

CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO H. MACHADO, 845 C.P. 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

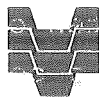
CARACTERIZAÇÃO DE POLUENTES DE
VEÍCULOS LEVES

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Orestes Quércia
Governador

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE

Jorge Wilhelm
Secretário



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

DIRETORIA

Rogê Ferreira
Diretor-Presidente

Eduardo San Martin
Diretor de Controle da Poluição

Frederico Pegler Neto
Diretor Administrativo e Financeiro

Jayne Gimenez
Diretor de Treinamento e Transferência de Tecnologia

Laura Maria Regina Tetti
Diretora de Desenvolvimento de Programas e Mobilização

Nelson Vieira de Vasconcelos
Diretor de Normas e Padrões Ambientais

CARACTERIZAÇÃO DE POLUENTES DE VEÍCULOS LEVES

RELATÓRIO TÉCNICO

O conteúdo desta pesquisa prevê a realização de três estudos de de finidos como estudo dos poluentes orgânicos emitidos por veícuos los leves, a construção de um túnel de diluição para a coleta de material particulado gerado por veículos do ciclo Diesel e também a montagem, adaptação e calibração de instrumentos para a construção do velocímetro de precisão "Quinta-Roda").

Para o estudo dos poluentes orgânicos segue relatório técnico interno no anexo I. Para a construção do velocímetro de preci são com o uso do tãcometro marca "Takatron", este não se apresentou viável visto as dificuldades observadas nos testes prâti cos, em especial, a falta de sensibilidade e precisão para o registro de velocidades variáveis. Desta forma, estuda-se ou tras possibilidades de projeto.

Com relação à construção do túnel de diluição para a coleta de material particulado, a atividade está suspensa devido à inde finição sobre o custeio do projeto.

Relatório FINEP 87/88

Introdução:

Este relatório descreve as atividades inerentes ao projeto "Caracterização de Poluentes de Veículos Leves", realizadas durante o período de 87/88. O relatório apresenta inicialmente os resultados obtidos na análise de aldeídos pelo método espectrofotométrico (MBTH), que subsidiaram a elaboração do projeto de norma 5.11.03.015/87 da ABNT, e posteriormente apresenta uma nova metodologia analítica que torna possível a identificação e separação dos vários aldeídos presentes na amostra, com a utilização da cromatografia líquida de alto desempenho. Esta metodologia também se encontra em normalização pela ABNT/SP, projeto de norma 5.11.03.018/87. Em anexo estão os textos dos projetos acima citados.

Paralelamente ao trabalho com os aldeídos, foi desenvolvido um método para a análise de etanol, presente na emissão dos veículos movidos a álcool, cujo texto base também segue em anexo.

Análise de Aldeídos:

Durante o ano de 1987 foram efetuados ensaios de rotina para

MARCA	MODELO	NÚMERO DE ENSAIOS	CHO(g/Km)		
			x	S	CV
GM	Monza 2.0 l	5	0,098	0,010	10,20
VW	Santana 1.6 l	3	0,093	0,004	4,30
FIAT	Pick-up 1.3 l	10	0,090	0,018	20,00
FIAT*	Uno 1.05 l	5	0,042	0,005	11,90
FIAT	Premio 1.3 l	3	0,027	0,004	14,81
FIAT	Premio 1.5 l	9	0,090	0,032	35,55
FIAT	Elba 1.3 l	5	0,032	0,006	18,75
FIAT*	Elba 1.3 l	6	0,023	0,009	39,13
FIAT	Elba 1.5 l	2	0,085	0,024	28,24
FIAT*	Elba 1.5 l	13	0,020	0,008	40,00
FIAT	Uno 1.5R	9	0,103	0,019	18,45

Tabela 1 - Emissão de aldeídos determinados pelo método MBTH.

* Veículos movidos a gasolina

a análise de aldeídos (CHO) pelo método espectrofotométrico/MBTH (Anexo I) e os resultados obtidos são descritos a seguir. Foram ensaiados um total de 70 veículos e os resultados obtidos são mostrados na tabela 1. Na tabela observamos que o método apresenta altos coeficientes de variabilidade (CV) devido a necessidade de manuseio da amostra.

Paralelamente a esse trabalho, desenvolvemos a normalização da metodologia analítica para aldeídos e cetonas por cromatografia líquida de alto desempenho. O texto normalizado está apresentado no Anexo II. Também a análise de aldeídos por cromatografia de fase gasosa está sendo feita, porém, este tipo de equipamento não permite a identificação de determinados aldeídos, tais como o propanaldeído e a acroleína, além de o detetor utilizado pelo equipamento (FID ou TCD) ter baixa sensibilidade à essa amostra. Os resultados obtidos são coerentes com aqueles obtidos por cromatografia líquida, porém a repetibilidade da análise fica prejudicada pois o preparo da amostra envolve fases de filtração, extração orgânica, evaporação e posterior dissolução em um meio compatível com o equipamento utilizado. Não são fornecidos os resultados das análises porque os dados são preliminares.

Análise de Alcool:

A emissão dos veículos movidos a álcool apresenta uma grande porcentagem de etanol, resultante da combustão incompleta sendo, portanto, necessário quantificá-la. Para tanto, o Laboratório de Emissão Veicular da CETESB está envolvido num trabalho de pesquisa de modo a desenvolver métodos que permitam a determinação qualitativa dos álcoois presentes na emissão.

Inicialmente, o trabalho concentrou-se na utilização do analisador de hidrocarbonetos totais por ionização de chama, existente na bancada de analisadores que equipa o Laboratório, de modo a manter inalterada a sua rotina de análises. O analisador em questão (HORIBA modelo FIA 21A) sofre interferência de compostos oxigenados presentes na emissão, tais como o álcool, e fornece uma resposta subestimada da análise de hidrocarbonetos, quando a amostra apresenta tais compostos. Considerando essa interferência, que depende das características de construção do detetor, e a imprecisão da resposta do detetor, foram feitos estudos de modo a se otimizar a resposta do detetor para a análise de álcool. Dentre as alternativas possíveis chegou-se a conclusão de que havia a necessidade de se levantar uma curva de calibração do detetor, fazendo-se a análise de amostras padrão de etanol, isto é, análises de amostras de etanol com concentração conhecida. Com a determinação da curva de resposta do detetor para o etanol poderia-se determinar um fator de resposta, e, portanto, um fator de correção para o valor fornecido pelo detetor. Porém, tal alternativa esbarrou na dificuldade de se obter amostras com concentração precisa de etanol, o que torna a análise imprecisa e com reprodutibilidade bastante variável.

As amostras com concentração conhecida foram obtidas injetando-se um volume conhecido de etanol em um fluxo de

nitrogênio (ou ar sintético) fluindo através de uma tubulação aquecida a 150 °C, conforme o esquema mostrado na figura 1.

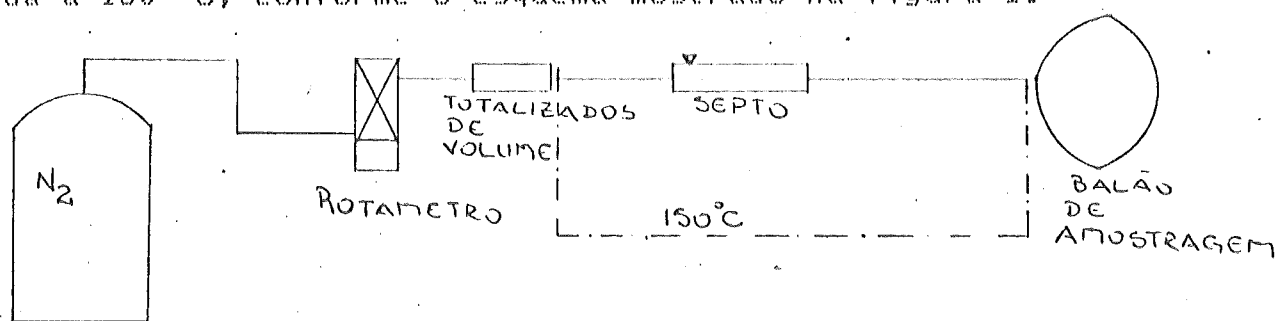


Figura 1. Esquema para preparação de amostras gasosas com concentração conhecida.

O etanol é injetado, através do septo, na zona aquecida com o auxílio de uma micro-seringa e a concentração de etanol no balão de amostragem é calculada por meio da equação:

$$C_e = (V_{e1} \times d_e) / V_d$$

C_e : concentração de etanol, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

V_{e1} : volume de etanol injetado, em μl ;

d_e : densidade do etanol, g/l ;

V_d : volume de nitrogênio (ou ar sintético) utilizados para a diluição, em m^3 .

O resultado obtido no cálculo da concentração, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, deve ser convertido em ppmC (partes por milhão em carbono), conforme a equação:

$$C_{\text{ppmC}} = (C_e \times 0.02406) / \text{PM}_c$$

C_{ppmC} : concentração de etanol, em ppmC;

C_e : concentração de etanol, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

PM_c : massa molecular do combustível, por átomo de carbono, igual a 23,054 para o etanol.

Calculada a concentração da amostra, em ppmC, seu valor é relacionado com o resultado obtido na análise com o detector por ionização de chama e o fator de resposta do detector (F_R) é determinado, segundo a equação:

$$F_R = C / R_{\text{FID}}$$

onde:

R_{FID} : concentração fornecida pelo analisador ao etanol, em ppmC;

C : concentração real de etanol, em ppmC.

O fator de resposta deveria permanecer constante para uma determinada faixa de concentração, e isso não foi observado, como mostra a tabela 2.

A variabilidade do fator de resposta pode ser explicada devido ao grande número de variáveis envolvidas para a preparação das amostras padrão e, conseqüentemente, na dificuldade de se manter as mesmas condições na preparação das várias amostras padrão. Para eliminar essas dificuldades, decidiu-se empregar o

etanol na forma gasosa, diluído em nitrogênio, envasado em

Volume de etanol injetado (ul)	Concentração calculada (ppmC)	Concentração da amostra (ppmC)	Fator de resposta
10	90,29	54,00	1,67
20	184,41	290,00	0,64
40	368,82	425,00	0,87
50	459,92	430,00	1,07
100	917,90	730,00	1,26

Tabela 2. Fator de resposta determinado para o detetor de ionização de chama utilizando etanol.

recipientes próprios para gases contidos sob alta pressão, com concentração conhecida. A utilização desses cilindros também não forneceu respostas satisfatórias, já que o processo de evaporação do etanol do interior do recipiente não ocorre de maneira constante e a amostra analisada não permanecia com a concentração constante.

Como o Laboratório de Emissão Veicular está equipado com um cromatógrafo de fase gasosa, uma outra alternativa estudada para se analisar o álcool presente na emissão veicular, foi a de se identificar e quantificar o álcool através de métodos cromatográficos. Para tal tipo de análise determinou-se o melhor meio de coleta para o álcool, no caso a água, e assim determinou-se os limites de detecção e a linearidade de resposta para amostras padrão de metanol e de etanol em água. Os gráficos 1 e 2 apresentam os valores obtidos na regressão linear, e o r^2 próximo de 1 mostra que o ajuste feito é ótimo. O limite de detecção para o metanol foi de 0,26 mg/ml e para o etanol foi de 0,57 mg/ml.

Para a determinação da concentração das várias soluções padrão, preparou-se uma solução padrão "mãe" e com diluições sucessivas preparou-se as demais soluções padrão ($n = 10$ para o metanol e $n = 11$ para o etanol) e por meio de integração obteve-se o valor da concentração das demais soluções, tomando-se como referência a solução padrão "mãe". Com esses valores foram realizados ajustes matemáticos de modo a se obter uma função matemática que representasse os pares de pontos obtidos, área x concentração. Os valores obtidos na regressão linear são mostrados junto aos gráficos 1 e 2. A obtenção de um valor para r^2 muito próximo de 1 nos mostra que a regressão linear é a que mais se adapta aos pares de pontos obtidos experimentalmente.

