se citar as concentrações de tolueno na fase 1 em dois ensaios diferentes. No primeiro ensaio com o veículo PROCONVE L5, a concentração no ar de diluição foi 598,7 ppbC, enquanto no gás de escapamento foi 583,6 ppbC. Já no segundo ensaio com o veículo PROCONVE L6, as concentrações foram 518,1 e 559,1 ppbC, na mesma ordem. Todas as concentrações podem ser consultadas no Apêndice E. Pelo mesmo motivo, a diferença entre os testes para cada veículo foi em todos os casos maiores que 25% em relação à média. Mesmo considerando os valores negativos como zero, a soma total dos compostos determinados representa um valor pequeno quando comparado com os apresentados na Tabela 12 para E22. Considerando a média dos testes para cada veículo (L4, L5 e L6), os valores obtidos para E100 representam aproximadamente 6, 8 e 3% dos obtidos utilizando E22, respectivamente.

Tabela 16 - Concentração líquida de NMHC C₄-C₁₂ na fase 1 com E100, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Hidrocarboneto	Veículo							
	PROCONVE L4			PROCONVE L5		PROCONVE L6		
	Ensaio							
	1	2	3	1	2	1	2	
isobutano	0*	2,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-butano	10,75	61,52	10,52	26,53	19,60	0*	0*	
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
isopentano	2,74	247,0	103,7	105,3	108,5	0,76	15,25	
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-pentano	3,74	146,0	60,91	72,86	81,84	6,26	37,81	
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	27,87	
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	10,93	
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-hexano	0*	47,48	14,52	29,32	0*	0*	0*	
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
benzeno	0*	171,0	140,4	80,51	105,9	9,77	0*	
2,2,4-trimetilpentano	0*	84,49	33,18	42,24	54,87	0*	0*	
n-heptano	0*	12,92	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
tolueno	0*	615,9	298,7	0*	413,1	0*	40,95	
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
etilbenzeno	0*	46,06	15,98	32,22	57,15	0,23	0*	
(m+p)-xileno	5,71	134,6	38,61	56,82	105,0	0*	0*	
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação								
	PROCONVE L4			Veículo		PROCONVE L5		PROCONVE L6	
	Ensaio				1	2	1	2	
o-xileno	3,44	63,58	15,51	35,02	44,91	9,58	0*		
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cumeno	<LD	61,92	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
n-propilbenzeno	23,12	65,40	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*		
(m+p)-etiltolueno	44,47	129,6	19,51	57,53	72,28	<LQ	0*		
1,2,4-trimetilbenzeno	25,42	64,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*		
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
o-etiltolueno	<LQ	65,87	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
1,3,5-trimetilbenzeno	22,27	86,08	65,01	35,65	44,29	11,60	0*		
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ		
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ		
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ		
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
TOTAL	141,7	2106	816,5	574,0	1107	38,20	132,8		

Nota: <LQ - Abaixo do limite de quantificação; <LD - Abaixo do limite de detecção; *Concentrações líquidas negativas foram consideradas iguais a zero;

Os HC aromáticos nas emissões durante a fase 1, conforme a Tabela 16, representam 27, 32 e 58% do total determinado (os outros HC são alcanos). Pelo menos um dos BTEX esteve presente em todos os ensaios, sendo que todos eles apareceram em três dos sete ensaios realizados com E100. Ao considerar a emissão total de NMHC informada na Tabela 11, os BTEX representam aproximadamente 0,8% do total e as emissões de HC na faixa C₄-C₁₂ representaram 2,6, 2,4 e 1,3% das emissões totais de NMHC nos veículos L4, L5 e L6, respectivamente. Esses valores pequenos, mas diferentes de zero, são compatíveis com os determinados por Macedo *et al.* (2017) em testes usando motocicletas e combustível E100.

Dois trabalhos anteriores envolvendo emissões de veículos movidos a etanol mostraram grande participação de HC aromáticos nos gases emitidos. Melo *et al.* (2014) verificaram a presença de 35-55% desses compostos nas emissões de veículos PROCONVE L3, estudadas em condições bem próximas às do atual trabalho. As únicas diferenças significativas foram que as amostras coletadas não foram analisadas no Brasil, e sim enviadas para outro país para a realização desta

etapa, e que houve a utilização do ar de diluição de apenas uma das fases como branco. Ainda, o procedimento de limpeza dos *canisters* não foi informado. Em um segundo trabalho, Graner e colaboradores (2013) também encontraram HC aromáticos em grandes quantidades, mas a coleta foi feita em balões de Tedlar®, em vez de *canisters*. Nos dois casos a linha do *canister* do tanque que vai para o motor não foi desconectada.

Ensaios de combustão de etanol, realizados em câmaras de reação, mostram que a combustão de etanol gera, majoritariamente, formaldeído, acetaldeído, etano, etileno, acetileno e etanol não queimado (SAXENA E WILLIAMS, 2007). Dentre as possíveis justificativas para a observação de pequenas concentrações de BTEX e outros HC neste trabalho estão: os HC presentes no ar ambiente, que é misturado com o combustível no momento da combustão (e esses HC podem não queimar ocasionalmente); resíduos liberados pelo conversor catalítico; queima de óleo lubrificante; contaminação nos recipientes de coleta e na linha de purga que vai do *canister* do tanque para o motor. A utilização de ar zero como ar de mistura, assim como cuidados para evitar a contaminação, poderiam reduzir a incerteza da determinação cromatográfica e, provavelmente, forneceriam valores mais confiáveis. Porém, considerando a pequena contribuição desses compostos, os mesmos podem ser desconsiderados para um possível cálculo de reatividade e atribuídos a processos diferentes da combustão de E100.

4.2.2.2 Fase 2

Na Tabela 17, são apresentados os resultados obtidos para a fase 2.

Tabela 17 - Concentração líquida de NMHC C₄-C₁₂ na fase 2 com E100, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Hidrocarboneto	Veículo							
	PROCONVE L4			PROCONVE L5		PROCONVE L6		
	Ensaio							
1	2	3	1	2	1	2		
isobutano	0*	21,80	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,25	
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-butano	17,96	40,52	0,75	13,75	10,05	0*	4,21	
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
isopentano	18,03	17,33	8,60	13,68	26,91	0*	0*	
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-pentano	13,81	17,37	3,81	16,13	21,54	0*	0*	
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,43	
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-hexano	0*	<LQ	0*	38,08	0*	0*	0*	
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
benzeno	0*	11,42	2,10	10,07	11,78	<LQ	0*	
2,2,4-trimetilpentano	0*	25,26	3,48	30,87	43,82	0*	0*	
n-heptano	0*	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
tolueno	0*	0*	71,07	0*	137,4	0*	76,38	
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
etilbenzeno	4,78	18,97	3,92	36,09	58,79	0,14	0*	
(m+p)-xileno	36,01	78,58	7,56	67,55	116,5	0*	0*	
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Continua...								

Hidrocarboneto	Continuação								
	PROCONVE L4			Veículo		PROCONVE L5		PROCONVE L6	
	Ensaio				1	2	1	2	
o-xileno	17,38	35,21	0,41	33,92	56,67	<LQ	0*		
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cumeno	<LD	50,14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
n-propilbenzeno	32,23	57,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
(m+p)-etiltolueno	58,60	97,48	0*	65,18	105,0	<LQ	0*		
1,2,4-trimetilbenzeno	35,74	54,16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
o-etiltolueno	<LQ	75,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
1,3,5-trimetilbenzeno	32,61	62,49	0*	31,91	59,20	<LQ	0*		
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ		
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ		
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ		
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
TOTAL	267,1	663,5	101,7	357,2	647,7	0,14	85,27		

Nota: <LQ - Abaixo do limite de quantificação; <LD - Abaixo do limite de detecção; *Concentrações líquidas negativas foram consideradas iguais a zero;

Como pode ser observado, foram determinados HC em concentrações entre 30 e 50% dos valores observados para a fase 1. Os compostos aromáticos representam entre 80 e 90% do total. Entretanto, da mesma forma como ocorreu nos ensaios com gasolina E22, as concentrações encontradas no ar de diluição e no ar de escapamento foram relativamente próximas, e a diferença está próxima à incerteza do método. Isto justifica, também, a grande diferença de resultado entre as replicatas, para as quais alguns valores individuais foram muito próximos para as fases 1 e 2, e a diferença foi muito menor entre os resultados obtidos utilizando E22 e E100. Pelos mesmos motivos, pode ser considerado que as emissões destes compostos não são devidas à combustão do etanol.

4.2.2.2.3 Fase 3

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18. Assim como na fase 1, três dos sete ensaios apresentaram todos os BTEX. As proporções médias

encontradas nas emissões dos veículos PROCONVE L4 e L5 foram iguais (77% de HC aromáticos) e aquela referente ao veículo PROCONVE L6 mudou consideravelmente, onde foi representada em sua maioria por alcanos (90%). Ainda para este último veículo, os HC aromáticos contribuíram para apenas 4% da concentração total, sendo os 6% restantes correspondentes aos cicloalcanos. Como observado para as outras fases, a diferença entre os resultados para os testes realizados com cada veículo foi maior que 25%.

Tabela 18 - Concentração líquida de NMHC C₄-C₁₂ na fase 3 com E100, já com desconto do ar de diluição, em ppbC.

Hidrocarboneto	Veículo							
	PROCONVE L4			PROCONVE L5		PROCONVE L6		
	Ensaios							
	1	2	3	1	2	1	2	
isobutano	0*	6,23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-butano	19,15	27,08	0*	11,66	0*	0,57	0*	
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
isopentano	33,42	51,33	18,48	25,91	52,34	0*	0*	
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-pentano	28,63	39,02	13,75	15,12	37,62	0*	16,18	
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	0*	
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	31,60	
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,13	0*	
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-hexano	0*	<LQ	5,14	0*	0*	0*	0*	
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,04	
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
benzeno	27,29	25,75	35,12	10,85	9,77	<LQ	3,28	
2,2,4-trimetilpentano	32,52	31,84	9,38	33,04	43,75	0*	5,16	

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação							
	Veículo			Ensaio				
	PROCONVE L4			PROCONVE L5		PROCONVE L6		
Hidrocarboneto	1	2	3	1	2	1	2	
n-heptano	0*	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	31,43	
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
tolueno	0*	95,12	96,73	47,42	141,4	0*	0*	
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
etilbenzeno	30,34	<LQ	14,87	36,60	50,08	<LQ	0*	
(m+p)-xileno	90,32	69,12	15,45	74,27	89,50	0*	0*	
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
o-xileno	32,80	27,14	4,70	33,19	43,09	<LQ	0*	
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cumeno	<LD	44,91	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
n-propilbenzeno	38,32	41,84	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
(m+p)-etiltolueno	77,76	81,52	0*	60,02	77,96	<LQ	0*	
1,2,4-trimetilbenzeno	41,03	49,70	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0*	
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
o-etiltolueno	<LQ	50,87	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
1,3,5-trimetilbenzeno	55,24	39,81	0*	30,52	42,82	<LQ	0*	
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	0*	
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
TOTAL	506,8	681,3	213,6	378,6	588,3	0,70	93,70	

Nota: <LQ - Abaixo do limite de quantificação; <LD - Abaixo do limite de detecção; *Concentrações líquidas negativas foram consideradas iguais a zero;

De uma forma geral, a análise dos resultados e de suas incertezas sugere que, para todas as fases e veículos, a emissão de HC na faixa C₄ a C₁₂ é desprezível e devida a fatores como incerteza experimental ou contaminação. Este último fator não pode ser descartado, uma vez que os valores de concentração de tolueno no ar de diluição foram encontrados na faixa de 92,7 – 651,2 ppbC, consideravelmente acima do obtido em amostras ambientais por Silva (2016) e Dantas (2020), que encontraram valores nas faixas de 5,8 – 75,9 ppbC e 8,9 – 44,4 ppbC, respectivamente. Como já mencionado, uma determinação mais precisa poderia ser realizada usando ar zero

como ar de diluição e realizando um número maior de testes para calcular o valor médio sobre um número significativo de amostras.

4.3 EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS C₄-C₁₂

Conforme já foi descrito, os valores de concentração precisam ser convertidos para emissão de HC em unidades de massa por distância. Esta conversão é realizada utilizando os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios veiculares, e é feita para todos as fases do ensaio. O resultado de cada ensaio é expresso como uma ponderação das emissões em cada fase. Os quadros seguintes contêm os valores ponderados, enquanto as emissões em cada fase podem ser consultadas no Apêndice F. Todos os cálculos foram realizados usando as equações 7 – 9 e o procedimento descrito no item 3.3.4.

4.3.1 Ensaios com gasolina E22

Os resultados de emissão ponderada apresentam as mesmas tendências observadas anteriormente, principalmente aquelas relacionadas à fase 1. Os resultados são apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21. É possível notar (Apêndice F) a grande contribuição das emissões da primeira fase dos testes na ponderação final e que os cinco HC mais abundantes são os mesmos para os seis ensaios envolvendo os três veículos, quando abastecidos com gasolina E22. Os valores totais foram resumidos na Tabela 22 para facilitar a comparação entre os resultados.

Tabela 19 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L4 abastecido com E22, em mg km⁻¹.

Hidrocarboneto	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	-	-
1-buteno	1,27	1,40
n-butano	1,18	0,95
trans-2-buteno	-	-
cis-2-buteno	-	-
isopentano	4,89	9,36
1-penteno	-	-
n-pentano	3,81	5,82
cis-2-penteno	0,20	0,19
isopreno	-	-
trans-2-penteno	0,39	0,55
2,2-dimetilbutano	-	-
ciclopentano	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-
2-metilpentano	0,56	0,66
3-metilpentano	0,30	0,45
1-hexeno	-	-
n-hexano	0,49	0,75
2,4-dimetilpentano	-	-
metilciclopentano	0,30	0,40
ciclohexano	-	-
2-metilhexano	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-
3-metilhexano	0,31	0,38
benzeno	2,23	2,85
2,2,4-trimetilpentano	2,56	3,59
n-heptano	0,29	0,40
metilciclohexano	0,17	0,27
2,3,4-trimetilpentano	0,60	0,78
2-metilheptano	-	-
3-metilheptano	-	-
tolueno	8,46	12,70
n-octano	0,06	0,19
etilbenzeno	0,31	0,63
(m+p)-xileno	0,65	1,45
n-nonano	0,19	0,20
o-xileno	0,24	0,54
estireno	-	-
Continua...		

Hidrocarboneto	Continuação	
	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
cumeno	-	-
n-propilbenzeno	0,04	0,06
(m+p)-etiltolueno	0,31	0,60
1,2,4-trimetilbenzeno	0,13	0,28
n-decano	0,19	0,25
o-etiltolueno	0,12	0,25
1,3,5-trimetilbenzeno	0,39	0,78
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-
m-dietilbenzeno	-	-
p-dietilbenzeno	-	-
n-undecano	-	-
n-dodecano	-	-
TOTAL	30,66	46,73

Tabela 20 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L5 abastecido com E22, em mg km⁻¹.

Hidrocarboneto	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	-	-
1-buteno	0,47	0,62
n-butano	0,53	0,21
trans-2-buteno	-	-
cis-2-buteno	-	-
isopentano	3,09	2,05
1-penteno	-	-
n-pentano	2,12	1,55
cis-2-penteno	0,05	0,08
isopreno	-	-
trans-2-penteno	0,25	0,15
2,2-dimetilbutano	-	-
ciclopentano	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-
2-metilpentano	0,41	0,26
3-metilpentano	0,30	0,28
1-hexeno	-	-
n-hexano	0,35	0,26
2,4-dimetilpentano	-	-
Continua...		

Hidrocarboneto	Continuação	
	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
metilciclopentano	0,32	0,16
ciclohexano	-	-
2-metilhexano	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-
3-metilhexano	0,28	0,23
benzeno	1,62	1,13
2,2,4-trimetilpentano	1,93	1,32
n-heptano	0,27	0,29
metilciclohexano	0,17	-
2,3,4-trimetilpentano	0,39	0,33
2-metilheptano	-	-
3-metilheptano	-	-
tolueno	6,83	4,94
n-octano	0,22	-
etilbenzeno	0,39	0,33
(m+p)-xileno	0,66	0,71
n-nonano	-	0,23
o-xileno	0,20	0,29
estireno	-	-
cumeno	-	-
n-propilbenzeno	-	0,23
(m+p)-etiltolueno	0,25	0,44
1,2,4-trimetilbenzeno	-	0,20
n-decano	-	0,41
o-etiltolueno	-	0,11
1,3,5-trimetilbenzeno	0,36	0,36
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-
m-dietilbenzeno	-	-
p-dietilbenzeno	-	-
n-undecano	-	-
n-dodecano	-	-
TOTAL	21,48	17,16

Tabela 21 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L6 abastecido com E22, em mg km⁻¹.