Linearidade da resposta do FID

para o METANOL

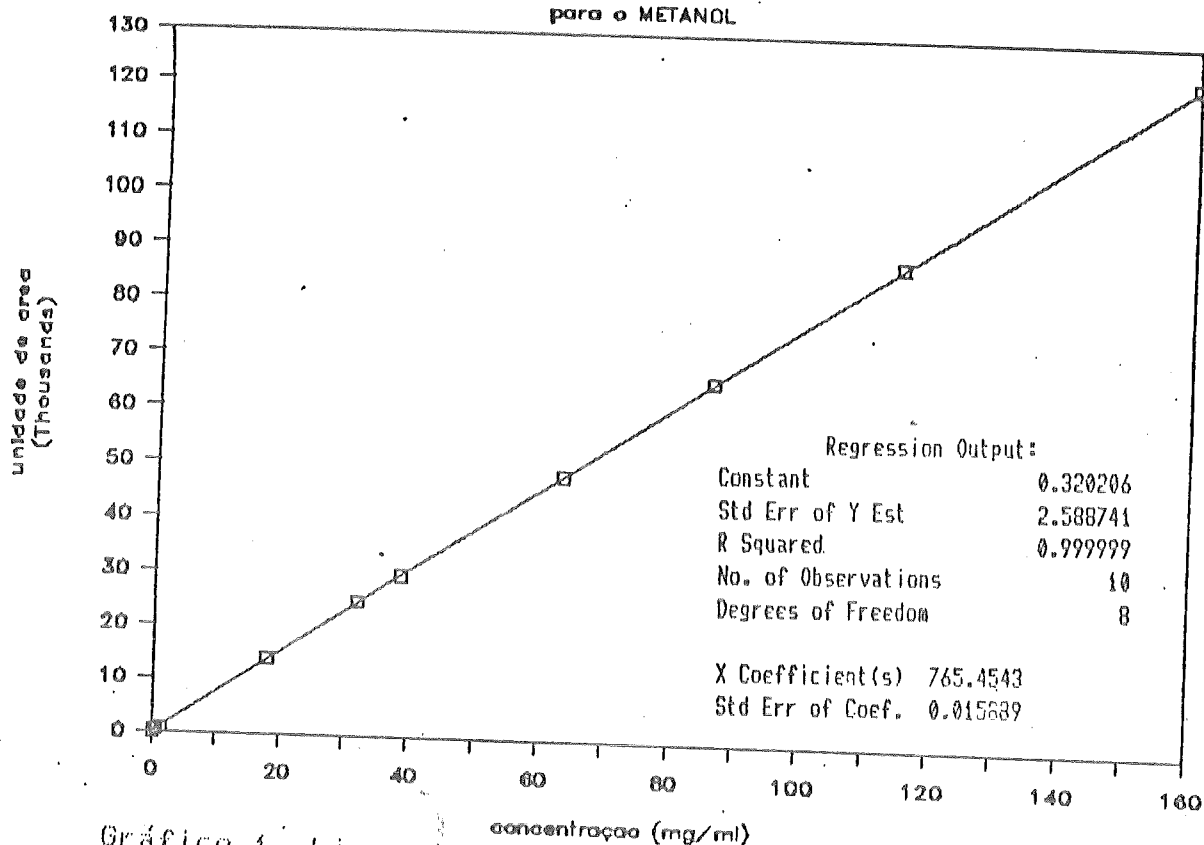


Gráfico 1. Linearidade de resposta do FID para soluções padrão de metanol/água e valores da regressão linear para os dados de concentração x área.

Linearidade da resposta do FID

para o ETANOL

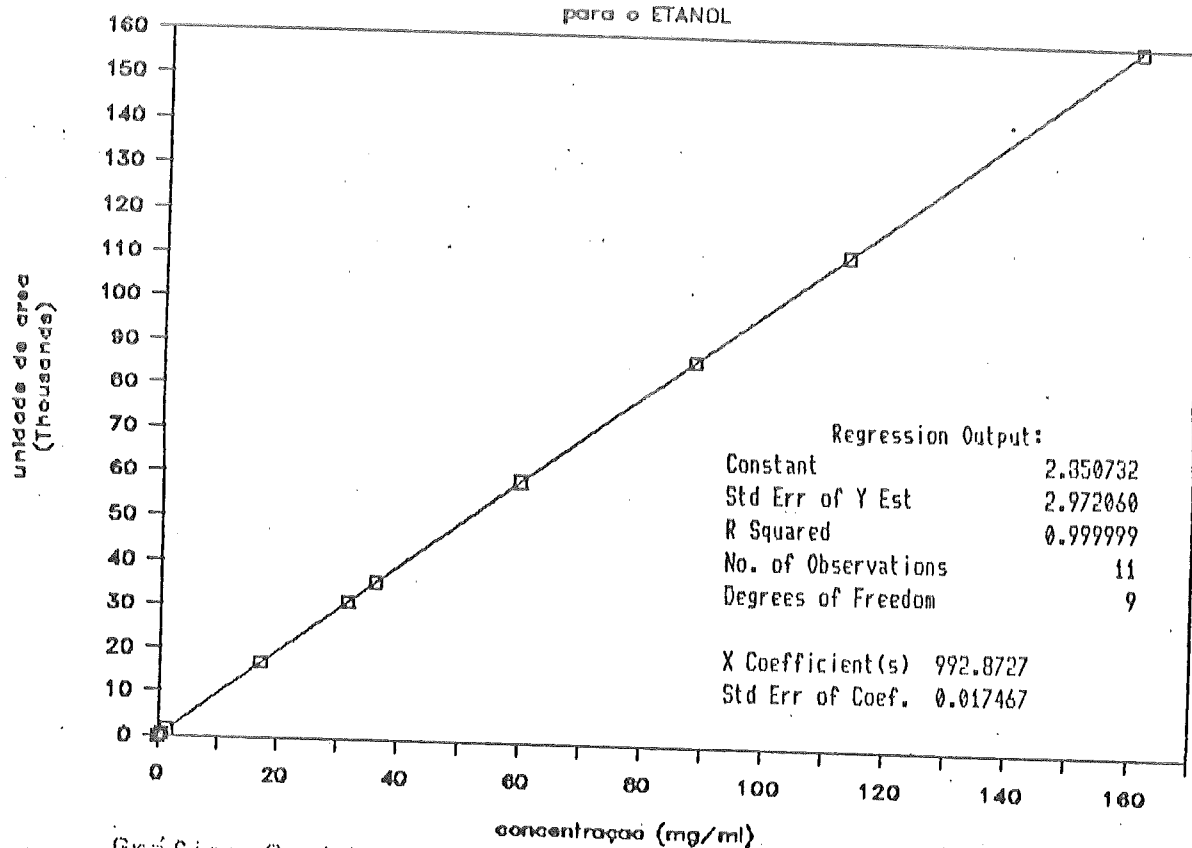


Gráfico 2. Linearidade de resposta do FID para soluções padrão de etanol/água e valores da regressão linear para os dados de concentração x área.



VEÍCULOS RODOVIÁRIOS AUTOMOTORES LEVES
~~ESPECTROFOTOMETRICA~~
DETERMINAÇÃO DE ALDEÍDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA
NO GÁS DE ESCAPAMENTO
Método de Ensaio

Projeto
S:11.03-015
ABR/1988

1º Projeto de Norma

APRESENTAÇÃO

I) Este Projeto de Norma:

- 1) foi preparado pela CE-5:11.03 - Emissão de Veículos Automotores CB-5-Comitê Brasileiro de Automóveis, Caminhões, Tratores, Veículos Similares e Autopeças;
- 2) foi elaborado com a colaboração do GT-5(CE-5:11.03)-Emissão de Aldeídos;
- 3) recebe sugestões de forma e objeções de mérito até a data estipulada na circular correspondente;
- 4) não tem valor normativo.

II) Tomaram parte na elaboração deste Projeto de Revisão:

FIAT AUTOMÓVEIS S/A
VOLKSWAGEN DO BRASIL S/A
ANFAVEA/VWB
ROBERT BOSCH DO BRASIL LTDA.

GENERAL MOTORS DO BRASIL S/A

IQ/UNICAMP
CETESB

FORD BRASIL S/A

F.M. USP
CNP-CONSELHO NACIONAL DE PETRÓLEO
CUMMINS DO BRASIL
MWM DO BRASIL

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

- Daniel S. Alonso
- Rolf W. Slekmann
- Henry Joseph Junior
- Antonio C. Bertelli
- Sergio A. Alves
- Claudio L. Battaglia
- Carlos Pinaffi
- Pascoal Tura
- Roberto de Jesus
- João A. de Oliveira
- Elisabete F. Siviero
- Francisco B. T. Pessine
- Alfred Szwarc
- Edegar Hira
- Ederson W. Conti
- Homero Carvalho
- Sergio A. Galvão
- Almir José Ribeiro
- Luíza M. N. Cardoso
- Celia P. Coelho
- Luís A. Deutsch
- Celso Samea
- Francisco E.B. Nigro



VEÍCULOS RODOVIÁRIOS AUTOMOTORES LEVES
DETERMINAÇÃO DE ALDEÍDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA
NO GÁS DE ESCAPAMENTO
Método de ensaio

Projeto
5:11-03-015
ABR/1988

Sumário:

1. Objetivo
2. Normas complementares
3. Definições
4. Aparelhagem
5. Execução de ensaio
6. Resultados

1. OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método ^{de} ~~para~~ determinação de emissão dos aldeídos alifáticos totais, contidos no gás de escapamento de veículos rodoviários automotores leves, pelo método MBTH, por espectrofotometria de luz visível, durante o ciclo de condução desenvolvido em dinamômetro de chassi, que simula o uso do veículo no trânsito urbano, conforme NBR 6601.

1.2 Esta Norma aplica-se a veículos rodoviários automotores leves, equipados com ^{Motor} OTTO, movidos a gasolina, álcool etílico hidratado ^{ou} misturas de gasolina ^{com} e álcool etílico anidro.

2. NORMAS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

NBR 6601 - Veículos rodoviários automotores leves - análise do gás de escapamento + método de ensaio.

ASTM-E-50 - ^{RECOMMENDED} ~~Recommended~~ practice for chemical reagents.

ASTM-E-200 - Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis.

ASTM-E-694 - Specification for volumetric ware - Class A.

Origem: 5:11.03.015/88

CB-05-Comitê Brasileiro de Automóveis, Caminhões, Tratores, Veículos Similares e Autopeças.

CE-5:11.03-Comissão de Estudo de Emissão de Veículos Automotores

SISTEMA NACIONAL DE
METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO
E QUALIDADE INDUSTRIAL

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA
DE NORMAS TÉCNICAS

Palavras-chave: veículo automotor, gás de escapamento.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições 3.1 a 3.3 e complementa das pelos termos técnicos definidos na NBR 6601, ASTM-E-50, ASTM-E-200 e ASTM-E-694.

3.1. Absorbância

Quantidade de radiação de luz monocromática absorvida por uma determinada solução, sendo inversamente proporcional à concentração de moléculas absorventes de luz daquele específico comprimento de onda, contidas na solução e da ^{comprimento} ~~comprimento~~ do caminho óptico percorrido.

3.2 Espectrofotometria de luz visível

Técnica de análise química instrumental, através da medição espectroscópica da absorção molecular de luz na região do comprimento de onda visível, conforme lei de Beer, realizada em equipamento dotado de lâmpada de tungstênio como fonte emissora de luz, monocromador ajustável de ^{prisma} ~~rede~~ ou de ^{RETECULO DE DIFRAÇÃO} ~~grade~~ e detector de fototubo, fotomultiplicador, ou diodo seletivo ("diode array"), onde se interpõe no caminho óptico do sistema, a amostra a ser medida, contida em recipiente próprio (cubeta) não interferente e de faces paralelas.

3.3 Método MBTH

Método químico de quantificação de aldeídos alifáticos de baixa massa molecular, contido em um meio gasoso ou líquido, através do uso do reagente MBTH (ver 5.1.1.1.), expressando-se o resultado em função de um aldeído utilizado como padrão.

4. APARELHAGEM

São as descritas de 4.1 a ^{4.22} ~~4.22~~

4.1 Espectrofotômetro de luz visível, capaz de medir a absorbância de amostras líquidas no comprimento de onda de 628 nm com resolução de ± 1 nm, estabilidade de $\pm 0,01$ Abs/hora, reprodutividade menor ou igual a 0,05 Abs e exatidão de até $\pm 2,0\%$ de transmitância.

4.2 Cubetas de vidro, de 1 cm de caminho óptico, com absorbância menor ou igual a 0,0001 quando vazias.

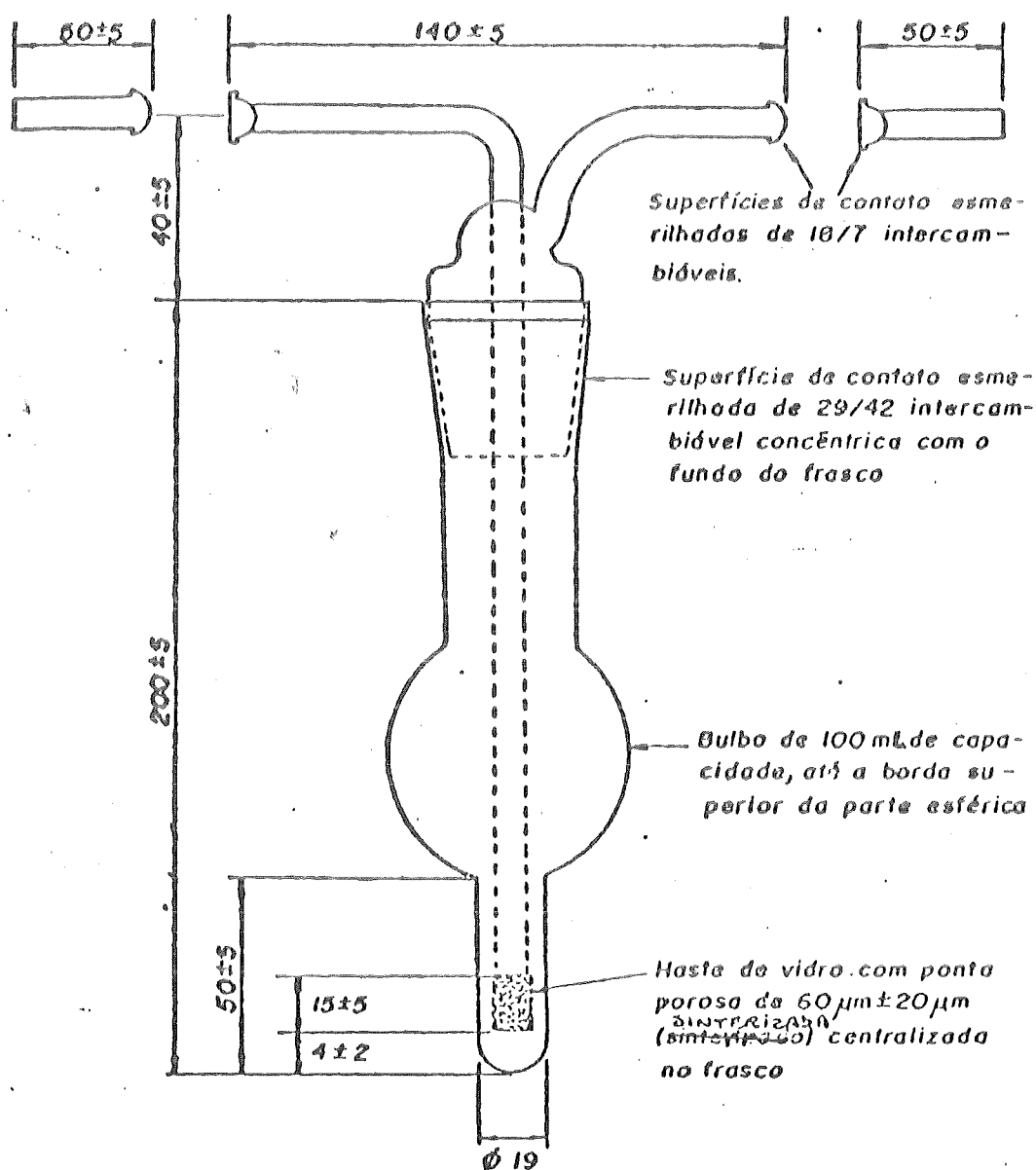
4.3 Frascos lavadores de gás, em vidro ^{borossilicato} ~~borossilicato~~, conforme Fig 1

4.4 Rotâmetros com vazão entre (0,5 e ^{4.0} ~~0,4~~) l/min, aferidos com ~~X~~ ar a 210C e 101,33 kPa.

4.5 Bomba de depressão de membrana de borracha fluorada (Viton), válvulas de aço inoxidável ou de politetrafluoretileno (Teflon), com vazão de (20 a 30) l/min

4.6 Totalizador de volume gasoso com vedação por líquido ("wet test meter") pa

ra vazões de (0,03 a 3,30) L/min, exatidão de 1%, com perda de carga máxima de 5 kPa, dotado de termômetros para medição da temperatura do gás totalizado e do líquido vedante e de manômetro diferencial para medição da variação de pressão entre gás totalizado, e o ambiente, de modo a se poder corrigir o volume amostrado (ver 6.1).



Dimensões em mm

FIGURA 1 - FRASCO LAVADOR DE GÁS

- 4.7 Balança analítica com exatidão de 0,1 mg.
- 4.8 Frascos de vidro de coloração âmbar de 1000 mL, com tampa de vidro esmerilhada.
- 4.9 Pipetas volumétricas, classe A, de 0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, e 25 mL.
- 4.10 Balões volumétricos de 25 mL, 50 mL, ~~50 mL~~, 100 mL, 200 mL, 250 mL, e 1000 mL.
- 4.11 Buretas de 10 mL e de 50 mL, com divisões de 0,05 mL e de 01 mL, respectivamente.
- 4.12 Proveta de 5 mL.
- 4.13 ~~FRASCOS DE~~ "Erlenmeyer" de 250 mL e de 500 mL, com tampa de vidro esmerilhada.
- 4.14 Pesa-filtro de vidro, de forma média, de 25 mL de capacidade.
- 4.15 Funil de vidro, de haste longa, ralado, de 10 cm de diâmetro.
- 4.16 ~~MEIDOR DE~~ pH-metro, com precisão de 0,1 pH.
- 4.17 Mangueira de borracha fluorada (Viton) ou de silicone.
- 4.18 Papel de filtro, qualitativo, de filtragem média.
- 4.19 Refrigerador com capacidade de manter 09°C.
- 4.20 Placa ou manta de aquecimento.
- 4.21 Capilar de vidro.
- 4.22 Aparelhagem utilizada na NBR 6601.

5 EXECUÇÃO

5.1 Reagentes e soluções

5.1.1 Reagentes

A menos que haja determinação especial, os reagentes devem ser de pureza analítica (p.a.) e dentro do prazo da validade. A água deve ser destilada e deionizada.

CLORIDRATO DE HIDRAZONA DE

5.1.1.1 MBTH, ou seja, 3-metil-2-benzotiazolona ~~hidrazona-hidrocloreto~~, pureza maior do que 99%, ponto de fusão de 270°C a 274°C, massa molecular 233,72 e fórmula $C_8H_9N_3S \cdot HCl \cdot H_2O$.

5.1.1.2 Ácido sulfâmico, fórmula H_2NSO_3H .

5.1.1.3 Cloreto fêrrico, fórmula $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.1.1.4 Formaldeído, em solução aquosa a 37% em massa, livre de ácidos e estabilizado com 10% de metanol, fórmula HCHO .

5.1.1.5 Iodeto de potássio, puro e isento de iodato, fórmula KI .

5.1.1.6 Iodo, cristalizado ou ressublimado, fórmula I_2 .

5.1.1.7 Tiosulfato de sódio, fórmula $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5.1.1.8 Amido solúvel.

5.1.1.9 Carbonato de sódio, anidro, fórmula Na_2CO_3 .

5.1.1.10 Ácido acético, fórmula CH_3COOH .

5.1.1.11 Bissulfito de sódio, fórmula NaHSO_3 .

Nota: O bissulfito de sódio pode conter metabissulfito de sódio como estabilizante e é usado na mesma quantidade indicada no preparo das soluções (ver 5.1.2.8); caso não contenha o estabilizante, deve-se utilizar o bissulfito de sódio proveniente de frasco aberto recentemente, de modo a se assegurar a não degradação de reagente.

5.1.1.12 Clorofórmio, fórmula CHCl_3 .

5.1.2 Soluções

As quantidades indicadas levam em consideração os volumes necessários para a execução do método, a facilidade de preparação e o prazo de validade das mesmas.

5.1.2.1 Solução de MBTH

Dissolver 2,0 g de MBTH em água e diluir para 1000 mL em balão volumétrico. Esta solução, que deve ser incolor, caso se apresente levemente turva, deve ser filtrada. A solução deve ser mantida em frasco de vidro âmbar em refrigerador ^o onde é está vel por uma semana após o que deve ser descartada.

5.1.2.2 Solução Oxidante

Dissolver 1,6 g de ácido sulfâmico e 1,0 g de cloreto fêrrico em água e completar o volume para 100 mL, em balão volumétrico.

5.1.2.3 Solução de Amido

Misturar 0,5 g de amido com cerca de 1 mL de água. Diluir lentamente esta pasta com 50 mL de água fervendo. Ferver até a completa dissolução e esfriar antes do uso.

5.1.2.4 Solução de tiosulfato de sódio

Pesar 25 g de tiosulfato de sódio e dissolver com água fervida e ainda quente. Adicionar 0,1 g de carbonato de sódio. Deixar esfriar e diluir para 1000 mL em balão volumétrico. Juntar 0,5 mL de clorofórmio e deixar a solução em repouso em frasco âmbar, durante 24 h antes da faturação.

5.1.2.4.1 Faturação da solução de tiosulfato de sódio

Colocar num pesa-filtro 1 g a 2 g de iodeto de potássio e adicionar 0,5 mL de água. Pesar em balança analítica e então juntar 0,4 g a 0,5 g de iodo. Fechar rapidamente, remover com auxílio de um lenço de papel qualquer umidade que tenha se formado na parede externa e pesar novamente. A diferença entre as pesagens indica a massa de iodo amostrado. Transferir este iodo para um ^{FRASCO DE} Erlenmeyer de 500 mL e adicionar 200 mL de água contendo 1 g de iodeto de potássio diluído. Adicionar por meio de uma bureta, solução de tiosulfato de sódio (ver 5.1.2.4) até ^{que a coloração se torne} ~~o~~ ^{apareci-} mento de coloração amarelada. Juntar (2 a 3) mL de solução de amido e continuar a titulação até o desaparecimento da cor azul da solução. *Anotar o volume da solução de tiosulfato de sódio utilizado.*

5.1.2.4.2 Cálculo do fator da solução de tiosulfato de sódio *dissolver em água*

$$F_{Na_2S_2O_3} = \frac{m_i}{0,0127 \cdot V_i}$$

Onde:

$F_{Na_2S_2O_3}$ = fator da solução de tiosulfato de sódio.

m_i = massa de iodo amostrado (em g).

V_i = volume de solução de tiosulfato de sódio utilizado (em mL).

5.1.2.5 Solução de iodo 0,1 N

Dissolver 25 g de iodeto de potássio em cerca de 25 mL de água e acrescentar 12,7 g de iodo. Agitar até completa dissolução. Diluir a 1000 mL e conservar a solução em frasco de coloração âmbar e ao abrigo da luz.

5.1.2.6 Solução de iodo 0,01 N

Pipetar 100 mL da solução de iodo 0,1 N (ver 5.1.2.5), diluir a ¹⁰⁰⁰ 100 mL com água e manter esta solução em frasco âmbar no refrigerador.

Notas: a) Esta solução deve ser utilizada sempre gelada;

b) Esta solução deve ser fatorada simultaneamente com a padronização da solução padrão de formaldeído "A" (ver ^{5.2.1.1} ~~5.2.2~~).

5.1.2.6.1 Faturação da solução de iodo 0,01 N

Pipetar 25 mL da solução de iodo 0,01 N (ver 5.1.2.6), em ^{FRASCO DE} Erlenmeyer de 250 mL e diluir com cerca de 100 mL de água. Adicionar através de uma bureta a

5.1.2.6.2 Cálculo do fator da solução de Iodo 0,01 N *assumir em 100%*

$$F_{12} = V_2 \cdot \frac{F_{Na_2S_2O_3 \cdot 10}}{25}$$

$F_{1,2}$ = fator da solução de lodo 0,01 N.

V_2 = volume total de solução de tiossulfato de sódio ^{utilizado} gasto, na ~~titulação~~

(em mL).

$Na_2S_2O_3$: fator da solução de tiossulfato de sódio (ver 5.1.2.4.2)

Colocar em um balão volumétrico de 1000 mL, aproximadamente 500 mL de água e dissolver 80 g de carbonato de sódio. Adicionar cuidadosamente 20 mL de ácido acético, agitando continuamente. Completar o volume. Ajustar o pH a $(9,6 \pm 0,1)$ com carbonato de sódio ou ácido acético, utilizando um pH-metro.

Nota: usar esta solução gelada.

5.1.2.8 Solução de bissulfito de sódio
Dissolver 1,0 g de bissulfito de sódio em 100 mL de água.

5.2 Traçado da curva padrão

O preparo das soluções-padrão de formaldeído deve ser feito toda vez que for preparada uma nova curva-padrão espectrofotométrica (ver 5.2.3) e estas soluções-padrão devem ser descartadas após o uso. A curva-padrão espectrofotométrica deve ser refeita toda vez que for renovado o reagente MBTH (ver 5.1.1.1), ou os reagentes de preparo da solução oxidante (ver 5.1.2.2) ou ainda quando tiver sido feita qualquer manutenção no aparelho espectrofotômetro (ver 4.1). Uma vez feitas as soluções-padrão, elas devem ser imediatamente utilizadas no preparo da curva-padrão espectrofotométrica.

5.2.1 Preparação das soluções-padrão

5.2.1.1 Solução-padrão de formaldeído "A" um balão volumétrico de
 Pipetar 2,7 mL de formaldeído (ver 5.1.1.4) para 1000 mL com água, em um balão
 volumétrico. e completar seu volume com água.

5.2.1.2 Solução-padrão de formaldeído "B"

Pipetar, usando pipeta volumétrica, 10 mL da solução-padrão de formaldeído para um balão volumétrico de 250 mL, já contendo aproximadamente metade de

5.1.2.1

volume de solução de MBTH (ver 5.1.2). Completar o volume com mais solução de MBTH, tampar e agitar por 15s. Transferir, com auxílio de um funil, para um balão volumétrico de 1000 mL. Lavar o balão volumétrico de 250 mL e o funil com água, juntando as águas de lavagem no balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água, tampar e agitar por 15 s.

5.2.1.3 Solução-padrão de formaldeído "C"

Pipetar, usando pipetas volumétricas, 10 mL da solução-padrão de formaldeído "B" (ver 5.2.1.2) e 25 mL da solução de MBTH (ver 5.1.2.1) para um balão volumétrico de 100 mL, já contendo menos da metade de seu volume de água. Completar o volume com água, tampar e agitar por 15 s.

5.2.2 Determinação das concentrações das soluções-padrão de formaldeído "A", "B" e "C".

5.2.2.1 Pipetar 1 mL de solução-padrão de formaldeído "A" (ver 5.2.1.1) em três frascos de Erlenmeyer de 250 mL. Em um quarto frasco de Erlenmeyer de 250 mL pipetar 1 mL de água para prova em branco. Tampar e deixar em banho de gelo, durante a execução dos itens seguintes.

5.2.2.2 Adicionar 10 mL da solução de bissulfito de sódio (ver 5.1.2.8) a cada frasco de Erlenmeyer.

5.2.2.3 Adicionar 1 mL da solução de amido (ver 5.1.2.3) a cada frasco de Erlenmeyer.

x 5.2.2.4 Titular cada frasco de Erlenmeyer com solução de Iodo 0,1 N (ver 5.1.2.5) até o aparecimento da coloração azul. Não é necessário anotar o volume gasto.

x 5.2.2.5 Titular cada frasco de Erlenmeyer com solução de tiossulfato de sódio (ver 5.1.2.4), até o desaparecimento da coloração azul. Não é necessário anotar o volume gasto.

5.2.2.6 Titular cada frasco de Erlenmeyer novamente com solução de Iodo 0,01 N (ver 5.1.2.6) recém fatorada e gelada, até o reaparecimento de coloração levemente azulada. Não é necessário anotar o volume gasto. Deixar no banho de gelo durante 10 min antes de prosseguir.

5.2.2.7 Adicionar, somente no frasco de Erlenmeyer a ser titulado conforme 5.2.2.8, 25 mL de solução-tampão de carbonato de sódio (ver 5.1.2.7) gelada.