Hidrocarboneto	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	0,05	-
1-buteno	0,12	0,04
n-butano	0,13	0,05
trans-2-buteno	-	-
cis-2-buteno	-	-
isopentano	1,56	0,64
1-penteno	-	-
n-pentano	0,93	0,36
cis-2-penteno	0,03	-
isopreno	-	-
trans-2-penteno	0,03	-
2,2-dimetilbutano	-	-
ciclopentano	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-
2-metilpentano	0,11	0,06
3-metilpentano	0,07	0,04
1-hexeno	-	-
n-hexano	0,21	0,07
2,4-dimetilpentano	-	-
metilciclopentano	0,04	-
ciclohexano	-	-
2-metilhexano	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-
3-metilhexano	-	-
benzeno	0,38	0,23
2,2,4-trimetilpentano	0,59	0,34
n-heptano	0,17	0,03
metilciclohexano	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	0,09
2-metilheptano	-	-
3-metilheptano	-	-
tolueno	2,59	1,39
n-octano	0,06	-
etilbenzeno	0,07	0,0004
(m+p)-xileno	0,19	0,04
n-nonano	0,02	-
o-xileno	0,04	-
estireno	-	-
Continua...		

Hidrocarboneto	Continuação	
	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
cumeno	-	-
n-propilbenzeno	0,04	-
(m+p)-etiltolueno	0,06	-
1,2,4-trimetilbenzeno	0,03	0,01
n-decano	0,05	-
o-etiltolueno	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,09	-
1,2,3-trimetilbenzeno	0,03	-
m-dietilbenzeno	0,02	-
p-dietilbenzeno	0,04	-
n-undecano	-	-
n-dodecano	-	-
TOTAL	7,74	3,41

Novamente, os resultados apresentados nas Tabelas 19 a 21, para as emissões ponderadas, foram compilados na Tabela 22 juntos dos valores de emissão durante cada fase, com o intuito de facilitar a comparação.

Tabela 22 - Emissões durante todas as fases dos testes utilizando E22, em mg km⁻¹.

Emissões de NMHC C ₄ -C ₁₂ / mg km ⁻¹				
L4				
Ensaio	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Ponderada
1	104,5	4,83	23,65	30,66
2	145,2	11,72	38,48	46,73
Valor médio	124,8	8,27	31,07	38,69
L5				
Ensaio	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Ponderada
1	88,13	2,61	6,86	21,48
2	71,06	1,46	6,27	17,16
Valor médio	79,59	2,03	6,57	19,32
L6				
Ensaio	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Ponderada
1	27,59	3,31	1,09	7,74
2	12,92	0,84	1,08	3,41
Valor médio	20,26	2,08	1,09	5,57

Levando-se em consideração a emissão ponderada média entre as duplicatas de um mesmo veículo, pode-se notar na Figura 40 diminuições de 51% do veículo PROCONVE L4 (emissão ponderada média igual a $38,69 \text{ mg km}^{-1}$) para o PROCONVE L5 (emissão ponderada média igual a $19,32 \text{ mg km}^{-1}$) e de 71% do PROCONVE L5 para o PROCONVE L6 (emissão ponderada média igual a $5,57 \text{ mg km}^{-1}$).

É possível destacar que os valores de emissão de cada veículo foram significativamente menores que os limites impostos nas suas respectivas fases do PROCONVE, já mostrados na Figura 1, ainda que a parcela de HC na faixa C₂-C₃ não esteja incluída.

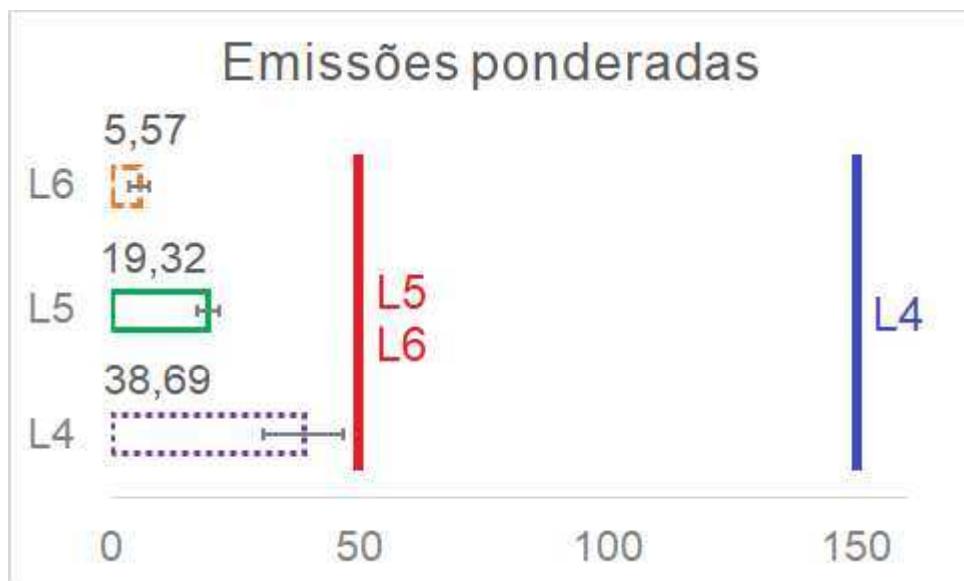


Figura 40 - Emissões ponderadas médias para os testes utilizando E22, em mg km^{-1} , e comparação com os limites de emissão nas três fases do PROCONVE.

A comparação com outros resultados é bastante difícil, pois existem apenas dois trabalhos na literatura com testes de dinamômetro utilizando E22 e veículos comparáveis aos deste trabalho. Melo *et al.* (2014) determinaram os valores 51 e 65 mg km^{-1} para os HC nas faixas C₄-C₁₂ e C₂-C₁₂, respectivamente, utilizando um veículo PROCONVE L3 e gasolina E22 (MELO *et al.*, 2014; ARBILLA *et al.*, 2019). Graner *et al.* (2013) determinaram as emissões de um veículo *flex* 1.6 (modelo 2012-2013), usando gasolina E22, como 18 mg km^{-1} , em um acordo razoável com a determinação deste trabalho para o veículo de 2011 (PROCONVE L5). Como foi mencionado anteriormente, no trabalho de Melo *et al.* (2014), o teste de dinamômetro foi realizado

no CENPES e as determinações cromatográficas, fora do país. Já o teste relatado por Graner *et al.* (2013) foi realizado na Alemanha.

Em um trabalho recente Zhu *et al.* (2017) determinaram as emissões de NMHC em um veículo modelo 2015 fabricado na China, usando o ciclo de direção WLTC 5.3 e duas formulações de gasolina (com 10% de etanol (E10) e com 15% de metanol (M15)). Foram calculados os valores ponderados de emissão de 29 e 30 mg km⁻¹ usando E10 e M15, respectivamente. É evidente que esses valores não podem ser diretamente comparados, mas mostram que a ordem de grandeza é a mesma que os valores determinados neste trabalho.

4.3.2 Ensaios com etanol E100

Diferentemente do que foi observado para os ensaios com E22, as emissões ponderadas não apresentaram uma relação tão forte com uma fase específica do teste, já que as concentrações obtidas em cada um desses segmentos do ensaio, como já foi discutido, apresentaram uma certa aleatoriedade e estão sujeitas à grande incerteza. De qualquer forma, os valores foram estimados e apresentados nas Tabelas 23 a 25, para que possam ser comparados com os resultados de emissão total determinados por FID pelo LEV. Para o veículo PROCONVE L4, o valor médio dos três testes foi 4,59 mg km⁻¹, que representa 2,4% do valor determinado para NMHC totais e equivale a 12% o valor calculado utilizando E22 (38,69 mg km⁻¹). Para o veículo PROCONVE L5 o valor médio dos dois testes foi 5,30 mg km⁻¹, representando 3,4% do valor determinado para NMHC totais e 28% do valor calculado utilizando E22 (19,32 mg km⁻¹). Para o veículo PROCONVE L6 o valor médio da emissão ponderada é 0,50 mg km⁻¹, apenas 1,9% do valor das emissões totais e 14% do valor médio das emissões ponderadas calculadas utilizando E22 (5,57 mg km⁻¹).

Tabela 23 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L4 abastecido com E100, em mg km⁻¹.

Hidrocarboneto	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
isobutano	-	0,16	-
1-buteno	-	-	-
n-butano	0,18	0,42	0,02
trans-2-buteno	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-
isopentano	0,19	0,62	0,27
1-penteno	-	-	-
n-pentano	0,16	0,43	0,15
cis-2-penteno	-	-	-
isopreno	-	-	-
trans-2-penteno	-	-	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-
ciclopentano	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-
2-metilpentano	-	-	-
3-metilpentano	-	-	-
1-hexeno	-	-	-
n-hexano	-	0,08	0,03
2,4-dimetilpentano	-	-	-
metilciclopentano	-	-	-
ciclohexano	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-
3-metilhexano	-	-	-
benzeno	0,05	0,37	0,29
2,2,4-trimetilpentano	0,07	0,37	0,10
n-heptano	-	0,02	-
metilciclohexano	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	-	-
2-metilheptano	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-
tolueno	-	1,10	1,06
n-octano	-	-	-
etilbenzeno	0,09	0,18	0,08
(m+p)-xileno	0,40	0,81	0,13
n-nonano	-	-	-
o-xileno	0,17	0,36	0,04
estireno	-	-	-
Continua...			

Hidrocarboneto	Continuação		
	Ensaios 1	Ensaios 2	Ensaios 3
cumeno	-	0,48	-
n-propilbenzeno	0,30	0,52	-
(m+p)-etiltolueno	0,57	0,94	0,03
1,2,4-trimetilbenzeno	0,33	0,52	-
n-decano	-	-	-
o-etiltolueno	-	0,65	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,34	0,58	0,10
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-
n-undecano	-	-	-
n-dodecano	-	-	-
TOTAL	2,86	8,62	2,29

Tabela 24 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L5 abastecido com E100, em mg km⁻¹.

Hidrocarboneto	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaios 1	Ensaios 2
isobutano	-	-
1-buteno	-	-
n-butano	0,16	0,10
trans-2-buteno	-	-
cis-2-buteno	-	-
isopentano	0,32	0,46
1-penteno	-	-
n-pentano	0,25	0,35
cis-2-penteno	-	-
isopreno	-	-
trans-2-penteno	-	-
2,2-dimetilbutano	-	-
ciclopentano	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-
2-metilpentano	-	-
3-metilpentano	-	-
1-hexeno	-	-
n-hexano	0,29	-
2,4-dimetilpentano	-	-
metilciclopentano	-	-
Continua...		

Hidrocarboneto	Continuação	
	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
ciclohexano	-	-
2-metilhexano	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-
3-metilhexano	-	-
benzeno	0,20	0,24
2,2,4-trimetilpentano	0,34	0,46
n-heptano	-	-
metilciclohexano	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	-
2-metilheptano	-	-
3-metilheptano	-	-
tolueno	0,09	1,70
n-octano	-	-
etilbenzeno	0,33	0,53
(m+p)-xileno	0,63	1,03
n-nonano	-	-
o-xileno	0,32	0,49
estireno	-	-
cumeno	-	-
n-propilbenzeno	-	-
(m+p)-etiltolueno	0,59	0,89
1,2,4-trimetilbenzeno	-	-
n-decano	-	-
o-etiltolueno	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,30	0,51
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-
m-dietilbenzeno	-	-
p-dietilbenzeno	-	-
n-undecano	-	-
n-dodecano	-	-
TOTAL	3,83	6,77

Tabela 25 - Emissão ponderada para os ensaios do veículo PROCONVE L6 abastecido com E100, em mg km⁻¹.

Hidrocarboneto	Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	-	0,01
1-buteno	-	-
n-butano	0,001	0,03
trans-2-buteno	-	-
cis-2-buteno	-	-
isopentano	0,001	0,03
1-penteno	-	-
n-pentano	0,01	0,10
cis-2-penteno	-	-
isopreno	-	-
trans-2-penteno	-	0,02
2,2-dimetilbutano	-	-
ciclopentano	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-
2-metilpentano	-	0,12
3-metilpentano	0,0003	0,02
1-hexeno	-	-
n-hexano	-	-
2,4-dimetilpentano	-	-
metilciclopentano	-	0,01
ciclohexano	-	-
2-metilhexano	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-
3-metilhexano	-	-
benzeno	0,01	0,01
2,2,4-trimetilpentano	-	0,01
n-heptano	-	0,07
metilciclohexano	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	-
2-metilheptano	-	-
3-metilheptano	-	-
tolueno	-	0,52
n-octano	-	-
etilbenzeno	0,001	-
(m+p)-xileno	-	-
n-nonano	-	-
o-xileno	0,01	-
estireno	-	-
Continua...		

Hidrocarboneto	Continuação Emissão Ponderada / mg km ⁻¹	
	Ensaio 1	Ensaio 2
cumeno	-	-
n-propilbenzeno	-	-
(m+p)-etiltolueno	-	-
1,2,4-trimetilbenzeno	-	-
n-decano	-	-
o-etiltolueno	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,02	-
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-
m-dietilbenzeno	-	-
p-dietilbenzeno	-	-
n-undecano	-	-
n-dodecano	-	-
TOTAL	0,06	0,94

4.4 CÁLCULOS DE REATIVIDADE

Finalmente, a partir dos dados de emissão, foi possível estimar o potencial formador de ozônio da mistura de HC emitida pelo escapamento dos veículos estudados. Como as emissões de HC na faixa C₄-C₁₂ durante os ensaios com E100 foram muito pequenas diante da emissão total de NMHC (no máximo 2,6%), optou-se por não avaliar nem o MIR específico nem o OFP para os ensaios com este combustível, já que a contribuição desta pequena fração analisada seria ínfima e, portanto, não representativa. Assim sendo, apenas os resultados dos ensaios envolvendo o combustível E22 serão considerados nesta seção.

4.4.1 Potencial formador de ozônio

Conforme já foi mostrado anteriormente, o OFP depende tanto dos níveis de emissão como do coeficiente MIR, que é característico de cada HC. As contribuições individuais de todos os HC determinados durante todas as fases dos ensaios com E22 estão apresentadas no Apêndice G. A Tabela 26 resume os resultados de OFP obtidos para cada fase e o valor ponderado para cada teste.

Tabela 26 - Potencial formador de ozônio calculado, para cada fase e ponderado, para os ensaios com combustível E22.

Veículo	Fase	OFP / mg km ⁻¹	
		1	2
PROCONVE L4	1	354,8	478,3
	2	11,13	36,62
	3	44,74	85,26
	Ponderado	91,60	141,3
PROCONVE L5	1	274,5	239,9
	2	7,96	5,48
	3	11,55	18,37
	Ponderado	64,12	57,44
PROCONVE L6	1	73,27	30,92
	2	11,57	2,72
	3	3,64*	3,64
	Ponderado	22,20	8,81

Nota: * Fase 3 não realizada. Foi usado o valor obtido no segundo teste para a ponderação.

Comparando-se os OFP médios de cada veículo, nota-se um padrão de redução semelhante ao apresentado pelas emissões ponderadas médias. Pode-se observar quedas de 48% do veículo PROCONVE L4 (OFP médio igual 116,6 mg km⁻¹) para o PROCONVE L5 (OFP médio igual a 60,78 mg km⁻¹) e de 74% do PROCONVE L5 para o PROCONVE L6 (OFP médio igual a 15,50 mg km⁻¹).



Figura 41 - Comparação dos valores de OFP obtidos neste trabalho com os valores de outros dois trabalhos da literatura, em mg km^{-1} .

Conforme indicado na Figura 41, no trabalho já citado de Melo *et al.* (2014) envolvendo um veículo PROCONVE L3, o valor de OFP calculado foi igual a 265 mg km^{-1} , incluindo uma faixa maior de HC (C_2-C_{12}) e outros compostos como os aldeídos e etanol não queimado. Por outro lado, Graner *et al.* (2013) encontraram um OFP igual a 84 mg km^{-1} em um ensaio com um veículo PROCONVE L5, também envolvendo uma gama maior de compostos (HC na faixa C_2-C_{12}).

Nos Quadros 14 – 16 são comparados os dez HC com maior abundância mássica e os dez HC que mais contribuíram para o OFP. Como já mencionado, os cinco HC com maior abundância mássica foram os mesmos em todos os testes com E22. Ainda, os dez HC com maiores valores de emissão apresentaram certa similaridade entre os testes realizados, apenas invertendo a ordem de abundância. Alguns HC fizeram parte deste grupo pontualmente como, por exemplo, o 3-metilpentano, o n-heptano e o n-decano. Em relação à contribuição para o OFP, é possível notar que alguns HC que sequer figuraram entre os dez mais abundantes, contribuíram significativamente. Isto se deve ao fato de apresentarem maior reatividade (maior coeficiente MIR), como é o caso dos alcenos (cis-2-penteno e trans-2-penteno) e aromáticos (1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e (m+p)-etiltolueno). O tolueno, por apresentar um valor intermediário de coeficiente MIR e uma emissão consideravelmente maior que todos os outros HC, predominou em ambas as listas em todos os ensaios com E22.

Quadro 16 - Top 10 HC em abundância mássica e OFP para o veículo PROCONVE L4.