5.2.2.8 Titular com solução de Iodo 0,01 N (ver 5.1.2.6), utilizando a bureta de 10 mL, até o aparecimento da coloração azul. Anotar o volume utilizado.

5.2.2.9 Repetir 5.2.2.7 e 5.2.2.8 para os demais frascos de Erlenmeyers, de modo a se obter uma média aritmética de três resultados, da qual deve ser subtraído o valor da prova em branco.

5.2.2.10 Cálculo da concentração da solução-padrão de formaldeído "A"

$$C_A = V_3 \cdot K \cdot F_{I_2}$$

Onde:

 C_A = concentração da solução-padrão de formaldeído "A", em $\mu\text{g/mL}$. V_3 = média aritmética do volume em mL, utilizado de solução de iodo 0,01 N, já descontado o valor de prova em branco. $K = 150$. F_{I_2} = fator da solução de iodo 0,01 N (ver 5.1.2.6.2).Nota: 1 mL I_2 0,01 N $\hat{=}$ 150 μg formaldeído. (não usar tipo *Atílio*)

5.2.2.11 Cálculo da concentração da solução-padrão de formaldeído "B"

A concentração da solução-padrão de formaldeído "B" é ~~100 vezes menor~~ ^{1/100 da} do que a concentração da solução-padrão de formaldeído "A".

5.2.2.12 Cálculo da concentração da solução-padrão de formaldeído "C"

A concentração da solução-padrão de formaldeído "C" é ~~1000 vezes menor~~ ^{1/1000 da} do que a concentração da solução-padrão de formaldeído "B". "A"

5.2.3 Preparação da curva-padrão espectrofotométrica

5.2.3.1 Pipetar 0,5 mL, 1 mL, 3 mL, 5 mL, 7 mL e 10 mL de solução-padrão de formaldeído "C" (ver 5.2.1.3), em balões volumétricos de 100 mL numerados de 1 a 6, já contendo, cada um, 25 mL de solução de MBTH (ver 5.1.2.1). Completar o volume com água, tampar e agitar por 15s.

5.2.3.2 Pipetar 3 mL, 5 mL, 7 mL, 10 mL, 13 mL e 15 mL de solução-padrão de formaldeído "B" (ver 5.2.1.3), em balões volumétricos de 100 mL numerados de 7 a 12, já contendo, cada um, 25 mL de solução de MBTH (ver 5.1.2.1). Completar o volume com água, tampar e agitar por 15 s.

5.2.3.3 Colocar 25 mL de solução de MBTH (ver 5.1.2.1) em um balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água, tampar e agitar por 15 s. Esta solução deve ser utilizada como prova em branco.

5.2.3.4 Cálculo das concentrações

$$C_i = \frac{C_A \cdot V_i}{K \cdot 100}$$

Onde:

 C_i = concentração de formaldeído de $\mu\text{g/mL}$ de cada balão, para i variando de 1 a 12. C_A = concentração da solução-padrão de formaldeído "A" (ver 5.2.2.10)

V_1 = volume de solução-padrão de formaldeído "B" ou "C" pipetado em cada balão, para l variando de 1 a 12 (ver 5.2.3.1 e 5.2.3.2)

K = constante de diluição, sendo:

K = 1000 para l variando de 1 a 6.

K = 100 para l variando de 7 a 12.

5.2.3.5 Deixar os 13 balões em repouso durante 1 h, à temperatura ambiente.

5.2.3.6 Transferir 10 mL de cada solução para um balão volumétrico de 25 mL, adicionar 2 mL de solução oxidante (ver 5.1.2.2), tampar, agitar por 15 s e deixar em repouso à temperatura ambiente, por (50 ± 2) min, medidos a partir da adição do oxidante.

5.2.3.7 Efetuar a leitura da absorbância das soluções contidas nos 12 balões volumétricos, em espectrofotômetro (ver 4.1) no comprimento de onda de 628 nm, usando cubeta de vidro (ver 4.2). Caso o aparelho seja de feixe duplo, colocar a prova em branco no feixe de referência. Caso o aparelho seja de feixe simples, descontar a leitura da prova em branco das demais.

Notas: ~~1)~~ verificar, antes de realizar a leitura, se não há formação de bolhas nas paredes internas das cubetas. Caso haja, remover com auxílio de um capilar de vidro limpo.

~~2) caso o aparelho seja de feixe duplo, preparar 12 provas em branco (ver 5.2.3.3), uma para cada tempo de oxidação das 12 soluções-padrão correspondentes.~~

5.2.3.8 Traçar um gráfico de absorbância versus concentração de formaldeído em $\mu\text{mol/mL}$ ~~mg/mL~~

5.3 Procedimento ~~de coleta e análise~~ ^{amostragem}

Os aldeídos alifáticos de baixa massa molecular, presentes no gás de escapamento emitido pelo veículo, durante cada uma das três fases de um ensaio dinamométrico segundo a NBR 6601, são coletados em solução aquosa de MBTH. A reação entre os aldeídos e o MBTH resulta numa azina, que após oxidação desenvolve uma coloração que pode ser medida por espectrofotometria de luz visível.

5.3.1 Amostragem

Realizar a amostragem durante a execução de um ensaio dinamométrico como segue

5.3.1.1 Sistema de amostragem

Montar o sistema de amostragem conforme a disposição mostrada na Figura 2. Devem ser montados dois frascos lavadores de gás (ver 4.3) em série, sendo utilizado um par para cada fase do ciclo dinamométrico (fase transitória fria, fase estabilizada e fase transitória quente) e mais um par para amostragem do ar de diluição.

Os quatro pares de frascos lavadores de gás devem ser mantidos em banho de água gelada (de 5°C a 10°C) durante a amostragem. Cada um dos frascos lavadores de gás deve conter 25 mL de solução de MBTH (ver 5.1.2.1), medidos com pipeta volumétrica. Esta solução deve estar previamente gelada.

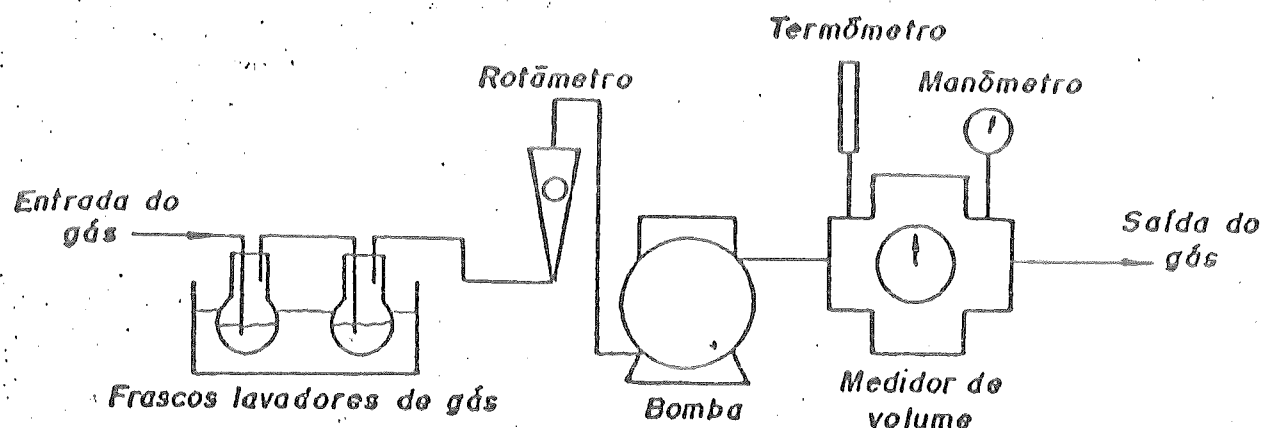


FIGURA 2 DISPOSIÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM

5.3.1.2 Pontos de amostragem

Localizados próximos aos pontos de amostragem do gás de escape diluído e do ar de diluição, para análise segundo a NBR 6601, conforme Figura 3.

/FIGURA 3

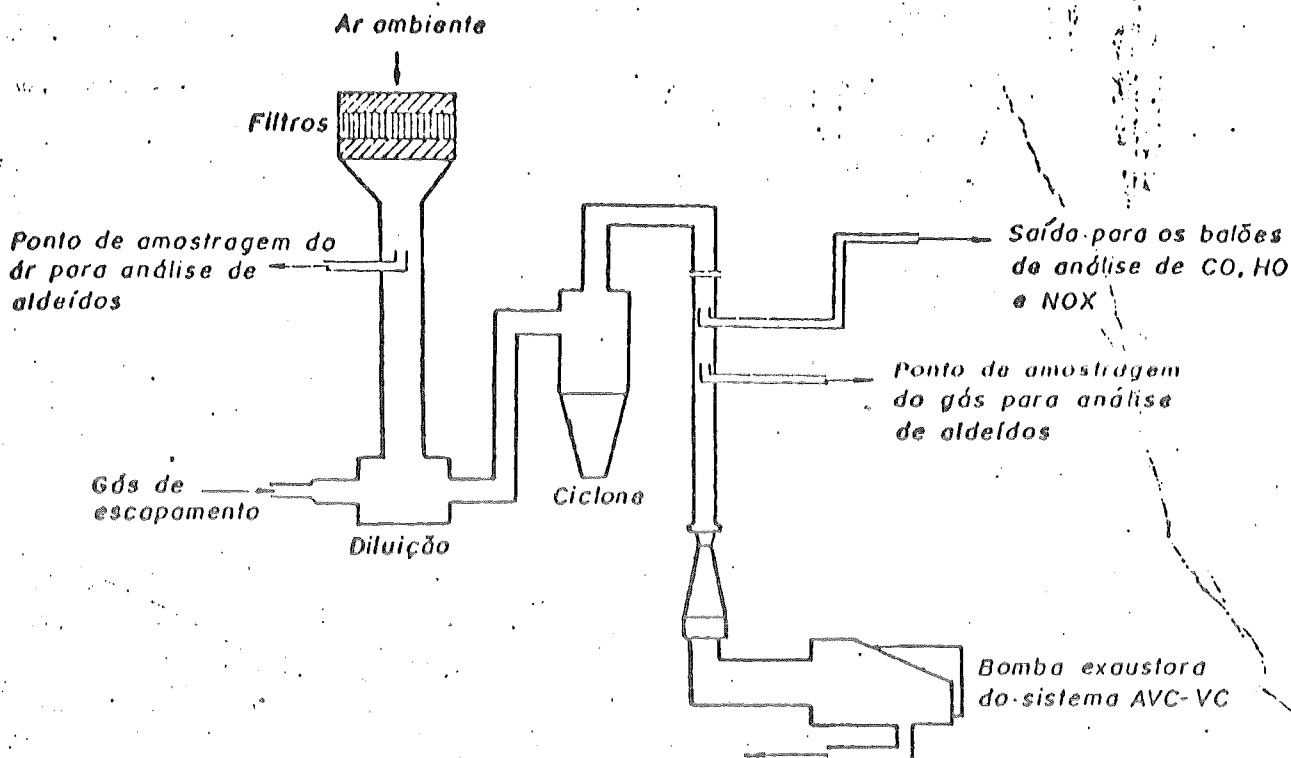


FIGURA 3 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

5.3.1.3 Tempo de amostragem

Efetuar a coleta da amostra durante todo o tempo de cada fase do ciclo dinamométrico. Coletar a amostra do ar de diluição por no mínimo 8 min, durante ou imediatamente após o término do ensaio.

Nota: antes de iniciar o ensaio, purgar com ar ambiente durante 30 s, todo o conjunto de amostragem, exceto os frascos lavadores de gás.

5.3.1.4 Vazão de amostragem

Regular a vazão de amostragem do gás de escape em função do combustível utilizado pelo veículo ensaiado, de acordo com os seguintes valores:

- | | |
|-------------------------|------------|
| a) gasolina pura: | 3,0 L/min; |
| b) gasolina com álcool: | 2,0 L/min; |
| c) álcool hidratado: | 1,0 L/min. |

Notas: a) os valores mencionados podem ser alterados, de modo a se obter concentrações finais de aldeídos retidos nos frascos lavadores de gás próximas às concentrações da curva-padrão espectrofotométrica (ver 5.2.3).

b) regular a vazão de amostragem do ar de diluição, de modo a se obter um volume total igual, ou maior, que o volume amostrado de gás de escape na segunda fase do ensaio.

c) uma vez iniciada a amostragem de cada fase, ou do ar de diluição, a vazão não deve ser alterada, permanecendo constante até o final.

5.3.2 Análise

Analisar cada par de frascos lavadores de gás, correspondentes a cada fase do ciclo dinamométrico e do ar de diluição (ver 5.3.1.1), individualmente e simultaneamente.

5.3.2.1 Transferir para um balão volumétrico de 200 mL, o conteúdo dos dois frascos lavadores de gás correspondentes a uma das fases do ciclo dinamométrico ou do ar de diluição, tomando o cuidado de lavar bem, com água, assim como as pontas de vidro sinterizado das hastes dos mesmos, juntando as águas de lavagem ao balão.

5.3.2.2 Completar o volume do balão com água, tampar, agitar por 15 s e deixar em repouso por 1 h.

5.3.2.3 Colocar, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 25 mL de solução de MBTH (ver 5.1.2.1) em um balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água, agitar por 15 s e deixar em repouso por 1 h. Esta solução deve ser utilizada como prova em branco, na análise espectrofotométrica.

5.3.2.4 Pipetar uma alíquota de 10 mL da amostra contida no balão volumétrico de 200 mL, em um balão volumétrico de 25 mL. Pipetar uma alíquota de 10 mL da prova em branco, contida no balão volumétrico de 100 mL, em outro balão volumétrico de 25 mL.