Ensaio 1		Ensaio 2	
Abundância mássica	OFP	Abundância mássica	OFP
tolueno	tolueno	tolueno	tolueno
isopentano	1-buteno	isopentano	1-buteno
n-pentano	isopentano	n-pentano	isopentano
2,2,4-trimetilpentano	(m+p)-xileno	2,2,4-trimetilpentano	(m+p)-xileno
benzeno	n-pentano	benzeno	1,3,5-trimetilbenzeno
1-buteno	1,3,5-trimetilbenzeno	(m+p)-xileno	n-pentano
n-butano	trans-2-penteno	1-buteno	trans-2-penteno
(m+p)-xileno	2,2,4-trimetilpentano	n-butano	2,2,4-trimetilpentano
2,3,4-trimetilpentano	cis-2-penteno	1,3,5-trimetilbenzeno	o-xileno
2-metilpentano	o-xileno	2,3,4-trimetilpentano	(m+p)-etiltolueno

Quadro 17 - Top 10 HC em abundância mássica e OFP para o veículo PROCONVE L5

Ensaio 1		Ensaio 2	
Abundância mássica	OFP	Abundância mássica	OFP
tolueno	tolueno	Tolueno	tolueno
isopentano	(m+p)-xileno	isopentano	1-buteno
n-pentano	1-buteno	n-pentano	(m+p)-xileno
2,2,4-trimetilpentano	isopentano	2,2,4-trimetilpentano	1,3,5-trimetilbenzeno
benzeno	1,3,5-trimetilbenzeno	benzeno	isopentano
(m+p)-xileno	n-pentano	(m+p)-xileno	(m+p)-etiltolueno
n-butano	trans-2-penteno	1-buteno	o-xileno
1-buteno	2,2,4-trimetilpentano	(m+p)-etiltolueno	n-pentano
2-metilpentano	o-xileno	n-decano	1,2,4-trimetilbenzeno
etilbenzeno	(m+p)-etiltolueno	1,3,5-trimetilbenzeno	2,2,4-trimetilpentano

Quadro 18 - Top 10 HC em abundância mássica e OFP para o veículo PROCONVE L6.

Ensaio 1		Ensaio 2	
Abundância mássica	OFP	Abundância mássica	OFP
tolueno	tolueno	tolueno	tolueno
isopentano	isopentano	isopentano	isopentano
n-pentano	n-pentano	n-pentano	n-pentano
2,2,4-trimetilpentano	1-buteno	2,2,4-trimetilpentano	2,2,4-trimetilpentano
benzeno	(m+p)-xileno	benzeno	1-buteno
n-hexano	2,2,4-trimetilpentano	2,3,4-trimetilpentano	(m+p)-xileno
n-heptano	1,2,3-trimetilbenzeno	n-hexano	benzeno
(m+p)-xileno	trans-2-penteno	2-metilpentano	1,2,4-trimetilbenzeno
n-butano	cis-2-penteno	n-butano	2-metilpentano
1-buteno	benzeno	3-metilpentano	2,3,4-trimetilpentano

A contribuição média de cada classe de HC para os três veículos, é apresentada na Figura 42. Percebe-se que os alcenos tiveram importante participação no OFP (de 7% a 17%) diante da sua baixa emissão, quando comparados aos alcanos e aromáticos. Esses últimos, que apresentaram abundância mássica equivalente aos alcanos, ganharam ainda mais notoriedade por conta dos valores de MIR normalmente maiores do que os dos alcanos, contribuindo de 59% a 68% para o OFP. Ainda, é possível destacar a distribuição semelhante entre os três veículos.

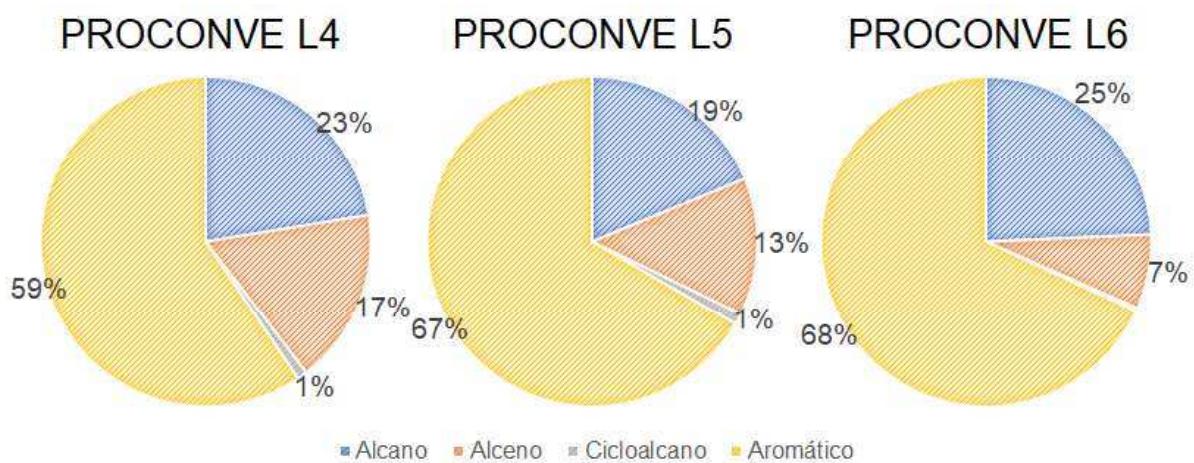


Figura 42 - Contribuição média das classes de HC no cálculo de OFP

4.4.2 MIR específico

Uma forma de avaliar a reatividade média da mistura de HC emitidos pelo escapamento veicular é por meio do MIR específico. Na Tabela 27 são apresentados os valores calculados para todas as fases dos testes e para a ponderação final (MIR ponderado).

Tabela 27 - Valores de MIR específico calculados para os ensaios com E22.

Veículo	Fase	MIR específico	
		1	2
PROCONVE L4	1	3,40	3,29
	2	2,30	3,12
	3	1,89	2,22
	Ponderado	2,99	3,03
PROCONVE L5	1	3,11	3,38
	2	3,05	3,75
	3	1,68	2,93
	Ponderado	2,98	3,35
PROCONVE L6	1	2,66	2,39
	2	3,50	3,22
	3	3,36*	3,36
	Ponderado	2,87	2,58

*Nota: Fase 3 não realizada. Foi usado o valor obtido no segundo teste para a ponderação.

Observa-se pouca variação entre os valores de MIR ponderado para os veículos PROCONVE L4 e L5, diferente do que foi apresentado pelo veículo PROCONVE L6, que é devido ao fato deste último veículo ter emitido menos alcenos, como já foi mostrado na Figura 42.

Os valores de MIR ponderado obtidos na faixa de 2,58 até 3,35 estão condizentes com outros trabalhos da literatura (HASKEW E LIBERTY, 2011). O Quadro 19 apresenta valores de MIR ponderado obtidos em outros trabalhos, nos quais foram determinados todos os HC na faixa C₂-C₁₂.

Quadro 19 - Valores de MIR ponderado obtidos em outros trabalhos da literatura para HC na faixa C₂-C₁₂

Fonte	Melo <i>et al.</i> (2014)	Graner <i>et al.</i> (2013)
Veículo	PROCONVE L3*	PROCONVE L5
Combustível	Gasolina 1	Gasolina 2
MIR ponderado	3,69	3,01
		4,70

*Nota: Os ensaios foram realizados com o mesmo veículo, porém com um intervalo de dois anos.

Pode-se notar boa concordância entre os valores obtidos neste trabalho e por Melo *et al.* (2014), dadas as diferenças já mencionadas entre as condições dos

ensaios. É importante ressaltar que o número de espécies levadas em consideração no cálculo do OFP e, consequentemente, do MIR ponderado, não é o mesmo neste trabalho nem nos outros dois citados, o que faz evidente diferença nos resultados. Os compostos etileno e propeno, não determinados neste trabalho, têm reatividade relativamente alta e, portanto, espera-se que contribuam para o aumento do OFP e do MIR. O valor mais alto de MIR obtido por Graner *et al.* (2013) pode indicar a presença de eventuais contaminações, uma vez que as coletas foram realizadas em balões em vez de *canisters*.

Como já mencionado, as emissões dependem de diversos fatores como veículo, combustível e forma de dirigir, o que leva a variações mesmo que seja utilizado o mesmo ciclo de direção e o mesmo método de determinação das concentrações. Finalmente, vale destacar que a incerteza relativamente grande da determinação de HC por cromatografia, utilizada neste trabalho e nos trabalhos de Melo *et al.* (2014) e Graner *et al.* (2013), se propaga até o cálculo do MIR ponderado, o que também pode justificar a variabilidade entre os ensaios deste trabalho e dos outros mencionados.

Mesmo assim, o método de determinação dos compostos, tal como implementado neste trabalho, se mostrou consistente e compatível com a literatura.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foi implementado e validado um método para determinação de HC (C_4-C_{12}) nas emissões do escapamento de veículos *flex*, baseado no método TO-15 da US EPA. Esta foi a primeira especiação de HC no escapamento de veículos leves realizada totalmente no Brasil. Este trabalho permitiu estabelecer procedimentos para garantir a coleta das amostras evitando a contaminação e estabelecer procedimentos cromatográficos repetitivos e confiáveis para a determinação dos HC (C_4-C_{12}). Os resultados obtidos poderão ser utilizados para as discussões técnicas referentes à legislação sobre emissões veiculares e ao potencial formador de ozônio.

O método foi aplicado a ensaios com gasolina padrão E22 e com etanol E100, em três veículos *flex*, das fases PROCONVE L4, L5 e L6. Para os testes com E22, os HC mais abundantes foram tolueno, isopentano, n-pentano, 2,2,4-trimetilpentano e benzeno, em bom acordo com os resultados obtidos em outros países. Os fatores de emissão dos três veículos diminuíram, como esperado, na ordem L4 > L5 > L6, sendo maiores para a fase 1 e menores para a fase 2. Já para os testes com E100, os HC na faixa C_4-C_{12} representaram menos de 3% da emissão total de NMHC e os BTEX menos do 1%, indicando que estes compostos não contribuem significativamente e são devidos provavelmente a outras fontes, como a liberação de resíduos do conversor catalítico, presença de HC no ar misturado ao combustível e outras contaminações, mas não ao processo de combustão do etanol.

Para os ensaios com gasolina padrão E22, foram calculados os valores de OFP e MIR específico considerando os HC na faixa C_4-C_{12} . No entanto, os baixos valores de emissão de HC nesta faixa impossibilitaram um cálculo representativo do OFP e do MIR específico para os ensaios com etanol. Os valores de MIR específico para os testes com gasolina apresentaram pouca variação entre os três veículos estudados, sugerindo que as emissões são mais dependentes da composição do combustível do que do processo de combustão em si. As maiores diferenças entre os resultados dos três veículos vieram nos valores de OFP, que acompanharam a tendência das emissões, para as quais observou-se uma redução progressiva para os veículos mais novos.

O método implementado é inédito no Brasil e representa um primeiro passo importante na determinação de HC que, além de sua importância para o conhecimento

do potencial formador de ozônio dos gases de escapamento de veículos *flex*, será de extrema necessidade à luz das exigências das novas fases do PROCONVE L7 e L8.

Apesar dos resultados satisfatórios, algumas implementações podem trazer melhorias. A primeira delas está ligada ao ar ambiente usado na diluição dos gases de escapamento. A utilização de ar zero (isento de HC) ou de filtros para a remoção de HC, como os de carvão ativado, podem auxiliar a diminuição dos erros relacionados ao desconto do branco, principalmente durante a fase 2, que apresentou valores baixos de emissão e concentrações próximas entre o ar de mistura e o gás de escapamento. No caso dos ensaios com E100, esse procedimento seria ainda mais importante. Outro procedimento que poderia diminuir a contribuição do ar ambiente para o aparecimento de compostos na faixa C₄-C₁₂ no branco e nas emissões utilizando E100, seria a melhor renovação do ar da sala de testes ou a utilização de uma sala maior para evitar a acumulação de poluentes devidos por exemplo às emissões evaporativas.

Outra prática de suma importância é a medição da emissão de etanol não queimado. Tal composto apresenta reatividade significativa e sua inclusão no cálculo do OFP deve ser considerada. Finalmente, é apontado pela literatura que os HC leves (C₂-C₃) representam uma fração considerável nas emissões de escapamento, independente do combustível (apesar de ser maior para o etanol) e, portanto, deve ser quantificada.

Como foi mencionado na seção 2.4, segundo o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, as motocicletas são responsáveis pela emissão de 25% dos NMHC, menos relevantes apenas que os automóveis. Por este motivo, estudos voltados para as emissões desta classe de veículos também devem ser levados em consideração.

Por fim, é importante destacar novamente que o uso da escala MIR para avaliar a reatividade das emissões de HC de origem veicular foi escolhido para fins de comparação com resultados de outros países. Desta forma, para a obtenção da resultados de reatividade mais acurados, sugere-se a realização de trabalhos relacionados ao desenvolvimento de escalas de reatividade para cenários típicos do Brasil, seja com estudos em câmaras de reação ou com modelos de simulação da qualidade do ar como, por exemplo, o OZIPR (do inglês *Ozone Isopleth Plotting Program*).

6 DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS

Este trabalho foi apresentado no XXVII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva (SIMEA) e no XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química no Rio de Janeiro (SBQ-RJ), recebendo prêmios nos dois eventos (Melhor pôster da Sessão 1 de Química Ambiental do XVII Encontro Regional da SBQ-RJ e Menção Honrosa em Emissões e Inspeção Veicular no XXVII SIMEA). Ainda, foi concedido a este trabalho o Prêmio Programa CENPES de Reconhecimento 2019 (P&D: SMS, Integridade e Sustentabilidade) pela Petrobras.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **Norma Brasileira 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. 2012.
- ALMEIDA, J. C.; BRAGA, A.; BASTOS, L.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. Fatores de Emissão de Compostos Carbonílicos Medidos em um Túnel do Rio de Janeiro, Brasil, em Condições Reais de Dirigibilidade. **Química Nova**, Aceito para publicação, 2020.
- ANDRADE, M. V. A. S; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: Fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.
- ARBILLA, G.; SILVA, C. M. Floresta da Tijuca: uma floresta urbana no Antropoceno. **REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA**, v.10, p.1758 - 1791, 2018.
- ARBILLA, G.; SILVA, C.M.; SICILIANO, B.; VICENTINI, P.; LOUREIRO, L.; ALMEIDA, J.C.; DAEMME, L.C. Speciated Hydrocarbon Analysis In Exhaust Emissions Of Flex-Fuel Vehicles. **XXVII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva**, v. 6, n.1, 2019.
- AUTOMOTIVE BUSINESS. **Relatório Da Frota Circulante 2018**, 2018. Disponível em:
http://automotivebusiness.com.br/abinteligencia/pdf/R_Frota_Circulante_2018.pdf. Acesso em 13 jan. 2020.
- AVL. **AVL ROADSIM Chassis Dynamometer**, 2019. Disponível em:
https://www.avl.com/es/testing-solutions-for-vehicle-systems-/asset_publisher/gYjUpY19vEA8/content/avl-roadsim-chassis-dynamometer?inheritRedirect=false. Acesso em 20 dez. 2019.
- BARLOW, T. J.; LATHAM, S.; MCCRAE, I. S.; BOULTER, P. G. **A reference book of driving cycles for use in the measurement of road vehicles emissions**. Department for Transport, Cleaner Fuels ad Vehicles. 2009.
- BORIO, H. F.; PENTEADO, R.; DAEMME, L. C.; GODOI, R.; ERRERA, M. R.; CORRÊA, S.M. Criteria and aldehyde emissions from a diesel Euro V engine using diesel/biodiesel blends in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 12470-12480, 2019.

- BOSCH. **How gasoline direct injection works**, 2014. Disponível em: <<https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/en/how-gasoline-direct-injection-works-42561.html>>. Acesso em 25 mar. 2020.
- CARB. **CALIFORNIA NON-METHANE ORGANIC GAS TEST PROCEDURES FOR 2017 AND SUBSEQUENT MODEL YEAR VEHICLES**, 2015. Disponível em: <https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/2019-09/nmogtps_2017%20MY_clean%20complete_10-15_accessible.pdf>. Acesso em 21 dez. 2019.
- CARTER, W. P. L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. **Journal of the Air & Waste Management Association**, 44, 881-899, 1994.
- CARTER, W. P. L. **Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales**. Atmospheric Environment. Final report to the California Air Resources Board Contract No. 03-318. 2010a. Disponível em: <<https://intra.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/saprc07.pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2019.
- CARTER, W. P. L. **Implementation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism into the Models-3 Framework**. Report to the United States Environmental Protection Agency, 2000. Disponível em: <<http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm#s99mod3>>. Acesso em: 8 nov. 2019.
- CARTER, W. P. L. **Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications**. Report to California Air Resources Board Contract 07- 339. 2010b. Disponível em: <<https://ww3.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mir10.pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2019.
- CARTER, W. P. L.; HEO, G. **Development of Revised SAPRC Aromatics Mechanisms**. 2012. Disponível em: <<https://intra.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/saprc11.pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2019.
- CETESB. **Análise da proposta de Resolução CONAMA para as novas fases de controle de veículos leves do PROCONVE (L7 e L8) aprovada em reunião Plenária do CONAMA em 28 de novembro de 2018**. 2018a. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/l7.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2020.
- CETESB. **Análise da proposta de Resolução CONAMA para a nova fase de controle de veículos pesados do PROCONVE (P8) aprovada em reunião Plenária do CONAMA em 30 de outubro de 2018**. 2018b.

Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/l7.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

- CETESB. **Emissão Veicular**, 2019c. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/veicular/laboratorio-de-emissao-veicular/>>. Acesso em 21 dez. 2019.
- CETESB. **Emissões Veiculares no Estado de São Paulo**, 2019b. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2019/12/Emiss%C3%B5es-Veiculares-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-Relat%C3%B3rio-2018.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2020.
- CETESB. **Poluentes**, 2019a. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>. Acesso em 14 dez. 2019.
- CORREA S.M., ARBILLA G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 35, p. 6821-6826, 2006.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Carbonyl emission in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 769-775, 2008.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4513-4518, 2005.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, n.1, p. 23-29, 2003.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M.; QUITERIO, S. L.; GUIMARAES, C. S.; GATTI, L. V. Five-years of Formaldehyde and Acetaldehyde Monitoring in the Rio de Janeiro Downtown Area. **Atmospheric Environment**, v.44, p.2302 - 2308, 2010.
- CORTEZ, L. **Proálcool 40 Anos. Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/openaccess/9788521210627/completo.pdf>>. Acesso em 15 dez. 2019.
- CUI, L.; WANG, X. L.; HO, K. F.; GAO, Y.; LIU, C.; HO, S. S.; LI, H. W.; LEE, S. C.; WANG, X. M.; JIANG, B. Q.; HUANG, Y.; CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; CHEN, L. Decrease of VOC emissions from vehicular emissions in Hong

Kong from 2003 to 2015: Results from a tunnel study. **Atmospheric Environment**, v. 177, p. 64-74, 2018.

- CUSTÓDIO, D.; VARANDAS, L.; ARBILLA, G. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. **Chemosphere**, v. 79, p. 1064, 2010.
- DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; CORRÊA, S.M.; ZOTIN, F.; ERRERA, M. R. Emissions of Criteria and Non-Criteria Pollutants by a Flex-Fuel Motorcycle. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 2192-2202, 2016.
- DAHAM B.; ANDREWS G.E.; LI H., BELLESTEROS R.; BELL M.; TATE J.; ROPKINS K. Application of a Portable FTIR for Measuring on road Emissions. **SAE technical paper 2005-01-0676**, 2005.
- DANTAS, G. Estudo da Qualidade da Atmosfera no Bairro de Copacabana e Determinação de Compostos Carbonílicos, 2018. **Monografia** (Bacharel em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- DANTAS, G. Determinação de compostos orgânicos voláteis e estudo da qualidade do ar no bairro de Irajá, Rio de Janeiro, Brasil, 2020. **Dissertação** (Mestre em Ciências – Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- DANTAS, G.; SICILIANO, B.; FREITAS, L.; SEIXAS, E. G.; SILVA, C. M.; ARBILLA, G. Why did ozone levels remain high in Rio de Janeiro during the Brazilian truck driver strike? **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, p. 2018-2029, 2019.
- DIESEL NET. **Emission Test Cycles**, 2019. Disponível em: <<https://www.dieselnet.com/standards/cycles/index.php#jp-l>>. Acesso em 21 dez. 2019.
- ENTECH. **Entech Instruments**. Disponível em: <<https://www.entechinst.com/featured-products/air-gas-sampling-handling/silonite-classical-canisters-for-to-vacuum-sampling/>>. Acesso em 8 nov. 2019.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications**. 3^a Edição. Academic Press: San Diego, 2000.
- GERALDINO, C. G. P. Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no bairro de Bangu, Rio de Janeiro, 2017. **Dissertação** (Mestre em

Ciências – Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

- GRANER, L.; GARCIA, I. S.; JOSEPH JR., H. Estudo comparativo dos hidrocarbonetos emitidos pelo gás de escapamento de um veículo flex quanto abastecido com E22 e com E100. **XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva**, 2013.
- GROSJEAN, D. Atmospheric chemistry of alcohols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 5, p. 433–442. 1997.
- HASKEW, H. M.; LIBERTY, T. F. Exhaust and evaporative emissions testing of flexible-fuel vehicles. **CRC Report Number E-80**, 2011. Disponível em: <<https://crcao.org/reports/recentstudies2011/E-80/E-80%20Final%20Report+Appendices.pdf>>. Acesso em 4 jan. 2020.
- IBGE. **Frota de veículos**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/22/28120>> Acesso em 26 jan. 2020.
- ICCT. **World-Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure**, 2013. Disponível em: <<https://theicct.org/publications/world-harmonized-light-duty-vehicles-test-procedure>>. Acesso em 15 mar. 2020.
- IMPRENSA NACIONAL. **Resolução CONAMA nº 490, de 16 de novembro de 2018**. 2018c. Disponível em: <http://www.in.gov.br/materia-/asset_publisher/Kujrw0TzC2Mb/content/id/51058898/do1-2018-11-21-resolucao-n-490-de-16-de-novembro-de-2018-51058604>. Acesso em 20 mar. 2020.
- IMPRENSA NACIONAL. **Resolução CONAMA nº 492, de 20 de dezembro de 2018**. 2018a. Disponível em: <http://www.in.gov.br/materia-/asset_publisher/Kujrw0TzC2Mb/content/id/56643907>. Acesso em 20 jan. 2020.
- IMPRENSA NACIONAL. **Resolução CONAMA nº 493, de 24 de junho de 2019**. 2019. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-493-de-24-de-junho-de-2019-173020570>>. Acesso em 20 mar. 2020.
- IMPRENSA NACIONAL. **Resolução CONAMA nº 764, de 20 de dezembro de 2018**. 2018b. Disponível em: <http://www.in.gov.br/materia-/asset_publisher/Kujrw0TzC2Mb/content/id/56416199/do1-2018-12-21-resolucao-n-764-de-20-de-dezembro-de-2018-56416135>. Acesso em 20 jan. 2020.

- INEA. **Inventário de Emissões de Fontes Veiculares, ano-base 2013**, 2016. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2019/01/Invent%C3%A1rio-de-Emiss%C3%B5es-de-Fontes-Veiculares.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2020.
- LI, L.; GE, Y.; WANG, M.; LI, J.; ZIHANG, P.; YANAN, S.; ZHANG, L. Effect of gasoline/metanol blends on motorcycle emissions: exhaust and evaporative emissions. **Atmospheric Environment**, n. 102, p. 79-85. 2015.
- JAMA. Japan Automobile Manufacturers Association, Inc. **News from JAMA. Issue No. 2**, 2009. Disponível em: <http://www.jama-english.jp/europe/news/2009/no_2/peternunn.html> Acesso em 15 dez. 2019.
- JOUMARD, R.; LAURIKKO, J.; LE HAN, T.; GEIVANIDIS, S.; SAMARAS, Z.; MERÉTEI, T.; DEVAUX, P.; ANDRÉ, J. M.; CORNELIS, E.; LACOUR, S.; PRATI, M. V.; VERMELEULEN, R.; ZALLINGER, M. Accuracy of exhaust emission factor measurements on chassis dynamometer. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 59, p. 695-703. 2009.
- MACEDO, V. C.; DAEMME, L. C.; PENTEADO, R.; MOTTA, H. N.; CORRÊA, S.M. BTEX emissions from flex fuel motorcycles. **Atmospheric Pollution Research**, v. 8, p. 1160-1169, 2017.
- MARKES. **UNITY-xr**, 2019. Disponível em: <<https://www.markes.com/Products/Instrumentation/UNITY.aspx>>. Acesso em 5 out. 2019.
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; EDMILSON D. FREITAS, E. D.; PRETTO, A.; GATTI, L. V.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E.; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M. H.; JUNIOR, O. M. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. **Environmental Science Technology**, v. 40, p. 6722-6729, 2006.
- MAY, J.; BOSTEELS, D.; FAVRE, C. An Assessment of Emissions from Light-Duty Vehicles using PEMS and Chassis Dynamometer Testing. **SAE International Journal of Engines**, v. 7, n. 3, p. 1326-1335, 2014.
- MELO, T. C. C. **Incerteza de medição em ensaios de emissões veiculares - Proposta de metodologia de cálculo**. 2006. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/TadeuMelo2.pdf>>. Acesso em 26 nov. 2019.
- MELO, T. C. C.; LOUREIRO, L. N.; VICENTINI, P. C.; MOREIRA, E.; ALMEIDA, J. C. S. Fator de reatividade dos gases de escapamento para formação de ozônio – Metodologia e resultados de veículos nacionais com

gasolina e GNV. **XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva**. 2013.

- MELO, T. C. C.; VICENTINI, P. C.; LOUREIRO, L. N.; MOREIRA, E.; ALMEIDA, J. C. S. Ozone formation – Reactivity emission factors of light duty vehicles using gasoline and ethanol. **SAE International**, 2014.
- MMA. **INVENTÁRIO NACIONAL DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS POR VEÍCULOS AUTOMOTORES RODOVIÁRIOS**, 2013. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Inventario_de_Emissoes_por_Veiculos_Rodoviarios_2013.pdf>. Acesso em 14 dez. 2019.
- MMA. **PROCONVE**, 2019b. Disponível em: https://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf. Acesso em: 17 dez. 2019.
- MMA. **PROMOT**, 2019c. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/promot_163.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2019.
- MMA. **Qualidade do ar**, 2019a. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>>. Acesso em 14 dez. 2019.
- MMA. **Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990**, 1990. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em 14 dez. 2019.
- MMA. **Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018**, 2018. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. Acesso em 14 dez. 2019.
- NAIK, V.; FIORE, A. M.; HOROWITZ, L. W.; SINGH, H. B.; WIEDINMYER, C.; GUENTHER, A.; GOUW, J. A.; MILLET, D. B.; GOLDAN, P. D.; KUSTER, W. C.; GOLDSTEIN, A. Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 12, p. 5361–5370. 2010.
- NAKASHIMA, Y.; KAMEI, N.; KOBAYASHI, S.; KAJAII, Y. Total OH reactivity and VOC analysis for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 468-475. 2010.
- NOGUEIRA, T.; SOUZA, K. F.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. R. F. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered

by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88-97, 2015.

- OMS. **Air pollution**, 2019. Disponível em: <https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1>. Acesso em 14 dez. 2019.
- OMS. **Air Quality Guidelines for Europe**, 2000. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2020.
- OMS. **Exposure to benzene: A major public health concern**, 2010. Disponível em: <<https://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf>>. Acesso em 25 jan. 2020.
- OMS. **WHO Expert Consultations: Available evidence for the future update of the WHO Global Air Quality Guidelines**, 2015. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0013/301720/Evidence-future-update-AQGs-mtg-report-Bonn-sept-oct-15.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2020.
- PELKMANS, L.; DEBAL, P. Comparison of on-road emissions with emissions measured on chassis dynamometer test cycles. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 11, n. 4, p. 233-241, 2006.
- PERMAPURE. **Nafion Gas Dryers**. Disponível em: <<https://www.permapure.com/knowledgebase/kb/getting-started/>>. Acesso em 07 nov. 2019.
- PIERSON, W. R.; GERTLER, A. W.; BRADOW, R. L. Comparison of the SCAQS tunnel study with other on-road vehicle emission data. **Journal of Air & Waste Management Association**, v. 40, p. 1495-1504. 1990.
- PIERSON, W. R.; GERTLER, A. W.; ROBINSON, N. F.; SAGEBIEL, J. C.; ZIELINSKA, B.; BISHOP, G. A.; STEDMAN, D. H.; ZWEIDINGER, R. B.; RAY, W. D. Real-world automotive emission – summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora mountain tunnel. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 12, p. 2233-2256. 1996.
- QUATRO RODAS. “**Como as montadoras fazem a medição de potência de um motor?**”, 2017. Disponível em: <<https://quatrorodas.abril.com.br/autoservico/como-as-montadoras-fazem-a-medicao-de-potencia-de-um-motor/>>. Acesso em 21 dez. 2019.
- ROPKINS, L. H.; ANDREWS, G. E.; DAHAM, B.; BELL, M.; TATE, J.; HAWLEY, G. Evaluation of FTIR emission measurement system for legislated emissions using a SI car. **SAE technical paper 2006-01-3368**, 2006.

- SAXENA, P., WILLIAMS, F. A., 2007. Numerical and experimental studies of ethanol flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 1149-1156.
- SCHUETZLE, D.; SIEGL, W. O.; JENSEN, T. E.; DEARTH, M. A.; KAISER, E. W.; GORSE, R.; KREUCHER, W.; KULIK, E. The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions: A review of current studies and future research needs. **Environmental Health Perspectives**, v.102, p. 3-12. 1994.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3^a Edição. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2016.
- SICILIANO, B. Estudo da Qualidade do Ar na Região Central do bairro da Tijuca, Rio de Janeiro, 2018. **Monografia** (Bacharel em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- SICILIANO, B.; DANTAS, G.; SILVA, C. M.; ARBILLA, G. The Updated Brazilian National Air Quality Standards: A Critical Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 3, p. 523-535, 2020.
- SILVA, C. M. Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro, 2016. **Tese** (Doutor em Ciências – Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- SILVA, C. M.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Isoprene Emissions and Ozone Formation in Urban Conditions: A Case Study in the City of Rio de Janeiro. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 100, p. 184, 2018.
- SILVA, C. M.; SILVA, L. L.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near Tijuca Forest, Rio de Janeiro. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, p. 781, 2016b.
- SILVA, C. M.; SILVA, L. L.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. A minimum set of ozone precursor volatile organic compounds in an urban environment. **Atmospheric Pollution Research**., v.9, p.369 - 378, 2018.
- SILVA, C.M.; SOUZA, E.C.; DA SILVA, L.L.; OLIVEIRA, R.L.; CORREA, S.M.; ARBILLA, G. Avaliação da eficiência do Método TO-15 para determinação de

compostos orgânicos voláteis em condições típicas de ambiente urbano. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1245-1253, 2016a.

- SILVA, M. A. Estudo Das Concentrações De Compostos Orgânicos Voláteis Na Cidade De Nilópolis E No Parque Natural Do Gericinó, Rio De Janeiro, Brasil, 2019. **Dissertação** (Mestre em Ciências – Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
- SINDIPEÇAS. **Relatório da Frota Circulante**, 2019. Disponível em: <https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2019/RelatorioFrotaCirculante_Maio_2019.pdf>. Acesso em 13 jan. 2020.
- US EPA. **Fuel Oxygenates and USTs**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ust/fuel-oxygenates-and-usts>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- US EPA. **Inhalation health effect reference values for ethylbenzene (casrn 100-41-4) [EPA report]**. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, 2012. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0051_summary.pdf>. Acesso em 20 jan. 2020.
- US EPA. **Technical Capabilities of the National Vehicle and Fuel Emissions Laboratory (NVFEL)**, 2019b. Disponível em: <<https://www.epa.gov/vehicle-and-fuel-emissions-testing/technical-capabilities-national-vehicle-and-fuel-emissions>>. Acesso em 20 dez. 2019.
- US EPA. **Technical Overview of Volatile Organic Compounds**, 2019a. Disponível em: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>>. Acesso em 14 dez. 2019.
- US EPA. **Vehicle and fuel emission testing – Dynamometer drive schedules**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/vehicle-and-fuel-emissions-testing/dynamometer-drive-schedules>>. Acesso em 15 dez. 2019.
- VENTURA, L.; SOARES, L.; LOPES, J. **Evolução da política do controle da poluição veicular nos últimos 30 anos**. Editora Appris, Curitiba, 2019.
- WANG, J.; JIN, L.; GAO, J.; SHI, J.; ZHAO, Y.; LIU, S.; JIN, T.; BAI, Z.; WU, C. Y., 2013. Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles. **Science of Total Environment**, v. 445-446, p. 110-116.
- ZHU, R.; HU, J.; BAO, X.; HE, L.; LAI, Y.; ZU, L.; LI, Y.; SU, S. Investigation of tailpipe and evaporative emissions from China IV and Tier 2 passenger

vehicles with different gasolines. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v.50, p. 305-315, 2017.