5.3.2.5 Adicionar, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 2 mL, de solução oxidante (ver 5.1.2.2), tampar, agitar por 15 s e deixar em repouso à temperatura ambiente, por (50 ± 2) min, medidos a partir da adição da solução do oxidante.

5.3.2.6 Efetuar a leitura da absorbância em espectrofotômetro (ver 4.1). Sendo o aparelho de feixe duplo, colocar a prova em branco no feixe de referência e ^a nos ~~amostra no feixe analítico~~ ~~te caso, são necessárias 4 provas em branco cada uma com o mesmo tempo de oxidação de cada amostra a ser analisada.~~ Caso o aparelho seja de feixe simples, des-
contar a leitura da prova em branco das demais.

Nota: verificar, antes de realizar a leitura, se não há formação de bolhas nas paredes internas das cubetas. Caso haja, remover com auxílio de um capilar de vidro limpo.

5.3.2.7 Inserir o valor da absorbância lido no gráfico da curva-padrão (ver 5.2.3.8) e determinar as concentrações expressas em μg de formaldeído por mL de solução, correspondentes a cada uma das três fases do ciclo dinamométrico e do ar de diluição. ^{obtido exata}

Nota: Caso o valor exceder os limites da curva, repetir o ensaio, alterando convenientemente a vazão da amostragem (ver 5.3.1.4).

6 RESULTADOS

Para o cálculo dos resultados, alguns dos dados necessários são obtidos pela apa

relhagem de ensalo segundo a NBR 6601.

6.1 Cálculo dos resultados

6.1.1 Correção do volume de gás amostrado em cada fase do ciclo dinamométrico ou do ar de diluição

$$V_c = \frac{P_a \cdot V_a \cdot 293}{T_a \cdot 760,101,3}$$

Onde :

V_c : volume corrigido de gás amostrado, em L

P_a : pressão na qual foi lido o volume amostrado, em kPa (mm de Hg).

V_a : leitura do volume de gás amostrado, obtido no totalizador de volume (ver 4.6), em L.

T_a : temperatura na qual foi lido o volume amostrado, em K.

6.1.2 Cálculo da concentração de aldeídos no gás amostrado em cada fase do ciclo dinamométrico ou do ar de diluição

$$CHO = \frac{C_e \cdot 200 \cdot 24,04}{V_c \cdot 30,03}$$

Onde:

CHO : concentração de aldeídos no gás amostrado, em ppm.

C_e : concentração de aldeídos, expressa em formaldeído, obtida através da análise espectrofotométrica (ver 5.3.2 a 5.3.2.7) em $\mu\text{g/mL}$.

V_c : volume corrigido do gás amostrado (ver 6.1.1), em L.

6.1.3 Cálculo da massa total de aldeídos emitidos pelo veículo em cada fase do ciclo dinamométrico

$$CHO_M = V_{ed} \cdot d_{CHO} \cdot \left[CHO_e - CHO_d \cdot \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \cdot 10^{-6}$$

Onde:

CHO_M : massa total de aldeídos emitidos pelo veículo em g/fase.

V_{ed} : volume total, corrigido para as condições-padrão, do gás de escape diluído, em m^3 .

d_{CHO} : massa específica do formaldeído igual a $1249,2 \text{ g/m}^3$ a 20°C , e 101,33 kPa.

CHO_e : concentração de aldeídos no gás de amostragem em uma determinada fase do ciclo, em ppm (ver 6.1.2).

CHO_d : concentração de aldeídos no gás amostrado para o ar de diluição, em ppm (ver 6.1.2).

RD : razão de diluição do gás emitido pelo veículo pelo ar de diluição.

Nota: os valores de V_{ed} e de RD são obtidos pelo sistema de amostragem AVC ou podem ser calculados pela NBR 6601.

6.1.4 Cálculo do resultado final

$$Y_{CHO} = 0,43 \left(\frac{Y_{tf} + Y_e}{D_{tf} + D_e} \right) + 0,57 \left(\frac{Y_{tq} + Y_e}{D_{tq} + D_e} \right)$$

Onde:

Y_{CHO} = emissão ponderada de aldeídos em g/km expressos em função do formaldeído.

Y_{tf} = CHO_M da fase transitória fria do ciclo dinamométrico, em g/fase (ver 6.1.3).

Y_e = CHO_M da fase estabilizada do ciclo dinamométrico, em g/fase (ver 6.1.3).

Y_{tq} = CHO_M da fase transitória quente do ciclo dinamométrico, em g/fase (ver 6.1.3).

D_{tf} = distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase transitória fria, em km.

D_e = distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase estabilizada, em km.

D_{tq} = distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase transitória quente, em km.

Nota: Os valores de D_{tf} , D_e e D_{tq} são fornecidos pelo dinamômetro.

6.2 Relatório

Do relatório devem constar:

- data, hora, local, e número do ensaio;
- marca e modelo do veículo;
- número de identificação do veículo;
- leitura do hodômetro ao início do ensaio;
- características mínimas que identifiquem a configuração do motor;
- configuração da transmissão.
- massa do veículo para ensaio, em kg;
- inércia equivalente utilizada, em kg;
- potência resistiva no rolo a 80,5 Km/h utilizada (PRE_{80} ou PRR_{80}), em kW;
- tipo de combustível;
- temperatura e umidade relativa do ar ambiente, em K e %;

- l) pressão barométrica, em kPa;
 - m) distância percorrida em cada fase, em km;
 - n) volume total, corrigido para as condições padrão, do gás de escapeamento diluído, em cada fase, em m^3 ;
 - o) razão de diluição do gás emitido pelo veículo pelo ar de diluição em cada fase;
 - p) razão de amostragem do gás pelos frascos lavadores de gás (ver 5.3.1.4), em cada fase, em L/min;
 - q) volume corrigido do gás amostrado pelos frascos lavadores de gás para cada fase e para o ar de diluição (ver 6.1.1), em L;
 - r) concentração de aldeídos no gás amostrado pelos frascos lavadores de gás, para cada fase e para o ar de diluição (ver 6.1.2), em ppm;
 - s) massa total de aldeídos emitida em cada fase (ver 6.1.3), em g;
 - t) emissão ponderada de aldeídos, expressa em função do formaldeído (ver 6.1.4), em g/km;
 - u) observações a respeito do ensaio;
 - v) nome do laboratório;
 - x) nome e assinatura do responsável.
-

GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO POR VEÍCULOS RODOVIÁRIOS AUTOMOTORES
LEVES DO CICLO OTTO - DETERMINAÇÃO DA EMISSÃO DE ALDEÍDOS E
CETONAS POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA

Projeto S.11.03-015/1988

Método de Ensaio

TEXTO
RECEBIDO
em 23/08/88

SUMÁRIO:

1. Objetivo
2. Normas complementares
3. Definições
4. Aparelhagem
5. Reagentes e soluções
6. Padronização
7. Execução do ensaio
8. Resultados
9. Anexo - Obtenção e purificação dos derivados carbonílicos

1. OBJETIVO:

Esta norma prescreve a determinação da emissão de aldeídos e cetonas pelo método de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) contidas no gás de escapamento

emitido por veículos rodoviários automotores leves, do ciclo otto, movidos a gasolina, álcool e misturas de gasolina e álcool.

2. NORMAS COMPLEMENTARES:

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

NBR- 6601 - Análise do gás de escapamento de veículos rodoviários automotores leves a gasolina - Método de Ensaio.

3. DEFINIÇÕES:

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

DNPH - 2,4-Dinitrofenilhidrazina

ACN - Acetonitrila

UV - Ultravioleta

WET TEST METER - Totalizador de volume gasoso com vedação por líquido.

4. APARELHAGEM

4.1 - Bomba alternativa programável para cromatografia líquida com campo de vazão de 0,1 ml/min a 20 ml/min.

Incremento de vazão: 0,1 ml/min.

4.2 - Sistema de injeção universal para HPLC com capacidade de injeção de até 2 ml, e pressão máxima de trabalho de 420 bar.

4.3 - Coluna cromatográfica de fase reversa empacotada com octadecilsilano (ODS) (* nota 1 pg. 3) sobre sílica gel, 5,5 µm, 25 cm x 4,6 mm.

- 4.4 - Detetor espectrofotométrico UV sensível a comprimento de onda de 365 nm para aplicação em HPLC.
- 4.5 - Registrador.
- 4.6 - Frascos lavadores de gás em vidro borosilicato, conforme figura 1.
- 4.7 - Rotâmetros com fluxos entre 0,5 e 4,0 l/min, aferidos com ar a 21 °C e 101,33 kPa.
- 4.8 - Bomba de vácuo com membrana de borracha fluorada, válvula de aço inoxidável ou de politetrafluoretileno, com vazão de 20 a 30 l/min
- 4.9 - "Wet test meter" para vazões de 0,03 a 3,30 l/min, grau de incerteza de 1%, com perda de carga máxima de 5 Kpa, dotado de termômetro para medição da temperatura do gás totalizado e do líquido vedante, e de manômetro diferencial para medição da variação da pressão entre o gás totalizado e o ambiente, de modo a se poder corrigir o volume amostrado.
- 4.10 - Balança analítica com grau de incerteza de 0,01 mg.
- 4.11 - Refrigerador
- 4.12 - Placa ou manta de aquecimento
- 4.13 - Mangueira de borracha fluorada ou de silicone
- * Nota 1 : Os melhores resultados foram obtidos com a coluna ZORBAX ODS 5,5 m, 25 cm x 4.6 mm.
- 4.14 - Pipetas volumétricas de 1ml, 5ml, 10ml, 15ml, 20ml, 25ml e

50ml.

4.15 - Frascos de vidro de 100 ml, com tampa de vidro esmerilhado

4.16 - Balões volumétricos de 25ml, 50ml, 100ml, 500ml e 1000ml.

4.17 - Bequers de 10 ml, 20 ml, 50 ml, 150 ml, 250 ml, 600 ml e 1000 ml.

4.18 - Erlenmeyer de 250 ml.

4.19 - Pesa filtro de vidro esmerilhado de formas media e alta.

4.20 - Funil de vidro, haste longa, raiado, 60 e 100 mm de diâmetro.

4.21 - Papel de filtro qualitativo de filtragem média

4.22 - Espátula

4.23 - Pisseta de polietileno, de 250 ml

4.24 - Micro seringa de 25 ul

4.25 - Vidro de relógio

4.26 - Balão de fundo redondo de 1000 ml

4.27 - Coluna de Vigreux de 400 mm

5 - REAGENTES E SOLUÇÕES:

5.1 - Reagentes

Os reagentes devem ser de pureza analítica (p.a.), a água deve ser destilada e deionizada.

5.1.1- DNPH - 2,4-Dinitrofenilhidrazina, (C H N O .H O)
6 6 4 4 2

5.1.2- Acetonitrila 99,7% (CH_3CN)
3

5.1.3- Alcool etílico 99,5% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
2 5

5.1.4- Ácido perclórico 70%, (HClO_4)
4

5.1.5- Reagentes dos compostos carbonílicos, a serem determinados pelo método conforme tabela.

5.2 - Soluções

5.2.1 - Solução de DNPH:

5.2.1.1.- Purificação do solvente

Adicionar 0,1 g de DNPH para 1000 ml de solvente. Destilar usando uma coluna de Vigreux, a uma taxa de destilação de 180 ml/h, a uma razão de refluxo de 5:1, e temperatura de cabeça na ordem do ponto de ebulição do solvente empregado, desprezando os 250 ml finais.

5.2.1.2 - Purificação da DNPH

Para se obter aproximadamente 4,5 g de DNPH purificada, preparar uma solução dissolvendo 9,0 g de DNPH em 900 ml do solvente isento de carbonila, em ebulição. Deixar decantar e transferir o sobrenadante para outro erlenmeyer, (caso ocorra uma turbidez, aqueça-o novamente), tampar e deixar a temperatura ambiente até atingir o equilíbrio térmico, manter em repouso em refrigerador próximo a 0°C por aproximadamente 12 horas e filtrar a solução com uso de cadinho filtrante n.3, sob vácuo. Lavar por duas ou três vezes o resíduo com um pequeno volume de solvente, repetindo por duas ou três vezes este processo. Para verificação da pureza pesar 0,02 g de DNPH purificado,

dissolver em 50 ml de ACN isento de carbonila e injetar no cromatógrafo nas mesmas condições experimentais da injeção da amostra.

O cromatograma obtido deve apresentar somente o pico referente a DNPH purificada conforme figura 2. Repetir o processo de purificação se o nível de pureza for insatisfatório.

Material:

Erlenmeyer 1000 ml

Kitazato 1000 ml

Condensador de bola 400 mm

Cadinho filtrante n.3

Trompa de vácuo

Junta cônica adaptadora, ângulo de 105°

Junta cônica adaptadora, saída para termômetro

Termômetro com escala entre -10° C e 110° C

5.2.1.3 - Preparo da solução de absorção

Pesar 300 mg de DNPH purificada e dissolver completamente em 1000 ml de ACN, (0,3 mg/ml) isento de carbonila conservando refrigerado até a sua utilização. Esta solução, é estável até dois meses de conservada a 0° C.

5.2.1.4 - Preparo da solução padrão

Pesar em balança analítica aproximadamente 5 mg de cada derivado carbonílico de DNPH, transferir para um balão volumétrico com capacidade de 500 ml e dissolver com ACN, completar o volume e homogeneizar, conservada sob refrigeração nestas condições esta solução é estável por vários meses.

5.2.2 - Preparo da solução de ácido perclórico 1 N.