APÊNDICE

APÊNDICE A1 – PARÂMETROS DO PRIMEIRO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
isobutano	10545	5292,5	0,9902
1-buteno	9560,6	3362,6	0,9904
n-butano	392,1	3566,2	0,9913
isopentano	1617,5	2505,9	0,9918
n-pentano	-1070,2	3034,5	0,9912
cis-2-penteno	-3530,4	3822,4	0,9909
trans-2-penteno	-3816,4	3670,8	0,9921
2-metilpentano	3835,2	4069,2	0,9906
3-metilpentano	-1528,4	4013,3	0,9957
n-hexano	201,09	2763,7	0,9935
metilciclopentano	-2754	5358	0,9913
benzeno	676,43	9277,4	0,9943
2,2,4-trimetilpentano	-4044,6	9639,1	0,9925
n-heptano	301,06	2576	0,9914
tolueno	3387,7	8020,7	0,9955
n-octano	-111,5	3421,5	0,9954
etilbenzeno	-6178,4	8318,8	0,9983
(m+p)-xileno	-11574	13470	0,9934
n-nonano	-192,5	2735,9	0,9919
o-xileno	-1361,9	5673,8	0,9955
cumeno	-5038,7	7862,8	0,9906
n-propilbenzeno	-7992	7775,6	0,9903
(m+p)-etiltolueno	-3850,2	9935	0,9982
1,2,4-trimetilbenzeno	-3148	4329,3	0,9932
n-decano	283,85	1986,7	0,9911
1,3,5-trimetilbenzeno	-1357,2	2840,3	0,9918
1,2,3-trimetilbenzeno	-392,21	2498,8	0,9966
m-dietilbenzeno	-147,9	1546	0,9941
p-dietilbenzeno	-1170	1901,8	0,9946

APÊNDICE A2 – PARÂMETROS DO SEGUNDO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
isobutano	-6450,9	15583	0,9902
n-butano	894,94	11903	0,9900
isopentano	486,08	5046,3	0,9942
n-pentano	-3106,5	7479,8	0,9921
cis-2-penteno	10720	5211,4	0,9917
trans-2-penteno	1397,2	4080,1	0,9900
2-metilpentano	7626,9	7087,8	0,9941
3-metilpentano	280,35	6748,9	0,9920
n-hexano	-498,3	5176,2	0,9960
metilciclopentano	1134,9	7702,1	0,9921
benzeno	1420,4	14187	0,9903
2,2,4-trimetilpentano	9307,2	12104	0,9946
n-heptano	376,82	3987	0,9927
tolueno	-11490	14885	0,9949
n-octano	4707,8	5041,1	0,9914
etilbenzeno	-15085	18285	0,9953
(m+p)-xileno	-4913,5	25223	0,9968
n-nonano	-4480,3	4850,5	0,9944
o-xileno	-5413,3	10470	0,9920
cumeno	35529	13317	0,9952
n-propilbenzeno	-2217,3	12858	0,9996
(m+p)-etiltolueno	-18004	23115	0,9981
1,2,4-trimetilbenzeno	-18536	9035,3	0,9965
n-decano	-2908	3050	0,9916
1,3,5-trimetilbenzeno	-248,85	5961,5	0,9969
1,2,3-trimetilbenzeno	-2898,6	4834	0,9920
m-dietilbenzeno	2516,4	3027	0,9962
p-dietilbenzeno	2249,6	2595,3	0,9947

APÊNDICE A3 – PARÂMETROS DO TERCEIRO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
1-buteno	1332,7	837,01	0,9957
n-butano	2269,8	1161,7	0,9954
isopentano	502,56	675,47	0,9954
n-pentano	-175,68	990,76	0,9970
cis-2-penteno	1200	745,41	0,9979
trans-2-penteno	1044,1	748,18	0,9991
2-metilpentano	-991,77	1102,9	0,9989
3-metilpentano	206,71	900,15	0,9968
n-hexano	73,733	696,36	0,9946
metilciclopentano	240,01	1089,3	0,9981
3-metilhexano	258	672,75	0,9990
benzeno	1305,9	2055,1	0,9989
2,2,4-trimetilpentano	-6386,5	2717,7	0,9975
n-heptano	-1076,5	789,92	0,9987
metilciclohexano	-767,64	812,06	0,9992
2,3,4-trimetilpentano	-2173,2	1428,5	0,9993
tolueno	2007,6	2121,8	0,9991
n-octano	-163,25	901,27	0,9981
etilbenzeno	2040,8	2040,9	0,9983
(m+p)-xileno	-6297,4	4143,4	0,9964
n-nonano	1191	703,31	0,9963
o-xileno	-73,048	1796	0,9977
n-propilbenzeno	1905,8	2213,9	0,9958
(m+p)-etiltolueno	-4188,9	4499,6	0,9992
1,2,4-trimetilbenzeno	-235,52	1657,4	0,9948
n-decano	755,19	594,88	0,9961
o-etiltolueno	-572,43	2077,7	0,9928
1,3,5-trimetilbenzeno	-1650,8	1557,1	0,9923

APÊNDICE A4 – PARÂMETROS DO QUARTO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
1-buteno	-1664,63	704,01	0,9907
n-butano	-972,09	439,17	0,9949
isopentano	621,22	280,28	0,9920
n-pentano	645,66	358,4	0,9916
cis-2-penteno	1228,8	365,47	0,9909
trans-2-penteno	-251,04	442,53	0,9961
2-metilpentano	1509,3	421,44	0,9915
3-metilpentano	-1035,6	446,08	0,9901
n-hexano	-1673	387,77	0,9940
metilciclopentano	-568,8	473,61	0,9928
3-metilhexano	-754,54	363,65	0,9952
benzeno	-322,21	905,55	0,9986
2,2,4-trimetilpentano	-846,86	1030,7	0,9971
n-heptano	-1069,9	353,08	0,9942
metilciclohexano	-721,58	391,07	0,9952
2,3,4-trimetilpentano	257,72	705,48	0,9953
tolueno	-5052,7	1300,2	0,9856
n-octano	-805,41	495,86	0,9887
etilbenzeno	2946,4	980,47	0,9977
(m+p)-xileno	354,23	2207,2	0,9968
n-nonano	1723,9	404,43	0,9914
o-xileno	774,56	951,48	0,9960
n-propilbenzeno	1685	1301,8	0,9929
(m+p)-etiltolueno	1652,9	2627	0,9925
1,2,4-trimetilbenzeno	2246,2	977,06	0,9944
n-decano	2123,8	334,35	0,9701
o-etiltolueno	3795,9	1063,1	0,9945
1,3,5-trimetilbenzeno	1744,4	906,71	0,9905

APÊNDICE A5 – PARÂMETROS DO QUINTO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
1-buteno	603,86	203,90	0,9964
n-butano	-63,22	314,18	0,9955
isopentano	-372,04	320,17	0,9978
n-pentano	1170,1	367,73	0,9900
cis-2-penteno	-1191,4	501,15	0,9952
trans-2-penteno	-1265,4	425,68	0,9943
2-metilpentano	-160,51	468,06	0,9986
3-metilpentano	-1643,8	482,66	0,9911
n-hexano	-1051,9	386,81	0,9912
metilciclopentano	-164,18	435,08	0,9988
3-metilhexano	-1440,2	401,84	0,9962
benzeno	-2467,5	1010,7	0,9952
2,2,4-trimetilpentano	-3939,5	1102	0,9979
n-heptano	-1570,9	409,55	0,9963
metilciclohexano	-1282,1	400,62	0,9972
2,3,4-trimetilpentano	-2500,6	806,18	0,9943
tolueno	-2526,4	1049,4	0,9974
n-octano	-1898,2	543,06	0,9914
etilbenzeno	-4343,9	1382,7	0,9950
(m+p)-xileno	-11578	2525,6	0,9947
n-nonano	-1341,1	561,15	0,9960
o-xileno	-4533,4	1166,9	0,9944
n-propilbenzeno	-7481,2	1740,6	0,9923
(m+p)-etiltolueno	-11555	3192,9	0,9925
1,2,4-trimetilbenzeno	-2989,8	1201,7	0,9929
n-decano	-3324,4	664,83	0,9946
o-etiltolueno	-1319	1280,8	0,9937
1,3,5-trimetilbenzeno	-5085	1178,4	0,9901

APÊNDICE A6 – PARÂMETROS DO SEXTO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
isobutano	-382,15	464,24	0,9977
n-butano	-3126,4	694,57	0,9838
isopentano	-747,88	386,35	0,9979
n-pentano	-2978,5	588,95	0,9870
n-hexano	-2634,4	484,92	0,9897
benzeno	-4188,3	1200,3	0,9973
2,2,4-trimetilpentano	-6663,8	1360,1	0,9948
n-heptano	-4276,4	530,91	0,9740
tolueno	-2441,8	1286,7	0,9953
etilbenzeno	-4155	1412,9	0,9954
(m+p)-xileno	-17390	2986	0,9835
o-xileno	-3028,5	1271,9	0,9902
n-propilbenzeno	-4228,4	1767,1	0,9899
(m+p)-etiltolueno	-11936	3460,3	0,9895
1,2,4-trimetilbenzeno	-3078,3	1344,1	0,9902
1,3,5-trimetilbenzeno	-2291,4	1232,2	0,9959

APÊNDICE A7 – PARÂMETROS DO SÉTIMO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
isobutano	-1943,1	793,35	0,9911
n-butano	-454,32	440,12	0,9924
isopentano	-454,32	440,12	0,9912
n-pentano	-2526,4	711,18	0,9912
n-hexano	-2727,4	644,31	0,9921
benzeno	-4017,9	1546,5	0,9922
2,2,4-trimetilpentano	-8056,9	1676	0,9915
n-heptano	-1869,3	540,87	0,9924
2,3,4-trimetilpentano	-3807,3	1134,7	0,9938
tolueno	-1015,1	1727,8	0,9914
etilbenzeno	3652,1	1655,7	0,9933
(m+p)-xileno	-14593	3871,1	0,9912
n-nonano	-4192	888,47	0,9902
o-xileno	-3851,8	1711,9	0,9919
cumeno	-7063,5	2519,1	0,9901
n-propilbenzeno	-6905	2513	0,9911
(m+p)-etiltolueno	-23817	5177,1	0,99
1,2,4-trimetilbenzeno	-5672,1	2020,1	0,9905
n-decano	-3950,1	1002,7	0,9915
o-etiltolueno	-7096,8	2352,1	0,9924
1,3,5-trimetilbenzeno	-5009,8	1801,4	0,9925

APÊNDICE A8 – PARÂMETROS DO OITAVO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
n-butano	-7913,2	1362,4	0,9946
isopentano	-3355	712,55	0,9955
n-pentano	-4515,9	1022,7	0,9973
n-hexano	-7505,3	978,33	0,9913
benzeno	-4647,2	2192,7	0,9936
2,2,4-trimetilpentano	-16928	2623,5	0,9915
tolueno	-15726	2481,6	0,9947
etilbenzeno	-22612	2993,8	0,9906
(m+p)-xileno	-36766	5378,9	0,9920
o-xileno	-16748	2517,5	0,9916
(m+p)-etiltolueno	-44811	7336,1	0,9943
1,3,5-trimetilbenzeno	-14754	2729,7	0,9934

APÊNDICE A9 – PARÂMETROS DO NONO CONJUNTO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Hidrocarboneto	Coeficiente linear (a)	Coeficiente angular (b)	Coeficiente de determinação (R^2)
1-buteno	4606,9	524,51	0,992
n-butano	-2232,3	1638,9	0,9913
isopentano	-2199,3	802,91	0,9909
n-pentano	-1714,3	1046,5	0,9911
2-metilpentano	945,6	845,84	0,9948
3-metilpentano	-712,96	818,36	0,9925
n-hexano	-1066,2	608,75	0,9907
benzeno	4437,1	1219,8	0,9917
2,2,4-trimetilpentano	1917,2	1971,4	0,9904
n-heptano	-911,29	695,27	0,9915
2,3,4-trimetilpentano	-2303,2	1551,9	0,9915
tolueno	-1813,2	1866,9	0,9912
etilbenzeno	2043	2189,8	0,9901
(m+p)-xileno	-4612,3	4418,8	0,9933
o-xileno	1542,4	1942,2	0,99
n-propilbenzeno	7149,9	2894,2	0,9923
(m+p)-etiltolueno	-4069,9	6393,7	0,9907
1,2,4-trimetilbenzeno	-2814,7	2790,6	0,991
o-etiltolueno	1948	3029,9	0,9932
1,3,5-trimetilbenzeno	2826,1	2313,3	0,9901

APÊNDICE B – LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE HC

Hidrocarboneto	LD / ng	LQ / ng
isobutano	0,24	0,48
1-buteno	0,23	0,47
n-butano	0,24	0,48
trans-2-buteno	0,23	0,47
cis-2-buteno	0,23	0,47
isopentano	0,30	0,60
1-penteno	0,29	0,58
n-pentano	0,30	0,60
cis-2-penteno	0,29	0,58
isopreno	0,28	0,57
trans-2-penteno	0,29	0,58
2,2-dimetilbutano	0,36	0,72
ciclopentano	0,29	0,58
2,3-dimetilbutano	0,36	0,72
2-metilpentano	0,36	0,72
3-metilpentano	0,36	0,72
1-hexeno	0,35	0,70
n-hexano	0,36	0,72
2,4-dimetilpentano	0,42	0,83
metilciclopentano	0,35	0,70
ciclohexano	0,35	0,70
2-metilhexano	0,42	0,83
2,3-dimetilpentano	0,42	0,83
3-metilhexano	0,42	0,83
benzeno	0,32	0,65
2,2,4-trimetilpentano	0,47	0,95
n-heptano	0,42	0,83
metilciclohexano	0,41	0,82
2,3,4-trimetilpentano	0,47	0,95
2-metilheptano	0,47	0,95
3-metilheptano	0,47	0,95
tolueno	0,38	0,77
n-octano	0,47	0,95
etilbenzeno	0,44	0,88
m-xileno	0,44	0,88
p-xileno	0,44	0,88
n-nonano	0,53	1,07
Continua...		

Continuação		
Hidrocarboneto	LD / ng	LQ / ng
o-xileno	0,44	0,88
estireno	0,43	0,87
cumeno	0,50	1,00
n-propilbenzeno	0,50	1,00
m-etiltolueno	0,50	1,00
p-etiltolueno	0,50	1,00
1,2,4-trimetilbenzeno	0,50	1,00
n-decano	0,59	1,18
o-etiltolueno	0,50	1,00
1,3,5-trimetilbenzeno	0,50	1,00
1,2,3-trimetilbenzeno	0,50	1,00
m-dietilbenzeno	0,50	1,00
p-dietilbenzeno	0,50	1,00
n-undecano	0,65	1,30
n-dodecano	0,71	1,42

APÊNDICE C – VALORES DE DENSIDADE DOS HC

Hidrocarboneto	Densidade / g L ⁻¹
isobutano	2,416
1-buteno	2,332
n-butano	2,416
trans-2-buteno	2,332
cis-2-buteno	2,332
isopentano	2,999
1-penteno	2,915
n-pentano	2,999
cis-2-penteno	2,915
isopreno	2,831
trans-2-penteno	2,915
2,2-dimetilbutano	3,582
ciclopentano	2,915
2,3-dimetilbutano	3,582
2-metilpentano	3,582
3-metilpentano	3,582
1-hexeno	3,498
n-hexano	3,582
2,4-dimetilpentano	4,165
metilciclopentano	3,498
ciclohexano	3,498
2-metilhexano	4,165
2,3-dimetilpentano	4,165
3-metilhexano	4,165
benzeno	3,246
2,2,4-trimetilpentano	4,748
n-heptano	4,165
metilciclohexano	4,081
2,3,4-trimetilpentano	4,748
2-metilheptano	4,748
3-metilheptano	4,748
tolueno	3,830
n-octano	4,748
etilbenzeno	4,412
m-xileno	4,412
p-xileno	4,412
n-nonano	5,328
o-xileno	4,412
Continua...	

Continuação	
Hidrocarboneto	Densidade / g L ⁻¹
estireno	4,329
cumeno	4,995
n-propilbenzeno	4,995
m-etiltolueno	4,995
p-etiltolueno	4,995
1,2,4-trimetilbenzeno	4,995
n-decano	5,914
o-etiltolueno	4,995
1,3,5-trimetilbenzeno	4,995
1,2,3-trimetilbenzeno	4,995
m-dietilbenzeno	4,995
p-dietilbenzeno	4,995
n-undecano	6,497
n-dodecano	7,079

Nota: Valores a 20 °C e 1 atm.

APÊNDICE D1 – CONCENTRAÇÕES DE HC PARA OS ENSAIOS COM O VEÍCULO PROCONVE L4, UTILIZANDO E22

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	14,91	5,04	696,0	730,5
n-butano	71,69	19,91	434,9	231,8
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	243,2	49,31	1769	3129
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	211,5	62,22	1535	2057
cis-2-penteno	31,73	<LQ	161,2	122,5
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	46,76	10,89	297,4	308,4
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	71,84	17,53	359,2	299,9
3-metilpentano	44,41	11,59	197,9	197,9
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	107,0	30,09	369,1	334,1
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	45,94	10,30	203,9	205,5
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	17,98	<LQ	150,4	184,8
benzeno	27,01	10,31	832,1	1105
2,2,4-trimetilpentano	59,92	40,94	1090	1520
n-heptano	89,89	41,74	270,1	231,1
metilciclohexano	39,82	12,95	141,8	129,7
2,3,4-trimetilpentano	17,93	10,69	285,1	373,8
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	709,3	209,1	5518	6313
n-octano	43,44	13,32	81,74	109,6
etilbenzeno	53,40	33,65	246,0	355,1
(m+p)-xileno	127,2	73,72	509,9	793,3
n-nonano	37,10	<LQ	157,8	95,87

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios
o-xileno	48,20	18,19	190,9	297,2
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	29,26	<LQ	56,82	42,29
(m+p)-etiltolueno	81,11	21,16	280,5	307,8
1,2,4-trimetilbenzeno	37,71	<LQ	120,7	113,4
n-decano	21,46	<LQ	134,5	121,0
o-etiltolueno	30,03	<LQ	110,0	97,53
1,3,5-trimetilbenzeno	57,95	13,25	294,6	378,0
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	7,40	4,76	21,88	17,10
n-butano	54,80	19,39	102,6	51,13
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	193,5	47,20	229,6	228,2
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	181,6	63,95	239,6	161,4
cis-2-penteno	24,80	6,44	19,79	3,40
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	37,59	11,18	27,95	17,96
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	52,37	18,37	56,60	28,07
3-metilpentano	37,68	10,85	35,31	18,64
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	89,98	25,82	80,23	37,62
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	42,17	9,74	29,82	14,63

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	Concentração de HC na fase 2 / ppbC		Ar de escapamento	
	Ar de diluição		Ensaios	
Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios	
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	13,76	<LQ	20,73	<LQ
benzeno	22,12	8,89	95,87	86,64
2,2,4-trimetilpentano	55,29	29,65	91,13	91,66
n-heptano	77,82	33,40	61,58	37,06
metilciclohexano	32,35	8,90	28,29	15,37
2,3,4-trimetilpentano	20,22	9,42	25,22	17,52
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	654,9	172,4	781,9	525,2
n-octano	26,07	10,08	15,34	9,21
etilbenzeno	40,53	24,21	28,91	40,98
(m+p)-xileno	103,3	68,85	82,17	100,1
n-nonano	21,36	<LQ	5,08	<LQ
o-xileno	36,03	17,37	27,10	28,10
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	15,46	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	53,35	19,46	33,36	34,93
1,2,4-trimetilbenzeno	24,02	<LQ	14,93	11,25
n-decano	26,65	<LQ	13,63	<LQ
o-etiltolueno	18,87	<LQ	10,61	11,62
1,3,5-trimetilbenzeno	44,92	15,19	36,18	40,01
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	15,89	5,62	70,74	92,86
n-butano	69,62	21,69	199,6	207,1
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	211,0	66,08	123	1571
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	232,4	74,72	841,2	996,4
cis-2-penteno	33,20	10,32	29,91	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	52,90	13,66	51,17	30,63
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	81,72	18,76	116,6	87,10
3-metilpentano	52,07	10,25	77,11	56,89
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	117,0	27,29	150,9	116,3
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	46,62	13,41	73,60	42,69
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	18,59	<LQ	46,07	37,23
benzeno	27,33	9,51	355,8	427,9
2,2,4-trimetilpentano	55,26	26,21	378,9	416,0
n-heptano	89,75	22,09	91,89	58,00
metilciclohexano	43,00	9,39	48,48	30,34
2,3,4-trimetilpentano	14,31	8,78	82,13	78,10
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	631,4	71,84	957,4	907,5
n-octano	35,58	<LQ	27,49	18,02
etilbenzeno	28,90	17,86	38,77	46,87
(m+p)-xileno	99,35	56,26	139,9	155,2
n-nonano	20,95	<LQ	9,68	22,63
o-xileno	32,92	15,47	48,39	44,35
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	12,69	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	49,03	18,69	55,89	56,40
1,2,4-trimetilbenzeno	20,17	<LQ	24,30	22,17

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
n-decano	20,42	<LQ	26,16	26,43
o-etiltolueno	15,76	<LQ	<LQ	17,67
1,3,5-trimetilbenzeno	46,66	15,75	63,10	60,61
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

APÊNDICE D2 – CONCENTRAÇÕES DE HC PARA OS ENSAIOS COM O VEÍCULO PROCONVE L5, UTILIZANDO E22

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	20,32	<LQ	321,6	346,8
n-butano	29,79	19,80	185,9	101,1
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	54,95	54,65	1419	1002
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	62,67	59,17	1131	866,5
cis-2-penteno	<LQ	11,88	34,43	66,04
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	11,71	16,30	155,4	114,9
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	18,59	13,86	218,9	141,3
3-metilpentano	18,20	17,59	159,8	139,5
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	48,73	22,85	236,1	155,1
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	14,27	<LQ	144,1	102,8
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	173,3	142,0
benzeno	18,70	13,36	1007	700,9
2,2,4-trimetilpentano	55,35	28,77	1090	731,0
n-heptano	72,17	27,08	209,2	145,9
metilciclohexano	<LQ	<LQ	107,95	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	243,2	207,2
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	610,3	337,5	4823	3501
n-octano	<LQ	<LQ	88,87	<LQ
etilbenzeno	29,86	23,18	277,4	209,9
(m+p)-xileno	79,84	57,04	496,5	438,2
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	142,8

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios
o-xileno	20,32	21,41	157,7	182,5
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	117,7
(m+p)-etiltolueno	<LQ	40,00	164,0	272,9
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	16,04	<LQ	107,9
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	203,0
o-etiltolueno	<LQ	10,85	<LQ	81,53
1,3,5-trimetilbenzeno	4,31	25,27	191,8	204,5
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaios	Ensaios	Ensaios	Ensaios
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	19,70	<LQ	4,37	9,80
n-butano	29,92	22,53	53,79	25,36
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	59,81	56,33	95,66	84,47
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	68,42	55,89	73,17	70,51
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	10,90	17,33	11,93	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	10,45	12,12	16,84	13,59
3-metilpentano	15,91	19,76	20,78	17,73
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	39,05	23,19	39,06	21,51
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	9,33	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	12,27	16,07	20,69	21,94
2,2,4-trimetilpentano	36,27	27,41	44,98	36,96
n-heptano	41,82	24,82	39,41	7,18
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	455,1	294,6	541,6	325,7
n-octano	<LQ	<LQ	12,94	<LQ
etilbenzeno	17,90	21,86	21,80	23,89
(m+p)-xileno	55,49	56,11	57,40	62,08
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	14,82	22,56	13,40	24,19
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	<LQ	21,03	<LQ	21,47
(m+p)-etiltolueno	<LQ	38,71	<LQ	40,90
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	14,47	<LQ	17,06
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	8,70	<LQ	8,81
1,3,5-trimetilbenzeno	<LQ	26,57	12,89	32,43
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	21,10	<LQ	1,30	5,56
n-butano	27,93	19,41	85,43	45,20
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	64,35	53,78	371,7	213,8
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	78,84	55,32	248,4	131,1
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	11,14	14,52	21,30	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	15,77	<LQ	37,33	20,82
3-metilpentano	18,24	<LQ	38,81	38,17
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	41,75	18,70	66,42	41,86
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	27,79	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	11,57	16,60	78,09	65,48
2,2,4-trimetilpentano	24,68	28,14	125,1	96,04
n-heptano	36,94	<LQ	61,12	49,30
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	353,7	235,4	407,6	293,8
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	10,31	20,66	6,73	39,95
(m+p)-xileno	42,93	51,53	56,72	106,8
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	9,21	21,78	<LQ	43,66
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	0,29	20,00	<LQ	44,15
(m+p)-etiltolueno	<LQ	37,87	<LQ	78,85
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	12,41	<LQ	35,28
Continua...				

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
n-decano	<LQ	31,12	<LQ	73,79
o-etiltolueno	<LQ	4,33	<LQ	8,67
1,3,5-trimetilbenzeno	<LQ	25,08	<LQ	55,20
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

APÊNDICE D3 – CONCENTRAÇÕES DE HC PARA OS ENSAIOS COM O VEÍCULO PROCONVE L6, UTILIZANDO E22

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	15,31	<LQ	27,68	<LQ
1-buteno	<LD	<LQ	176,7	25,05
n-butano	54,89	32,71	129,4	50,66
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	80,88	21,97	788,5	328,7
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	119,0	23,49	660,9	223,9
cis-2-penteno	18,32	<LQ	38,31	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	11,49	<LQ	22,49	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	34,97	<LQ	103,2	38,87
3-metilpentano	22,97	<LQ	103,2	27,04
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	51,63	<LQ	131,5	39,87
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	17,87	<LQ	45,40	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
benzeno	27,10	<LQ	284,4	157,9
2,2,4-trimetilpentano	79,61	<LQ	442,8	163,6
n-heptano	79,12	31,15	135,3	49,34
metilciclohexano	<LD	<LQ	<LD	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LD	<LQ	<LD	56,69
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	549,0	338,0	1445	989,3
n-octano	<LD	<LQ	39,44	<LQ
etilbenzeno	30,67	48,84	64,37	49,10
(m+p)-xileno	59,38	108,7	135,7	111,5
n-nonano	26,98	<LQ	38,49	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	Concentração de HC na fase 1 / ppbC		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
o-xileno	18,27	40,83	41,50	30,07
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LD	<LQ	<LD
n-propilbenzeno	<LQ	10,07	23,05	<LQ
(m+p)-etiltolueno	34,38	69,14	71,43	42,29
1,2,4-trimetilbenzeno	18,38	45,05	30,06	24,40
n-decano	<LD	<LQ	29,18	<LQ
o-etiltolueno	<LD	21,89	<LD	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	26,86	29,96	68,28	20,97
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	21,37	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	16,51	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	31,89	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	15,31	<LQ	20,12	<LQ
1-buteno	<LD	<LQ	<LD	<LQ
n-butano	54,89	26,46	52,51	29,43
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	80,88	26,20	125,2	31,89
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	119,0	26,50	92,25	21,64
cis-2-penteno	18,32	<LQ	17,35	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	11,49	<LQ	13,83	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	34,97	<LQ	25,10	<LQ
3-metilpentano	22,97	<LQ	19,16	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	51,63	<LQ	63,82	<LQ
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	17,87	<LQ	16,15	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LD	<LQ	<LD	<LD
benzeno	27,10	<LQ	25,37	<LQ
2,2,4-trimetilpentano	79,61	<LQ	77,32	10,79
n-heptano	79,12	<LQ	90,89	<LQ
metilciclohexano	<LD	<LQ	<LD	<LD
2,3,4-trimetilpentano	<LD	<LQ	<LD	<LD
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	549,0	245,4	740,4	297,9
n-octano	<LD	<LQ	<LD	<LD
etilbenzeno	30,67	28,38	33,38	24,89
(m+p)-xileno	59,38	74,11	65,79	74,04
n-nonano	26,98	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	18,27	24,51	18,77	23,84
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LD	<LD	<LD
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LD	<LD
(m+p)-etiltolueno	34,38	83,38	<LQ	41,49
1,2,4-trimetilbenzeno	18,38	33,80	<LQ	29,13
n-decano	<LD	<LD	<LD	<LD
o-etiltolueno	<LD	<LQ	<LD	<LD
1,3,5-trimetilbenzeno	26,86	19,52	30,52	<LQ
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	NR	<LQ	NR	<LQ
1-buteno	NR	<LQ	NR	<LQ
n-butano	NR	23,06	NR	25,27
trans-2-buteno	NR	<LD	NR	<LD
cis-2-buteno	NR	<LD	NR	<LD
isopentano	NR	21,33	NR	69,25
1-penteno	NR	<LD	NR	<LD
n-pentano	NR	22,96	NR	39,53
cis-2-penteno	NR	<LQ	NR	<LQ
isopreno	NR	<LD	NR	<LD
trans-2-penteno	NR	<LQ	NR	<LQ
2,2-dimetilbutano	NR	<LD	NR	<LD
ciclopentano	NR	<LD	NR	<LD
2,3-dimetilbutano	NR	<LD	NR	<LD
2-metilpentano	NR	<LQ	NR	<LQ
3-metilpentano	NR	<LQ	NR	<LQ
1-hexeno	NR	<LD	NR	<LD
n-hexano	NR	<LQ	NR	<LQ
2,4-dimetilpentano	NR	<LD	NR	<LD
metilciclopentano	NR	<LQ	NR	<LQ
ciclohexano	NR	<LD	NR	<LD
2-metilhexano	NR	<LD	NR	<LD
2,3-dimetilpentano	NR	<LD	NR	<LD
3-metilhexano	NR	<LQ	NR	<LD
benzeno	NR	<LQ	NR	<LQ
2,2,4-trimetilpentano	NR	<LQ	NR	<LQ
n-heptano	NR	<LQ	NR	<LQ
metilciclohexano	NR	<LQ	NR	<LD
2,3,4-trimetilpentano	NR	<LQ	NR	<LD
2-metilheptano	NR	<LD	NR	<LD
3-metilheptano	NR	<LD	NR	<LD
tolueno	NR	179,3	NR	233,4
n-octano	NR	<LQ	NR	<LD
etilbenzeno	NR	<LQ	NR	<LQ
(m+p)-xileno	NR	48,37	NR	64,93
n-nonano	NR	<LQ	NR	<LQ
o-xileno	NR	<LQ	NR	<LQ
estireno	NR	<LD	NR	<LD
cumeno	NR	<LD	NR	<LD
n-propilbenzeno	NR	<LQ	NR	<LD
(m+p)-etiltolueno	NR	33,19	NR	23,38
1,2,4-trimetilbenzeno	NR	22,45	NR	28,66
Continua...				

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
n-decano	NR	<LD	NR	<LD
o-etiltolueno	NR	<LQ	NR	<LD
1,3,5-trimetilbenzeno	NR	<LQ	NR	<LQ
1,2,3-trimetilbenzeno	NR	<LD	NR	<LD
m-dietilbenzeno	NR	<LD	NR	<LD
p-dietilbenzeno	NR	<LD	NR	<LD
n-undecano	NR	<LD	NR	<LD
n-dodecano	NR	<LD	NR	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição; NR - A coleta das emissões da fase 3 não foi realizada no primeiro teste com o veículo PROCONVE L6.

APÊNDICE E1 – CONCENTRAÇÕES DE HC PARA OS ENSAIOS COM O VEÍCULO PROCONVE L4, UTILIZANDO E100

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 1 / ppbC					
	Ar de diluição			Ar de escapamento		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
isobutano	13,05	25,02	<LQ	<LQ	27,36	<LQ
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	23,15	46,71	32,56	33,90	108,2	43,08
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	49,92	40,38	44,27	52,65	287,4	148,0
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	52,72	39,40	40,90	56,46	185,4	101,8
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	43,83	33,25	58,20	<LQ	80,73	72,71
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	20,92	12,83	19,67	<LQ	183,8	160,1
2,2,4-trimetilpentano	59,02	39,54	73,09	<LQ	124,0	106,3
n-heptano	60,23	<LQ	<LQ	<LQ	12,92	<LQ
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	651,2	314,5	277,1	136,5	930,4	575,8
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	49,72	12,63	75,04	33,99	58,69	91,01
(m+p)-xileno	116,5	57,18	131,8	122,2	191,8	170,4
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação					
	Concentração de HC na fase 1 / ppbC					
	Ar de diluição			Ar de escapamento		
Ensaios	1	2	3	Ensaios	2	3
o-xileno	32,04	16,66	60,06	35,48	80,24	75,56
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LQ	<LQ	<LD	61,92	<LQ
n-propilbenzeno	15,72	<LQ	<LQ	38,84	65,40	<LQ
(m+p)-etiltolueno	43,50	42,33	104,3	87,97	171,9	123,9
1,2,4-trimetilbenzeno	15,44	14,51	<LQ	40,86	78,51	<LQ
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	65,87	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	20,33	18,16	<LQ	42,60	104,2	65,01
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 2 / ppbC					
	Ar de diluição			Ar de escapamento		
	Ensaios	1	2	3	Ensaios	2
Ensaios	1	2	3	Ensaios	2	3
isobutano	9,77	20,81	<LQ	<LQ	42,61	<LQ
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	18,94	53,89	35,59	36,90	94,41	36,34
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	44,48	45,61	41,13	62,51	62,94	49,73
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	47,64	40,75	38,70	61,45	58,13	42,51
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	31,36	<LQ	52,64	<LQ	<LQ	<LQ
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação					
	Concentração de HC na fase 2 / ppbC			Ar de escapamento		
	Ar de diluição			Ensaios	Ensaios	Ensaios
Ensaios	1	2	3	1	2	3
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	18,13	13,55	17,82	<LQ	24,97	19,92
2,2,4-trimetilpentano	36,07	34,32	71,86	<LQ	59,58	75,33
n-heptano	46,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	542,9	238,6	187,4	131,4	142,1	258,5
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	36,79	13,42	75,12	41,57	32,38	79,04
(m+p)-xileno	91,76	60,91	136,1	127,8	139,5	143,7
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	22,88	19,20	64,56	40,26	54,42	64,97
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LD	<LQ	<LQ	<LD	50,14	<LQ
n-propilbenzeno	13,89	<LQ	<LQ	46,12	57,28	<LQ
(m+p)-etiltolueno	39,24	45,47	116,6	97,84	143,0	115,2
1,2,4-trimetilbenzeno	16,28	15,47	<LQ	52,02	69,64	<LQ
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	75,49	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	18,05	17,45	55,58	50,66	79,94	54,97
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 3 / ppbC						
	Ar de diluição			Ar de escapamento			Ensaio 3
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	
isobutano	10,17	19,30	<LQ	<LQ	25,53	<LQ	
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-butano	22,15	42,20	43,14	41,30	69,28	35,88	
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
isopentano	47,37	26,74	36,91	80,79	78,07	55,39	
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-pentano	49,09	27,99	33,94	77,72	67,00	47,69	
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
n-hexano	33,55	<LQ	58,91	<LQ	<LQ	64,05	
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
benzeno	18,18	12,11	<LQ	45,46	37,87	35,12	
2,2,4-trimetilpentano	34,03	28,72	65,00	66,55	60,56	74,38	
n-heptano	28,55	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
tolueno	402,3	128,4	118,9	366,6	223,5	215,7	
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
etilbenzeno	31,31	<LQ	67,86	61,65	<LQ	82,73	
(m+p)-xileno	77,04	45,23	121,21	167,4	114,3	136,7	
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
o-xileno	21,25	15,01	60,45	54,05	42,15	65,16	
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cumeno	<LD	<LQ	<LQ	<LD	44,91	<LQ	
n-propilbenzeno	14,58	<LQ	<LQ	52,90	41,84	<LQ	
(m+p)-etiltolueno	39,30	41,76	107,7	117,1	123,3	<LQ	
Continua...							