Medir por meio de uma proveta, 85 ml de ácido perclórico concentrado, transferir lentamente para um balão volumétrico de 1000 ml contendo cerca de 500 ml de água destilada. Completar o volume e homogeneizar. A solução resultante será aproximadamente 1 N.

Nota: A fatoração desta solução não é necessária visto que seu uso se restringe basicamente a catalizar o meio reagente.

6. PADRONIZAÇÃO:

6.1. Após o preparo da solução padrão, injetar no cromatógrafo e interpretar o cromatograma resultante (fig. 3). Se for necessário uma melhor resolução, efetuar sucessivas diluições até que o cromatograma atenda as necessidades do trabalho.

O método utilizado para a determinação das concentrações dos derivados carbonílicos consiste na proporcionalidade das áreas sob os picos cromatográficos, relativos ao padrão e da amostra (método de padronização externa):

$$\frac{C_a}{C_p} = \frac{A_a}{A_p}$$

Onde:

C_a = concentração da amostra

C_p = concentração do padrão

A_a = área sob o pico cromatográfico da amostra

A_p = área sob o pico cromatográfico do padrão

2 - Condições de análise

Injeção de 10 µl

Solução p/ eluição: água : ACN (35:65)

Vazão : 1 ml/min

EXECUÇÃO DO ENSAIO:

Os aldeídos e as cetonas presente no gás de escapamento emitidos por um veículo, durante cada uma das três fases de um ensaio dinamométrico, segundo a NBR-6601 são absorvidos em solução ACN/DNPH formando derivados carbonílicos. Tais derivados são separados, identificados e quantificados pelo processo HPLC.

7.1. Amostragem

Realizar a amostragem durante a execução do ensaio dinamométrico, como segue:

7.1.1. Conjunto de amostragem

Montar o conjunto de amostragem conforme a disposição mostrada na figura 4. Os frascos lavadores de gás (4.6) devem ser montados dois em série dois a dois, sendo utilizado um para cada fase do ciclo (fase transitória fria, fase estabilizada e fase transitória quente) e mais um par para amostragem do ar de diluição. Cada frasco lavador de gás deve conter 25 ml de solução de ACN/DNPH, (item 5.2.1.) medidos com pipeta volumétrica.

Adicionar, imediatamente antes de se iniciar o ensaio, 5 gotas de HClO₄ 1N em cada frasco lavador de gás já contendo solução de ACN/DNPH.

Nota: A adição do catalizador reduz a estabilidade da solução p/ 24 hs

7.1.2 - Pontos de amostragem

Localizados próximos aos pontos de amostragem do gás de exaustão diluído e do ar de diluição, para análise conforme NBR-6601. conforme figura 5.

7.1.3. Tempo de amostragem

Efetuar a coleta das amostras durante todo o tempo de cada fase.

Coletar a amostra do ar de diluição, durante ou imediatamente após o término do ensaio, de modo a se obter um volume total amostrado maior ou igual ao volume de amostra da segunda fase do ensaio.

Nota: Antes de iniciar o ensaio, purgar com ar ambiente durante 30 seg., todo o conjunto de amostragem, exceto os frascos lavadores de gás.

7.1.4. Vazão de amostragem

Ajustar a vazão de amostragem do gás de exaustão entre 1,5 l/min e 3,0 l/min

Nota 1 : Não se recomenda usar vazões inferiores a 1,5 l/min para não prejudicar a sensibilidade do método, e nem vazões superiores a 3,0 l/min, para não perder solução absorvente por arraste.

Nota 2: Uma vez iniciada cada amostragem a vazão não pode ser alterada, devendo permanecer constante até o final.

7.2-Análise

7.2.1- Transferir para um balão volumétrico de 100 ml, conteúdo dos dois frascos lavadores de gás correspondentes a cada uma das fases do ciclo de amostragem e do ar de diluição, lavar e completar o volume com ACN, e homogeneizar.

7.2.2- Injetar no cromatógrafo 10 ul da solução obtida em 7.2.1.

B. RESULTADOS:

Para o cálculo dos resultados, alguns dos dados necessários são obtidos pelos equipamentos de ensaio conforme a NBR-6601.

B.1. Cálculo dos resultados:

B.1.1 - Correção do volume de gás amostrado em cada fase do ciclo ou do ar de diluição, de acordo com a fórmula.

$$V_c = \frac{P_a \cdot V_a \cdot 293}{T_a \cdot 760}$$

Onde:

V_c = Volume corrigido de gás amostrado, em l (litros)

P_a = Pressão na qual foi lido o volume amostrado, em mmHg

V_a = Leitura do volume de gás amostrado, obtido no totalizador de volume (4.9) em l (Litros)

T_a = Temperatura na qual foi lido o volume amostrado em K

B.1.2 - Cálculo das concentrações dos aldeídos e das cetonas no gás amostrado em cada fase do ciclo de acordo com a fórmula

$$C_i = \frac{A_{ai} \cdot m_{pi} \cdot V_f \cdot 24,04 \cdot 10^6}{A_{pi} \cdot V_a \cdot M_d \cdot V_c}$$

Onde:

- C_i = concentração de carbonilas individuais no gás amostrado, em ppmv.
- A_{ai} = área sob o pico cromatográfico relativo a carbonila amostrada (i), lida no integrador.
- A_{pi} = área sob o pico cromatográfico relativo a carbonila padrão
- m_{pi} = massa do padrão injetado, em mg.
- V_{pi} = volume da amostra injetada (10 μ l)
- M_a = peso molecular do composto carbonílico, em mg
- V_d = volume final da solução absorvente em μ l
- V_c = volume corrigido do gás amostrado, em l

3.1.3 - Cálculo da massa das carbonilas individuais emitidas pelo veículo, em cada fase do ciclo, de acordo com a fórmula.

$$m_i = \frac{V}{V_c} \times D_{if} \left[C_{if} - C_{id} \left(1 - \frac{1}{2D} \right) \right] \times 10^6$$

Onde:

- m_i = massa das carbonilas individuais (i) emitidas pelo veículo, em g/fase.
- V_c = volume total corrigido para as condições padrão do gás de escapamento diluído em m³.
- D_{if} = massa específica de aldeídos ou cetonas individuais no gás de amostragem em uma determinada fase do ciclo, conforme tabela:
- C_{if} = concentração dos aldeídos ou cetonas individuais (i) no gás de amostragem em uma determinada fase do ciclo, em ppmv (8.1.2);
- C_{id} = concentração de aldeídos ou cetonas individuais no gás amostrado para o ar de diluição, em ppmv (8.1.2)
- D = razão de diluição do gás emitido pelo veículo pelo ar de

iluição.

Nota: Os valores de V_{tc} e de RD são fornecidos pelo amostrador de volume constante ou podem ser calculados conforme NBR-6601.

8.1.4 - Cálculo do resultado final de aldeídos e cetonas individuais

$$Y_i = 0,43 \times \frac{Y_{tf} + Y_e}{D_{tf} + D_e} + 0,57 \times \frac{Y_{tq} + Y_e}{D_{tq} + D_e}$$

onde:

Y_i = emissão ponderada de aldeídos e cetonas individuais (i),

em g/km

t_{tf} = m_i da fase transitória fria do ciclo dinamométrico, em g/fase (8.1.3).

e = m_i da fase estabilizada do ciclo dinamométrico, em g/fase (8.1.3)

t_{tq} = m_i da fase transitória quente do ciclo dinamométrico em g/fase (8.1.3)

e = m_i da fase estabilizada do ciclo dinamométrico, em g/fase (8.1.3).

t_{tq} = m_i da fase transitória quente do ciclo dinamométrico, em g/fase (8.1.3)

t_{tf} = distância percorrida pelo veículo medida durante a fase transitória fria, em km.

e = distância percorrida pelo veículo medida durante a fase estabilizada, em km

t_{tq} = distância percorrida pelo veículo medida durante a fase transitória quente, em km.

Nota. Os valores de D_{tf} , D_e e D_{tq} são fornecidos pelo equipamento do dinamômetro

8.1.4 - Cálculo das carbonílas totais Obs: item eliminado na reunião de 08/09/88.
Carbonílas das carbonílas individuais, calculadas em 8.1.4

8.2 - Relatório

Do relatório devem constar:

8.2.1 - Data, hora, local e número do ensaio

8.2.2 - Marca e modelo do veículo

8.2.3 - Número de identificação do veículo

8.2.4 - Leitura do odômetro no início do ensaio

8.2.5 - Características mínimas que identifiquem a configuração do motor

8.2.6 - Configuração da transmissão

8.2.7 - Massa do veículo para ensaio

8.2.8 - Inércia utilizada

8.2.9 - Potência a 80,5 km/h utilizada (PRE ou PRR)
80 80

8.2.10 - Tipo de combustível

8.2.11 - Temperatura e umidade relativa do ar ambiente

8.2.12 - Pressão barométrica

8.2.13 - Distância percorrida em cada fase, em km

- 8.2.14- Volume total, corrigido para condições padrão, do gás de escapamento diluídos em cada fase de m³.
- 8.2.15- Razão de diluição do gás emitido pelo veículo pelo ar de diluição em cada fase
- 8.2.16- Vazão de amostragem do gás proveniente dos frascos lavadores de gás (7.1.4) em cada fase, em l /min.
- 8.2.17- Volume corrigido de gás amostrado pelos frascos levadores de gases, para cada fase e para o ar de diluição (8.1.1), em l.
- 8.2.18- Emissão ponderada de aldeídos e cetonas individuais (8.1.4) em g/km.
- 8.2.19- Emissão ponderada de carbonílas totais, em g/km
- 8.2.20- Observações a respeito do ensaio
- 8.2.21- Nome do laboratório
- 8.2.22- Nome e assinatura do responsável

INSTITUTO - CIA. DE TECNOLOGIA E SEGURANÇA AMBIENTAL
BIBLIOTECA

A N E X O

OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS DERIVADOS CARBONÍLICOS

Aparelhagem

- 1.1. Balança analítica com grau de incerteza de 0,01 mg
- 1.2. Aparelho para determinação do ponto de fusão
- 1.3. Trompa ou bomba de vácuo
- 1.4. Kitazatos de 500 ml
- 1.5. Placa ou manta de aquecimento
- 1.6. Cadinhos filtrantes com porosidade 3 ou 4
- 1.7. Proveta graduada de 100 ml
- 1.8. Balão volumétrica de 500 ml
- 1.9. Bureta de 50 ml
- 1.10. Erlenmeyer de 500 ml com tampa de vidro esmerilhada
- 1.11. Funil de vidro, de haste longa, raiada, 60 e 100 mm de diâmetro
- 1.12. Papel de filtro qualitativo, de filtragem média
- 1.13. Espátula

- 1.14. Pesa filtro , forma alta
- 1.15. Pisseta de polietileno de 250 ml
- 1.16. Micro seringa de 25 ul
- 1.17. Vidro de relógio de 80 mm de diâmetro
- 1.18. Refrigerador
- 1.19. Dessecador
- 2.1.2. Acetaldeído p.a. 99% (C_2H_4O ; d: 0,78)
- 2.1.3. Acroleína, para síntese 98% (C_3H_4O ; d: 0,84)
- 2.1.4. Acetona, p.a. 99,5% (C_3H_6O ; d: 0,79)
- 2.1.5. Propinaldeído, para síntese 98% (C_3H_6O ; d: 0,81)
- 2.1.6. Crotonaldeído, para síntese 98% (C_4H_6O ; d: 0,85)
- 2.1.7. n-Butiraldeído , p.a. 98% (C_4H_8O ; d: 0,80)
- 2.1.8. Metil etil cetona, p.a. 99,5% (C_4H_8O ; d: 0,80)
- 2.1.9. Benzaldeído, p.a. (C_7H_6O ; d: 1,04)
- 2.1.10. Ácido clorídrico, p.a. (HCl ; d: 1,19)
- 2.1.11. Alcool etílico p.a., 99,5% (C_2H_5OH ; d: 0,785)
- 2.1.12. Alcool metílico p.a. 99,5% (CH_3OH ; d: 0,790)
- 2.2. Soluções
- 2.2.1. solução de ácido clorídrico 2N

Medir por meio de uma proveta 85ml de ácido clorídrico, transferir lentamente para um balão volumétrico de 500 ml contendo cerca de 250 ml de água destilada, completar o volume e homogeneizar. A solução resultante será aproximadamente 2N.

2.2.1.1. Solução DNPH/HCl

Pesar aproximadamente 1 g de DNPH purificado adicionar 500 ml de ácido clorídrico 2N em um erlenmeyer, dissolver durante 1 hora em banho de gelo (agitar frequentemente para favorecer a dissolução, mantendo a solução em banho de gelo. Filtrar a solução, se a dissolução não for total.

2.2.1.2. Preparo dos derivados carbonílicos de DNPH

Adicionar separadamente 15 ml a 20 ml de cada aldeído ou cetona em 250 ml de solução de DNPH/HCl (item 2.2.1.1.). Um precipitado de cor amarela, vermelha ou laranja, se formará rapidamente dependendo do aldeído ou cetona utilizado, agitar levemente e manter a solução em banho de gelo por aproximadamente 2 horas.

Filtrar a solução em cadinho filtrante com o auxílio de vácuo.

Lavar o precipitado sucessivamente com a solução de ácido clorídrico 2N e H₂O destilada para eliminar o DNPH em excesso.

2
Dissolver o precipitado em uma quantidade mínima de álcool etílico purificado e quente.

Após a dissolução deixar a temperatura ambiente até atingir o equilíbrio e resfriar novamente em banho de gelo; para aguardar 5 horas (no mínimo) até se obter a máxima quantidade de cristais.