Hidrocarboneto	Continuação					
	Concentração de HC na fase 3 / ppbC					
	Ar de diluição			Ar de escapamento		
Hidrocarboneto	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
1,2,4-trimetilbenzeno	15,58	<LQ	<LQ	56,61	49,70	<LQ
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	50,87	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	16,84	16,47	53,05	72,08	56,28	<LQ
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

APÊNDICE E2 – CONCENTRAÇÕES DE HC PARA OS ENSAIOS COM O VEÍCULO PROCONVE L5, UTILIZANDO E100

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	23,11	26,58	49,64	46,18
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	46,86	45,49	152,2	153,9
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	35,03	32,84	107,9	114,7
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	81,76	460,6	111,1	89,07
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	16,44	12,04	96,95	117,9
2,2,4-trimetilpentano	64,11	45,60	106,3	100,5
n-heptano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	598,7	225,7	583,6	638,8
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	65,48	42,13	97,70	99,28
(m+p)-xileno	117,9	77,85	174,7	182,8
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	Concentração de HC na fase 1 / ppbC		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
o-xileno	42,43	34,05	77,45	78,96
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	63,88	58,01	121,42	130,3
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	30,44	28,75	66,09	73,03
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	24,08	28,80	37,82	38,85
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	50,15	50,27	63,84	77,18
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	35,73	41,08	51,86	62,62
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	33,41	136,7	71,49	49,18
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	10,92	10,21	20,98	21,99
2,2,4-trimetilpentano	45,73	43,09	76,60	86,92
n-heptano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	238,8	215,6	235,1	353,0
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	45,50	41,62	81,59	100,4
(m+p)-xileno	80,72	75,65	148,3	192,2
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	33,54	34,45	67,45	91,12
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	57,92	56,68	123,11	161,7
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	28,96	28,91	60,87	88,11
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	25,05	45,66	36,71	37,23
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	41,22	33,75	67,13	86,10
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	34,29	27,79	49,41	65,41
cis-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3-metilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	154,6	837,9	109,3	64,17
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzeno	9,80	8,49	20,65	18,26
2,2,4-trimetilpentano	37,85	31,59	70,89	75,34
n-heptano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metilciclohexano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,3,4-trimetilpentano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	140,3	92,66	187,7	234,0
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	38,35	30,35	74,95	80,43
(m+p)-xileno	68,22	59,98	142,5	149,5
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	30,54	25,97	63,73	69,06
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	54,39	50,76	114,4	128,7
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Continua...				

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	26,02	23,04	56,54	65,86
1,2,3-trimetilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
m-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
p-dietilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

APÊNDICE E3 – CONCENTRAÇÕES DE HC PARA OS ENSAIOS COM O VEÍCULO PROCONVE L6, UTILIZANDO E100

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 1 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	11,02	<LQ	5,55
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	9,50	45,54	8,10	26,53
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	21,98	84,22	22,74	99,47
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	31,85	40,98	38,11	78,80
cis-2-penteno	8,80	26,57	7,17	<LQ
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	6,31	7,91	6,15	<LQ
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	10,75	18,49	10,20	46,36
3-metilpentano	7,70	8,67	<LQ	46,36
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	22,86	31,99	14,24	26,79
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	6,10	11,74	5,70	7,45
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
benzeno	11,56	16,12	21,32	15,77
2,2,4-trimetilpentano	37,81	50,61	25,10	38,68
n-heptano	46,51	82,05	29,24	55,32
metilciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3,4-trimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	413,0	518,1	285,1	559,1
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	13,47	22,38	13,70	14,95
(m+p)-xileno	29,28	56,35	27,03	24,94
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação			
	Concentração de HC na fase 1 / ppbC		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
o-xileno	<LQ	24,67	9,58	11,34
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propilbenzeno	<LQ	19,97	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	<LQ	41,07	<LQ	<LQ
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	20,19	<LQ	<LQ
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	<LQ	21,98	11,60	11,80
1,2,3-trimetilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
m-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
p-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	3,46	<LQ	5,71
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	6,08	20,96	4,48	25,17
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	19,68	57,99	13,07	56,79
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	31,42	62,47	23,20	61,62
cis-2-penteno	9,24	30,40	<LQ	8,22
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	17,89	<LQ	20,32
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	8,45	46,91	<LQ	15,55
3-metilpentano	<LQ	8,15	<LQ	7,97
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	20,93	33,92	8,93	26,93
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	9,01	<LQ	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 2 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
benzeno	<LQ	16,86	<LQ	15,05
2,2,4-trimetilpentano	16,44	51,84	11,48	45,86
n-heptano	21,87	68,95	15,70	55,09
metilciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3,4-trimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	199,9	409,4	136,9	485,8
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	8,36	17,67	8,49	16,00
(m+p)-xileno	22,18	49,01	16,68	28,26
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	<LQ	20,23	<LQ	12,26
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	<LQ	27,77	<LQ	<LQ
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	25,39	<LQ	13,73
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	<LQ	19,85	<LQ	<LQ
1,2,3-trimetilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
m-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
p-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

Hidrocarboneto	Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
isobutano	<LQ	10,81	<LQ	6,12
1-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-butano	7,03	37,97	7,60	28,01
trans-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
cis-2-buteno	<LD	<LD	<LD	<LD
isopentano	20,32	59,96	14,81	48,04
1-penteno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-pentano	26,06	34,51	21,25	50,68
cis-2-penteno	7,18	20,58	<LQ	7,58
isopreno	<LD	<LD	<LD	<LD
trans-2-penteno	<LQ	12,97	<LQ	7,16
2,2-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
ciclopentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilbutano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilpentano	7,54	0,00	<LQ	31,60
3-metilpentano	7,81	9,80	7,94	9,73
1-hexeno	<LD	<LD	<LD	<LD
n-hexano	13,30	34,52	8,94	20,73
2,4-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
metilciclopentano	<LQ	<LQ	<LQ	6,04
ciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-dimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilhexano	<LD	<LD	<LD	<LD
benzeno	<LQ	8,38	<LQ	11,66
2,2,4-trimetilpentano	9,12	27,02	8,89	32,18
n-heptano	10,54	29,89	8,81	61,33
metilciclohexano	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3,4-trimetilpentano	<LD	<LD	<LD	<LD
2-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
3-metilheptano	<LD	<LD	<LD	<LD
tolueno	144,0	310,5	97,37	300,0
n-octano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
etilbenzeno	<LQ	12,85	<LQ	12,29
(m+p)-xileno	16,80	28,34	<LQ	22,21
n-nonano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-xileno	<LQ	11,25	<LQ	10,13
estireno	<LD	<LD	<LD	<LD
cumeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-propilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(m+p)-etiltolueno	<LQ	16,76	<LQ	<LQ
1,2,4-trimetilbenzeno	<LQ	16,00	<LQ	<LQ

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação Concentração de HC na fase 3 / ppbC			
	Ar de diluição		Ar de escapamento	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
n-decano	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
o-etiltolueno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1,3,5-trimetilbenzeno	<LQ	9,98	<LQ	<LQ
1,2,3-trimetilbenzeno	<LQ	9,29	<LQ	<LQ
m-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
p-dietilbenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
n-undecano	<LD	<LD	<LD	<LD
n-dodecano	<LD	<LD	<LD	<LD

Nota: Concentração no ar de diluição já corrigida com o fator de diluição.

APÊNDICE F1 – EMISSÕES DURANTE TODAS AS FASES DOS ENSAIOS UTILIZANDO E22

Hidrocarboneto	Veículo PROCONVE L4					
	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ensaio	1	2	1	2	1
isobutano	-	-	-	-	-	-
1-buteno	5,16	5,51	0,17	0,15	0,41	0,66
n-butano	2,85	1,67	0,60	0,40	1,02	1,45
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-
isopentano	11,89	24,06	0,45	2,24	7,97	11,68
1-penteno	-	-	-	-	-	-
n-pentano	10,31	15,59	0,72	1,21	4,73	7,15
cis-2-penteno	0,98	0,93	-	-	-	-
isopreno	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	1,90	2,26	-	0,08	-	0,13
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	2,23	2,20	0,05	0,12	0,27	0,53
3-metilpentano	1,19	1,45	-	0,10	0,19	0,36
1-hexeno	-	-	-	-	-	-
n-hexano	2,03	2,36	-	0,15	0,26	0,69
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	1,20	1,48	-	0,06	0,20	0,22
ciclohexano	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	1,02	1,43	0,09	-	0,21	0,29
benzeno	5,66	7,71	0,82	0,87	2,30	2,93
2,2,4-trimetilpentano	7,94	11,44	0,44	0,76	2,49	2,99
n-heptano	1,39	1,47	-	0,04	0,02	0,28
metilciclohexano	0,77	0,89	-	0,08	0,04	0,16
2,3,4-trimetilpentano	2,06	2,81	0,06	0,10	0,52	0,53
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-
tolueno	34,16	43,50	1,43	3,98	2,31	5,92
n-octano	0,30	0,74	-	-	-	0,14
etilbenzeno	1,38	2,31	-	0,19	0,07	0,21
(m+p)-xileno	2,74	5,17	-	0,36	0,29	0,71
Continua...						

Continuação						
	Veículo PROCONVE L4					
	Emissão / mg km ⁻¹					
	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ensaio					
Hidrocarboneto	1	2	1	2	1	2
n-nonano	0,93	0,74	-	-	-	0,17
o-xileno	1,02	2,00	-	0,12	0,11	0,21
estireno	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	0,20	0,31	-	-	-	-
(m+p)-etiltolueno	1,44	2,07	-	0,18	0,05	0,27
1,2,4-trimetilbenzeno	0,60	0,82	-	0,13	0,03	0,16
n-decano	0,87	0,93	-	-	0,04	0,20
o-etiltolueno	0,58	0,71	-	0,13	-	0,13
1,3,5-trimetilbenzeno	1,71	2,64	-	0,28	0,12	0,32
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-
TOTAL	104,48	145,19	4,83	11,72	23,65	38,48

Veículo PROCONVE L5						
	Emissão / mg km ⁻¹					
	Ensaio					
Hidrocarboneto	1	2	1	2	1	2
isobutano	-	-	-	-	-	-
1-buteno	2,29	2,63	-	0,12	-	0,04
n-butano	1,23	0,64	0,30	0,04	0,45	0,20
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-
isopentano	10,66	7,38	0,44	0,35	2,39	1,24
1-penteno	-	-	-	-	-	-
n-pentano	8,35	6,29	0,06	0,18	1,32	0,59
cis-2-penteno	0,26	0,41	-	-	-	-
isopreno	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	1,09	0,75	0,01	-	0,08	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	1,56	0,99	0,08	0,02	0,17	0,16
Continua...						

Hidrocarboneto	Continuação					
	Veículo PROCONVE L5					
	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
Ensaio	1	2	1	2	1	2
3-metilpentano	1,10	0,95	0,06	-	0,16	0,30
1-hexeno	-	-	-	-	-	-
n-hexano	1,46	1,03	0,00005	-	0,19	0,18
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	0,99	0,78	0,11	-	0,21	-
ciclohexano	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	1,34	1,10	-	-	-	-
benzeno	6,97	4,83	0,09	0,07	0,47	0,34
2,2,4-trimetilpentano	8,01	5,41	0,11	0,12	0,77	0,52
n-heptano	1,06	0,92	-	-	0,19	0,38
metilciclohexano	0,82	-	-	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	1,88	1,60	-	-	-	-
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-
tolueno	30,05	22,49	0,98	0,35	0,38	0,41
n-octano	0,69	-	0,16	-	-	-
etilbenzeno	1,78	1,34	0,04	0,02	-	0,14
(m+p)-xileno	3,00	2,73	0,02	0,07	0,10	0,39
n-nonano	-	1,10	-	-	-	-
o-xileno	0,99	1,15	-	0,02	-	0,16
estireno	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	-	0,85	-	0,005	-	0,17
(m+p)-etiltolueno	1,19	1,68	-	0,02	-	0,29
1,2,4-trimetilbenzeno	-	0,66	-	0,03	-	0,16
n-decano	-	1,56	-	-	-	0,33
o-etiltolueno	-	0,51	-	0,001	-	0,03
1,3,5-trimetilbenzeno	1,36	1,29	0,15	0,07	-	0,22
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-
TOTAL	88,13	71,06	2,61	1,46	6,86	6,27

Hidrocarboneto	Veículo PROCONVE L6					
	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ensaios		1	2	1	2
isobutano	0,10	-	0,06	-	-	-
1-buteno	0,59	0,19	-	-	-	-
n-butano	0,59	0,14	-	0,04	0,02	0,02
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-
isopentano	5,60	2,43	0,56	0,07	0,38	0,38
1-penteno	-	-	-	-	-	-
n-pentano	4,29	1,59	-	-	0,13	0,13
cis-2-penteno	0,15	-	-	-	-	-
isopreno	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	0,08	-	0,03	-	-	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	0,54	0,31	-	-	-	-
3-metilpentano	0,33	0,21	-	-	-	-
1-hexeno	-	-	-	-	-	-
n-hexano	0,63	0,31	0,15	-	-	-
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	0,21	-	-	-	-	-
ciclohexano	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	-	-	-	-	-	-
benzeno	1,84	1,13	-	-	-	-
2,2,4-trimetilpentano	2,85	1,28	-	0,13	-	-
n-heptano	0,44	0,14	0,15	-	-	-
metilciclohexano	-	-	-	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	0,44	-	-	-	-
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-
tolueno	6,48	4,71	2,20	0,60	0,39	0,39
n-octano	0,31	-	-	-	-	-
etilbenzeno	0,25	0,002	0,03	-	-	-
(m+p)-xileno	0,56	0,02	0,07	-	0,12	0,12
n-nonano	0,09	-	-	-	-	-
o-xileno	0,17	-	-6	-	-	-
estireno	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	0,17	-	-	-	-	-

Continua...

Continuação							
	Veículo PROCONVE L6						
	Emissão / mg km ⁻¹						
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		
	Ensaio						
Hidrocarboneto	1	2	1	2	1	2	
(m+p)-etiltolueno	0,27	-	-	-	-	-	-
1,2,4-trimetilbenzeno	0,09	-	-	-	0,05	0,05	
n-decano	0,23	-	-	-	-	-	-
o-etiltolueno	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,30	-	0,04	-	-	-	-
1,2,3-trimetilbenzeno	0,16	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	0,10	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	0,19	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-	-
TOTAL	27,59	12,92	3,31	0,84	1,09	1,08	

APÊNDICE F2 – EMISSÕES DURANTE TODAS AS FASES DOS ENSAIOS UTILIZANDO E100

Hidrocarboneto	Veículo PROCONVE L4 Emissão / mg km ⁻¹								
	Fase 1			Fase 2			Fase 3		
	Ensaio			1	2	3	1	2	3
isobutano	-	0,02	-	-	0,27	-	-	0,05	-
1-buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-butano	0,08	0,49	0,08	0,23	0,51	0,01	0,15	0,21	-
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
isopentano	0,02	1,94	0,82	0,22	0,22	0,11	0,26	0,40	0,15
1-penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-pentano	0,03	1,15	0,48	0,17	0,22	0,05	0,22	0,31	0,11
cis-2-penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
isopreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-metilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-hexeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-hexano	-	0,37	0,11	-	-	-	-	-	0,04
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
benzeno	-	1,21	1,00	-	0,13	0,02	0,19	0,18	0,25
2,2,4-trimetilpentano	-	0,66	0,26	-	0,31	0,04	0,25	0,25	0,07
n-heptano	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-
metilciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
tolueno	-	4,42	2,15	-	-	0,81	-	0,68	0,70
n-octano	-	-	-	-	-	-	-	-	-
etilbenzeno	-	0,33	0,12	0,05	0,22	0,05	0,22	-	0,11
(m+p)-xileno	0,04	0,97	0,28	0,41	0,90	0,09	0,65	0,50	0,11

Continua...