Filtrar novamente o precipitado em cadinho filtrante com o auxílio de vácuo.

o Secar os derivados assim

obtidos a 60 °C (aproximadamente) e mantê-los em dessecador. A pureza dos derivados deve ser controlada por determinação do ponto de fusão conforme tabela e da análise cromatográfica. Preparar uma solução individual de cada derivado, pesar em balança analítica.

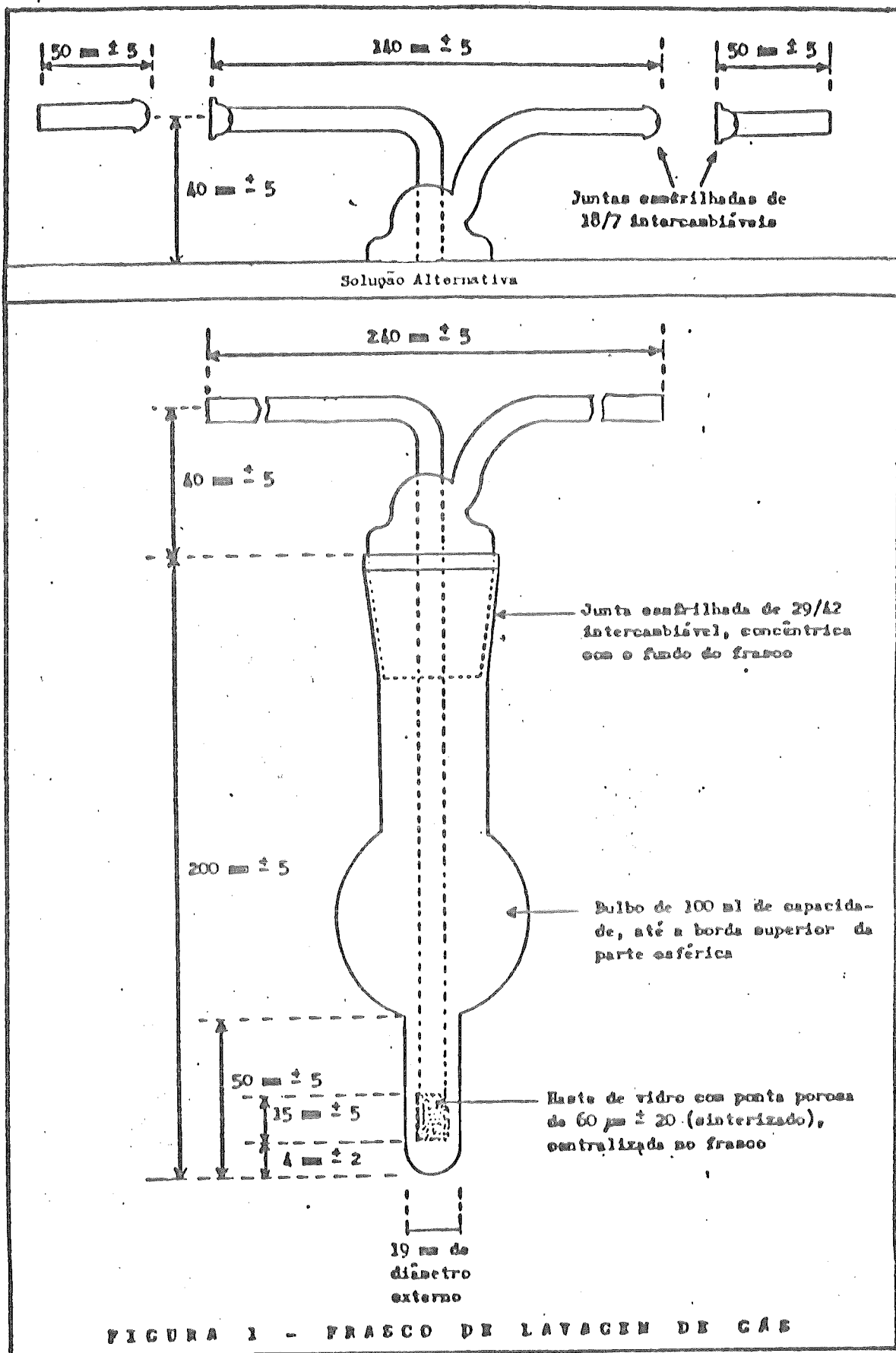
Aproximadamente 10 mg, transferir para um balão volumétrico com capacidade de 1000 ml e dissolver com ACN. Completar o volume, homogeneizar e injetar 10 µl no cromatógrafo. Repetir este procedimento a cada troca de coluna e anotar os tempos de retenção de cada derivado para a nova coluna.

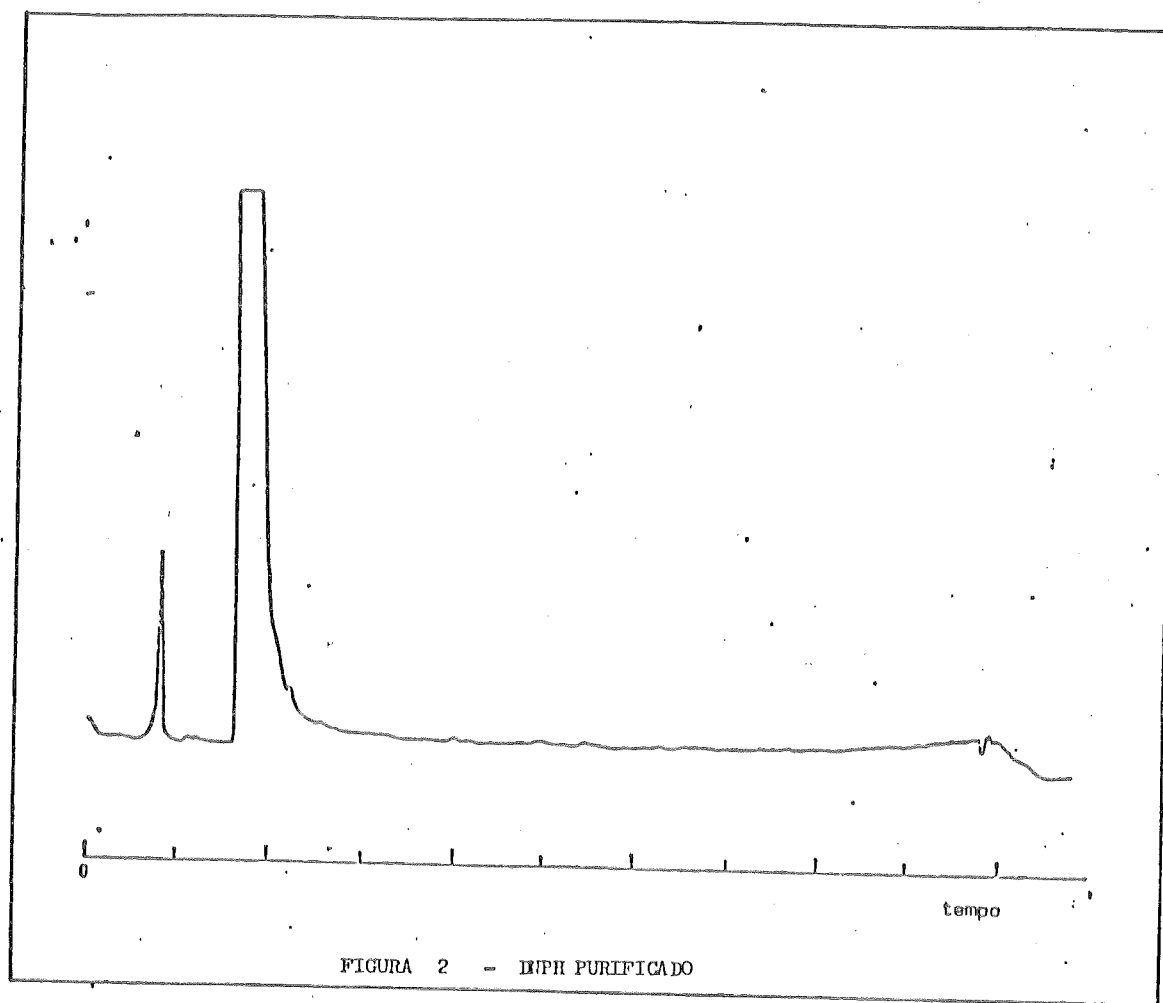
Caso não sejam obtidos os níveis de pureza desejados, recrystalizar os derivados novamente até se obter os graus de pureza especificados.

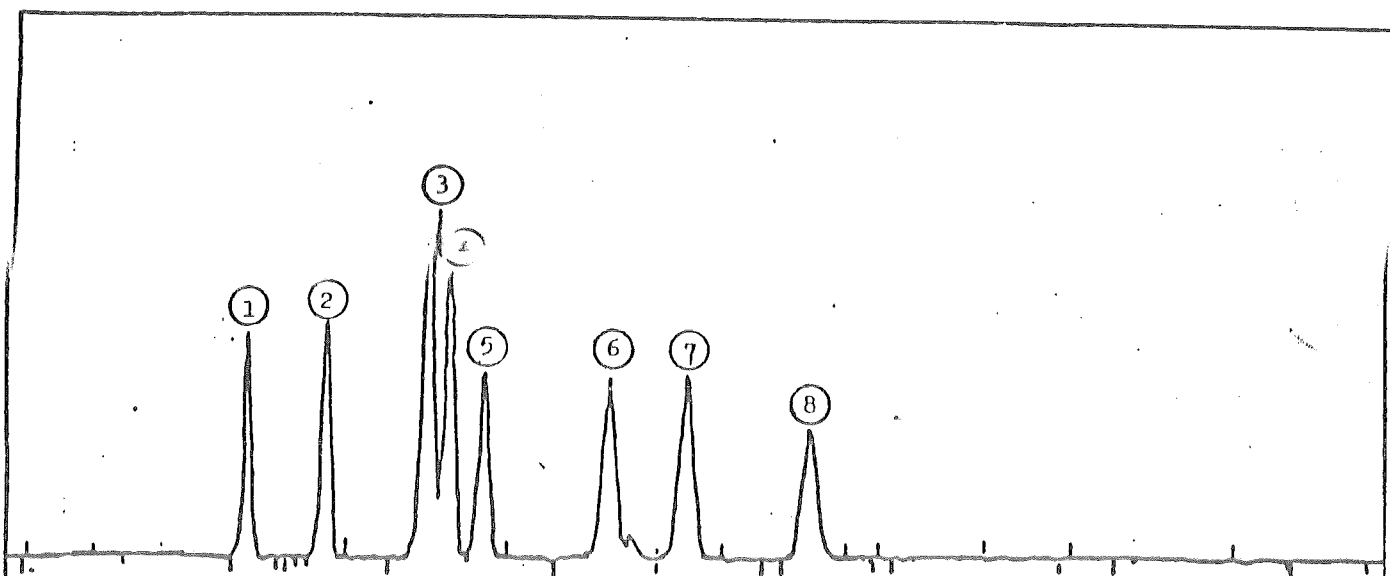
C. E. O. CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

NOME DO ALDEIDO	FÓRMULA	PESO MOLECUL. g/mol	MASSA ESPECÍFICA A 20°C 1 ATM, g/m	DNPH DERIVADO PESO MOLECUL.	DNPH DERIVADO PONTO DE FUSÃO	ASPECTO DO DERIVADO	ORIGEM ORIENTATIVA DO PRODUTO
FORMALDEÍDO	H-CHO	30,03	1249,2	210	167°C	Cristais Amarelos	Rectapur Prolabo 12 Ref. 20-830-290
ACETALDEÍDO	CH ₃ -CHO	44,05	1832,4	224	168,5°C	Cristais Amarelos	Para síntese 99% 500ml Merck 800004
ACROLEÍNA	CH ₂ =CH-CHO	56,06	2331,9	236	165°C	Cristais Vermelho-laranja	Para síntese 98% 12 Merck 800178
ACETONA	CH ₃ -CO-CH ₃	58,08	2416,0	238	128°C	Aglúlos Amarelos	Para análise 99,5% 12 Merck 14
PROPIONALDEÍDO	CH ₃ -CH ₂ -CHO	58,08	2418,0	238	158°C	Cristais Laranja	Para síntese 98% 12 Merck 822133
CROTONALDEÍDO	CH ₃ -CH=CH-CHO	70,09	2915,6	250	190°C	Aglúlos Vermelhos	Para síntese 98% 12 Merck 802667
n-BUTIRALDEÍDO	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO	72,11	2996,6	252	123°C	Cristais Amarelos	Puro 98% 500ml Kocklight Ltd. ref. 9953-30
Metil Etil Cetona	CH ₃ -CH ₂ -CO-CH ₃	72,11	2999,6	252	115°C	Aglúlos Amarelo-laranja	Para análise 99,5% 12 Merck 9708
BENZALDEÍDO	C ₆ H ₅ -CHO	106,13	4414,7	266	237°C	Cristais Laranja	Para análise 500ml Prolabo ref 20863

TABELA nº1







Injeção 10 µl
35% H₂O; 65% ACN
Detecção UV: 365 nm

Coluna: Zorbax ODS Dupont 5,5 µm 25cm x 4,6 mm

IDENTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS DO CROMATOGRAMA

- ① FORMALDEÍDO
- ② ACETALDEÍDO
- ③ ACROLEINA
- ④ ACETONA
- ⑤ PROPIONALDEÍDO
- ⑥ CROTONALDEÍDO
- ⑦ METIL - ETIL - CETONA + n-BUTIRALDEÍDO
- ⑧ BENZALDEÍDO

FIGURA 3 - CROMATOGRAMA HPLC DOS DERIVADOS DNPH PADRÃO.