Continuação										
Veículo PROCONVE L4										
Emissão / mg km ⁻¹										
Fase 1			Fase 2			Fase 3			Ensaio	
Hidrocarboneto	1	2	3	1	2	3	1	2	3	3
n-nonano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-xileno	0,02	0,46	0,11	0,20	0,40	0,005	0,24	0,20	0,03	
estireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	0,45	-	-	0,58	-	-	0,33	-	-
n-propilbenzeno	0,17	0,48	-	0,37	0,66	-	0,28	0,30	-	
(m+p)-etiltolueno	0,32	0,94	0,14	0,68	1,12	-	0,57	0,59	-	
1,2,4-trimetilbenzeno	0,18	0,47	-	0,41	0,62	-	0,30	0,36	-	
n-decano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-etiltolueno	-	0,48	-	-	0,87	-	-	0,37	-	
1,3,5-trimetilbenzeno	0,16	0,63	0,47	0,38	0,72	-	0,40	0,29	-	
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOTAL	1,04	15,57	6,02	3,13	7,75	1,18	3,74	5,02	1,57	

Veículo PROCONVE L5						
Emissão / mg km ⁻¹						
Fase 1			Fase 2		Fase 3	
Hidrocarboneto	1	2	1	2	1	2
isobutano	-	-	-	-	-	-
1-buteno	-	-	-	-	-	-
n-butano	0,21	0,16	0,17	0,13	0,09	0,01
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-
isopentano	0,83	0,85	0,17	0,34	0,20	0,11
1-penteno	-	-	-	-	-	-
n-pentano	0,57	0,65	0,20	0,27	0,12	0,05
cis-2-penteno	-	-	-	-	-	-
isopreno	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	-	-	-	-	-	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	-	-	-	-	-	-
Continua...						

Hidrocarboneto	Continuação Veículo PROCONVE L5 Emissão / mg km ⁻¹					
	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ensaio		1	2	1	2
3-metilpentano	-	-	-	-	-	-
1-hexeno	-	-	-	-	-	-
n-hexano	0,23	-	0,47	-	-	-
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	-	-	-	-	-	-
ciclohexano	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	-	-	-	-	-	-
benzeno	0,57	0,75	0,11	0,13	0,08	0,02
2,2,4-trimetilpentano	0,33	0,43	0,38	0,54	0,26	0,04
n-heptano	-	-	-	-	-	-
metilciclohexano	-	-	-	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	-	-	-	-	-
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-
tolueno	-	2,97	-	1,57	0,34	0,81
n-octano	-	-	-	-	-	-
etilbenzeno	0,23	0,41	0,41	0,68	0,26	0,05
(m+p)-xileno	0,41	0,76	0,77	1,34	0,53	0,09
n-nonano	-	-	-	-	-	-
o-xileno	0,25	0,33	0,39	0,65	0,24	-
estireno	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	-	-	-	-	-	-
(m+p)-etiltolueno	0,42	0,53	0,75	1,21	0,43	-
1,2,4-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-
n-decano	-	-	-	-	-	-
o-etiltolueno	-	-	-	-	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,26	0,32	0,37	0,68	0,22	-
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-
TOTAL	4,30	8,16	4,20	7,53	2,77	1,18

Hidrocarboneto	Veículo PROCONVE L6					
	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	1	2	1	2	1	2
isobutano	-	-	-	-	0,03	-
1-buteno	-	-	-	-	-	-
n-butano	-	-	-	-	0,05	0,005
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-
isopentano	0,01	0,12	-	-	-	-
1-penteno	-	-	-	-	-	-
n-pentano	0,05	0,30	-	-	-	0,13
cis-2-penteno	-	-	-	-	-	-
isopreno	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	-	-	-	-	0,03	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	-	0,22	-	-	-	0,25
3-metilpentano	-	0,09	-	-	0,001	-
1-hexeno	-	-	-	-	-	-
n-hexano	-	-	-	-	-	-
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	-	-	-	-	-	0,05
ciclohexano	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	-	-	-	-	-	-
benzeno	0,07	-	-	-	-	0,02
2,2,4-trimetilpentano	-	-	-	-	-	0,04
n-heptano	-	-	-	-	-	0,25
metilciclohexano	-	-	-	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	-	-	-	-	-	-
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-
tolueno	-	0,30	-	0,89	-	-
n-octano	-	-	-	-	-	-
etilbenzeno	0,002	-	0,002	-	-	-
(m+p)-xileno	-	-	-	-	-	-
n-nonano	-	-	-	-	-	-
o-xileno	0,07	-	-	-	-	-
estireno	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	-	-	-	-	-	-

Continua...

Continuação							
	Veículo PROCONVE L6						
	Emissão / mg km ⁻¹						
	Fase 1		Fase 2		Fase 3		
	Ensaio						
Hidrocarboneto	1	2	1	2	1	2	
(m+p)-etiltolueno	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-
n-decano	-	-	-	-	-	-	-
o-etiltolueno	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	0,08	-	-	-	-	-	-
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-	-
TOTAL	0,28	1,03	0,002	1,00	0,006	0,74	

**APÊNDICE G1 – POTENCIAL FORMADOR DE OZÔNIO PONDERADO PARA OS
ENSAIOS UTILIZANDO E22**

Hidrocarboneto	OFP / mg km ⁻¹					
	Veículo		Ensaio			
	L4	L5	1	2	L6	
isobutano	-	-	-	-	0,06	-
1-buteno	12,39	13,61	4,61	5,99	1,20	0,39
n-butano	1,35	1,09	0,61	0,24	0,15	0,06
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-
isopentano	7,08	13,57	4,49	2,97	2,26	0,93
1-penteno	-	-	-	-	-	-
n-pentano	4,99	7,62	2,78	2,04	1,21	0,48
cis-2-penteno	2,11	2,00	0,56	0,88	0,33	-
isopreno	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	4,15	5,76	2,68	1,63	0,34	-
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
ciclopentano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-
2-metilpentano	0,84	0,99	0,61	0,39	0,17	0,10
3-metilpentano	0,54	0,81	0,55	0,50	0,12	0,08
1-hexeno	-	-	-	-	-	-
n-hexano	0,61	0,93	0,44	0,32	0,26	0,08
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
metilciclopentano	0,67	0,87	0,70	0,35	0,10	-
ciclohexano	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	0,51	0,60	0,45	0,37	-	-
benzeno	1,61	2,05	1,17	0,81	0,27	0,17
2,2,4-trimetilpentano	3,22	4,52	2,43	1,67	0,74	0,42
n-heptano	0,31	0,43	0,29	0,31	0,18	0,03
metilciclohexano	0,29	0,45	0,29	-	-	-
2,3,4-trimetilpentano	0,62	0,80	0,40	0,34	-	0,09
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-
tolueno	33,84	50,81	27,32	19,76	10,37	5,57
n-octano	0,06	0,17	0,20	-	0,06	-
etilbenzeno	0,93	1,93	1,19	0,99	0,20	-
(m+p)-xileno	5,05	11,29	5,13	5,51	1,46	0,29
Continua...						

Hidrocarboneto	Continuação					
	OFP / mg km ⁻¹					
	Veículo		Ensaio		L6	
	L4	L5	1	2	1	2
n-nonano	0,15	0,16	-	0,18	0,01	-
o-xileno	1,85	4,09	1,56	2,22	0,29	-
estireno	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	0,08	0,13	-	0,46	0,07	-
(m+p)-etiltolueno	1,84	3,53	1,45	2,61	0,33	-
1,2,4-trimetilbenzeno	1,17	2,49	-	1,75	0,27	0,11
n-decano	0,13	0,17	-	0,28	0,03	-
o-etiltolueno	0,67	1,40	-	0,64	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	4,54	9,20	4,20	4,25	1,00	-
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	0,39	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	0,14	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	0,17	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-
TOTAL	91,60	141,5	64,12	57,44	22,20	8,81

APÊNDICE G2 – POTENCIAL FORMADOR DE OZÔNIO PONDERADO PARA OS ENSAIOS UTILIZANDO E100

Hidrocarboneto	OFP / mg km ⁻¹								
	Veículo			L4		L5		L6	
	Ensaio		1	2	3	1	2	1	2
isobutano	-	0,20	-	-	-	-	-	0,02	
1-buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-butano	0,20	0,49	0,03	0,18	0,11	0,001	0,03		
trans-2-buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	
cis-2-buteno	-	-	-	-	-	-	-	-	
isopentano	0,28	0,91	0,39	0,46	0,67	0,002	0,04		
1-penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-pentano	0,21	0,57	0,20	0,33	0,46	0,01	0,13		
cis-2-penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	
isopreno	-	-	-	-	-	-	-	-	
trans-2-penteno	-	-	-	-	-	-	-	0,16	
2,2-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-	-	-	
ciclopentano	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-metilpentano	-	-	-	-	-	-	-	0,17	
3-metilpentano	-	-	-	-	-	-	-	0,03	
1-hexeno	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-hexano	-	0,10	0,04	0,36	-	-	-	-	
2,4-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	
metilciclopentano	-	-	-	-	-	-	-	0,03	
ciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3-dimetilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	
3-metilhexano	-	-	-	-	-	-	-	-	
benzeno	0,04	0,26	0,21	0,14	0,18	0,01	0,005		
2,2,4-trimetilpentano	0,09	0,46	0,12	0,42	0,58	-	0,01		
n-heptano	-	0,02	-	-	-	-	0,07		
metilciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3,4-trimetilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-metilheptano	-	-	-	-	-	-	-	-	
3-metilheptano	-	-	-	-	-	-	-	-	
tolueno	-	4,40	4,24	0,37	6,81	-	2,09		
n-octano	-	-	-	-	-	-	-	-	
etilbenzeno	0,27	0,55	0,23	1,02	1,62	0,004	-		
(m+p)-xileno	3,13	6,27	1,04	4,92	7,99	-	-		

Continua...

Hidrocarboneto	Continuação							
	OFP / mg km ⁻¹							
	Veículo							
	L4		L5		L6		Ensaio	
	1	2	3	1	2	1	2	
n-nonano	-	-	-	-	-	-	-	-
o-xileno	1,32	2,74	0,27	2,44	3,74	0,11	-	-
estireno	-	-	-	-	-	-	-	-
cumeno	-	1,22	-	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	0,62	1,06	-	-	-	-	-	-
(m+p)-etiltolueno	3,39	5,57	0,17	3,52	5,28	-	-	-
1,2,4-trimetilbenzeno	2,96	4,61	-	-	-	-	-	-
n-decano	-	-	-	-	-	-	-	-
o-etiltolueno	-	3,64	-	-	-	-	-	-
1,3,5-trimetilbenzeno	3,98	6,85	1,16	3,58	5,95	0,21	-	-
1,2,3-trimetilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-
m-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-
p-dietilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-
n-undecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
TOTAL	16,48	39,91	8,10	17,75	33,39	0,35	2,79	

ANEXOS

ANEXO A – CERTIFICADO DO PADRÃO GASOSO CONTENDO 57
HIDROCARBONETOS

ISO 9001:2008

Linde SPECTRA Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865

THE LINDE GROUP

Linde

SHIPPED TO:
Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8433

PAGE: 1 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	116035417	Cylinder Size:	185 (3.2" X 9.4")
Production#:	1444128	Cylinder #:	AB-108194
Certification Date:	Jan-30-2018	Cylinder Pressure:	1700 psig
P.O.# :	127804-Restek	Cylinder Valve:	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	Cylinder Volume:	0.8 Liter
Material#:	24089409	Cylinder Material:	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	Gas Volume:	98 Liters
Expiration Date:	Jan-30-2019	Blend Tolerance:	10% Relative
Do NOT use under:	150 psig	Analytical Accuracy:	10% Relative
Part Number:	34429	NIST Traceable Certificate#:	16-61706

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
Ethylene	74-85-1	100 ppb	103 ppb
Acetylene	74-85-2	100 ppb	103 ppb
Ethane	74-84-0	100 ppb	103 ppb
Propylene	115-07-1	100 ppb	107 ppb
Propane	74-98-6	100 ppb	107 ppb
Isobutane	75-28-5	100 ppb	104 ppb
1-Butene	106-98-9	100 ppb	106 ppb
n-Butane	106-97-8	100 ppb	106 ppb
Trans-2-Butene	624-64-6	100 ppb	103 ppb
Cis-2-Butene	590-18-1	100 ppb	110 ppb
Isopentane	78-78-4	100 ppb	105 ppb
1-Pentene	109-67-1	100 ppb	108 ppb
n-Pentane	109-66-0	100 ppb	105 ppb
Isoprene	78-79-5	100 ppb	106 ppb
Trans-2-Pentene	646-04-8	100 ppb	110 ppb
Cis-2-Pentene	627-20-3	100 ppb	99 ppb
2,2-Dimethylbutane	75-83-2	100 ppb	105 ppb
Cyclopentane	287-92-3	100 ppb	104 ppb
2,3-Dimethylbutane	78-29-8	100 ppb	104 ppb
2-Methylpentane	107-83-5	100 ppb	103 ppb
3-Methylpentane	96-14-0	100 ppb	108 ppb
1-Hexene	592-41-6	100 ppb	107 ppb
n-Hexane	110-54-3	100 ppb	107 ppb
Methylcyclopentane	96-37-7	100 ppb	107 ppb
2,4-Dimethylpentane	108-08-7	100 ppb	107 ppb
Benzene	71-43-2	100 ppb	105 ppb
Cyclohexane	110-82-7	100 ppb	107 ppb
2-Methylhexane	591-76-4	100 ppb	107 ppb
2,3-Dimethylpentane	585-59-3	100 ppb	104 ppb
3-Methylhexane	589-34-4	100 ppb	107 ppb

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

THE LINDE GROUP



SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellevonte, PA 16823-8433

PAGE: 2 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	116035417	Cylinder Size:	185 (3.2" X 9.4")
Production#:	1444128	Cylinder #:	AB-108194
Certification Date:	Jan-30-2018	Cylinder Pressure:	1700 psig
P.O.# :	127804-Restek	Cylinder Valve:	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	Cylinder Volume:	0.8 Liter
Material#:	24089409	Cylinder Material:	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	Gas Volume:	98 Liters
Expiration Date:	Jan-30-2019	Blend Tolerance:	10% Relative
Do NOT use under:	150 psig	Analytical Accuracy:	10% Relative
Part Number:	34429	NIST Traceable Certificate#:	16-61708

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	100 ppb	106 ppb
n-Heptane	142-82-5	100 ppb	107 ppb
Methylcyclohexane	108-87-2	100 ppb	106 ppb
2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	100 ppb	108 ppb
Toluene	108-88-3	100 ppb	105 ppb
2-Methylheptane	592-27-8	100 ppb	106 ppb
3-Methylheptane	589-81-1	100 ppb	106 ppb
n-Octane	111-65-9	100 ppb	106 ppb
Ethylbenzene	100-41-4	100 ppb	105 ppb
p-Xylene	106-42-3	100 ppb	103 ppb
m-Xylene	108-38-3	100 ppb	103 ppb
Styrene	100-42-5	100 ppb	100 ppb
o-Xylene	95-47-8	100 ppb	102 ppb
Nonane	111-84-2	100 ppb	103 ppb
Isopropylbenzene	98-82-8	100 ppb	99 ppb
n-Propylbenzene	103-65-1	100 ppb	96 ppb
m-Ethyltoluene	620-14-4	100 ppb	99 ppb
p-Ethyltoluene	622-96-8	100 ppb	94 ppb
1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	100 ppb	99 ppb
o-Ethyltoluene	611-14-3	100 ppb	96 ppb
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	100 ppb	100 ppb
n-Decane	124-18-5	100 ppb	102 ppb
1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	100 ppb	97 ppb
m-Diethylbenzene	141-93-5	100 ppb	91 ppb
p-Diethylbenzene	105-05-5	100 ppb	92 ppb

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

†

THE LINDE GROUP



SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8433 **PAGE:** 3 of 3

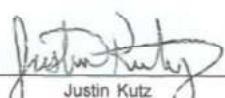
CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	116035417	Cylinder Size:	185 (3.2" X 9.4")
Production#:	1444128	Cylinder #:	AB-108194
Certification Date:	Jan-30-2018	Cylinder Pressure:	1700 psig
P.O.# :	127804-Restek	Cylinder Valve:	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	Cylinder Volume:	0.8 Liter
Material#:	24089409	Cylinder Material:	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	Gas Volume:	98 Liters
Expiration Date:	Jan-30-2019	Blend Tolerance:	10% Relative
Do NOT use under:	150 psig	Analytical Accuracy:	10% Relative
Part Number:	34429	NIST Traceable Certificate#:	16-81708

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
n-Undecane	1120-21-4	100 ppb	96 ppb
n-Dodecane	112-40-3	100 ppb	90 ppb
Nitrogen	7727-37-9	Balance	Balance

Source Identification Number: 311280

ANALYST:



DATE: Jan-30-2018

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com