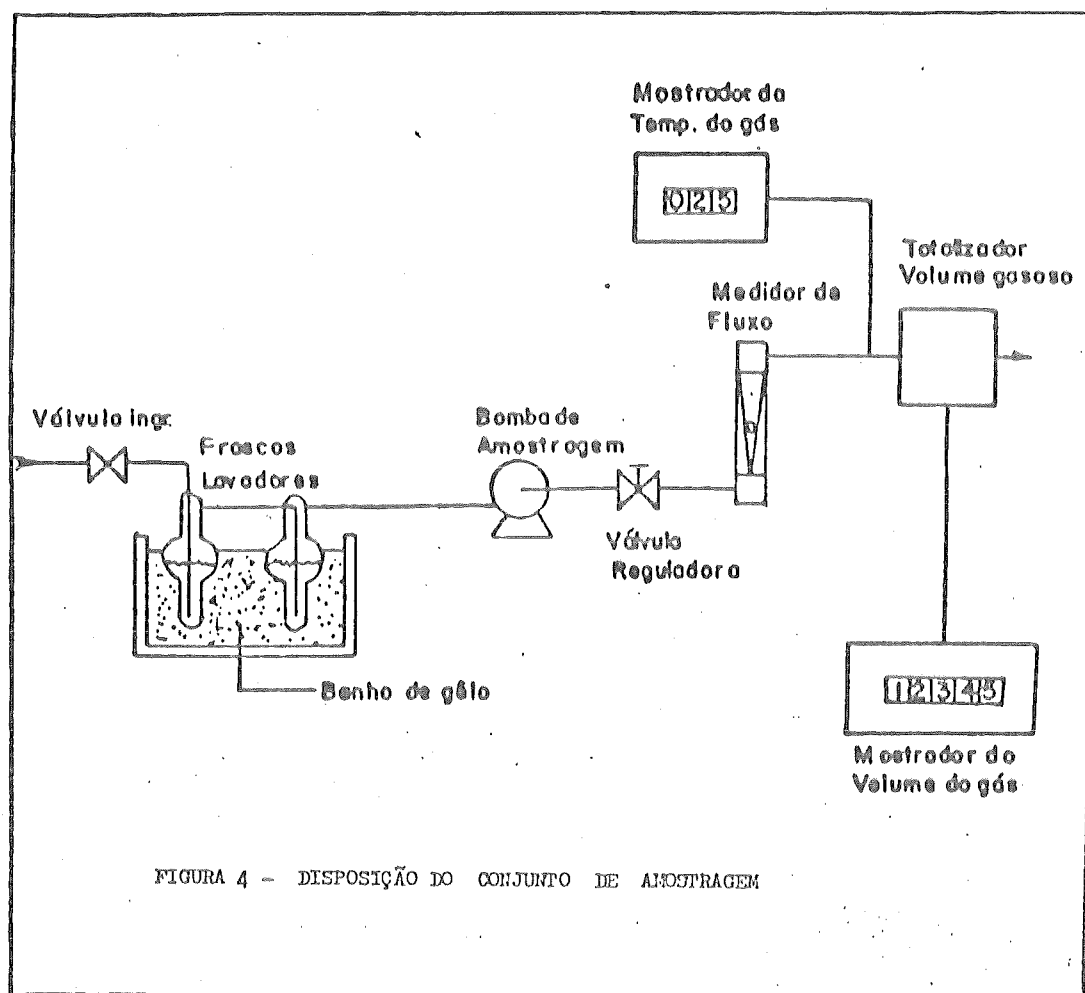


FIGURA 4 - DISPOSIÇÃO DO CONJUNTO DE AMOSTRAGEM

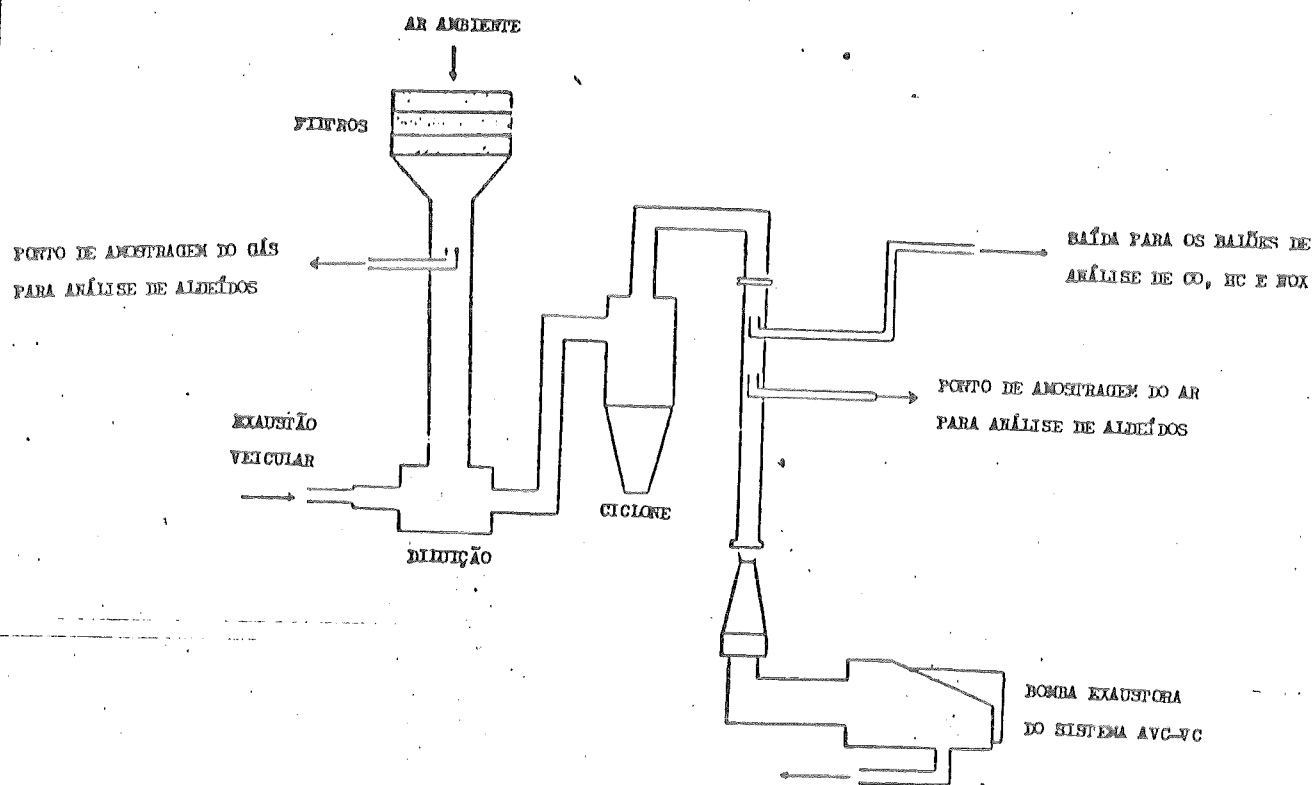


FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Análise de etanol

1. Introdução

A utilização de etanol hidratado como combustível veicular resulta na emissão, pelo cano de escapamento, de etanol não queimado, importante composto intermediário em reações fotoquímicas, e que, portanto, deve ser quantificada. Para tanto, têm sido desenvolvidos métodos analíticos para a determinação e quantificação de etanol, dentre os quais o utilizado com maior frequência é o cromatográfico.

A análise do etanol presente na emissão veicular pode ser feita ou por injeção direta da amostra gasosa, caso o cromatógrafo possua válvulas para injeção de amostras gasosas, ou com pré-concentração da amostra e posterior injeção. A pré-concentração da amostra tem sido mais utilizada e implica em coletar a amostra em um meio apropriado e posteriormente injetar uma alíquota no cromatógrafo. Este trabalho abordará a análise de etanol através da pré-concentração da amostra.

2. Coleta.

A coleta da amostra é feita fazendo-se borbulhar o gás de escapamento em um volume conhecido de água, destilada e deionizada. Após a coleta, a amostra é transferida quantitativamente para balões volumétricos e o volume é completado até a marca. O ponto de coleta está localizado próximo ao ponto de coleta dos poluentes tradicionais, conforme fig.1.

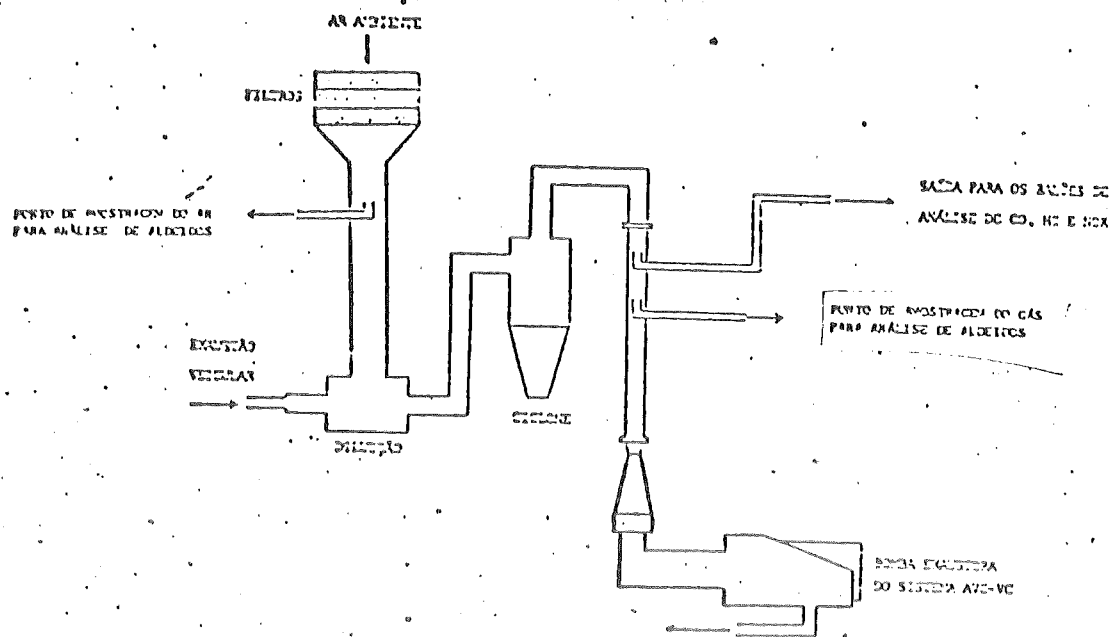


FIGURA 1. Localizacao do ponto de amostragem

3. Analise.

A analise e' feita injetando-se uma aliquota no cromatografo equipado com detetor de ionizacao de chama e coluna empacotada com Porapak Q3 (ou capilar com fase semelhante e insolavel em agua). As condicoes de analise sao descritas abaixo.

Coluna Porapak Q3 80/100 mesh

Temperaturas: - Detetor FID = 300 °C
 - Injetor = 250 °C
 - Coluna = 150 °C a 200 °C, com incrementos de 12 °C/min.

Vazoes dos gases:

N : 32,50 mL/min
 2
 H : 31,78 mL/min.
 2
 Ar Sintetico : 295,72 mL/min

4. Resultados.

Os resultados sao obtidos relacionando-se a area sob o pico referente ao etanol contido na amostra com a area sob o pico de

uma amostra de etanol com concentracao conhecida, (metodo de padronizacao esterna), previamente determinada nas mesmas condicoes de analise. A rotina de calculos abaixo fornece a concentracao de etanol presente no gas de escapamento em ug/m3 ou ppm.

4.1. Correcao do volume.

O volume de gas amostrado deve ser corrigido para as CNPT conforme:

$$V_c = \frac{P_a * V_a * 273}{T_a * 760}$$

onde:

Vc: volume corrigido, em litros;

Pa: pressao atmosferica durante o ensaio, em mmHg;

Va: volume amostrado, em litros;

Ta: temperatura ambiente durante o ensaio, em graus Kelvin;

Este volume deve ser convertido em m3 utilizando o fator de 1 m3 = 1000 litros, assim:

$$V_c = \frac{P_a * V_a * 273}{T_a * 760 * 1000}$$

4.2. Calculo da concentracao.

A concentracao de etanol, em ug/ml, e' determinada por:

$$C_a = \frac{C_p * A_a}{A_p}$$

onde:

Ca: concentracao da amostra, em ug/ml;

Cp: concentracao do padrao, em ug/ml;

Aa: area do pico da amostra, em unidades relativas;

Ap: area do pico do padrao, em unidades relativas.

A concentracao total de etanol na solucao aquosa absorvente, e' determinada pela multiplicacao do volume final da solucao absorvente pela concentracao de etanol em ug/ml. Assim:

$$C_{tot} = C_a * V_{sa}$$

onde:

C_{tot}: concentracao total de etanol presente na solucao absorvente, em ug;

V_{sa}: volume final da solucao absorvente, em ml.

A concentracao de etanol, em ug/m³, e' obtida dividindo-se a concentracao total (C_{tot}) pelo volume de gas amostrado, corrigido para as CNPT. Desse modo:

$$C_{et} = \frac{C_{tot}}{V_c}$$

onde:

C_{et}: concentracao de etanol no gas amostrado, em ug/m³;

C_{tot}: concentracao total de etanol presente na solucao absorvente, em ug;

V_c: volume de gas amostrado corrigido para as CNPT, em m³.

A concentracao de etanol, em ppm, e' obtida dividindo-se a concentracao de etanol em ug/m³ pela densidade do etanol, calculada dividindo-se a massa molecular do etanol pelo seu volume molar, isto e",

$$\text{dens} = \frac{MM * 1000}{24.04}$$

onde:

dens: massa especifica do etanol, em ug/ml;

MM: massa molecular, em g/mol;

Assim, a concentracao de etanol em ppm e' dada por:

$$C_{ppm} = \frac{C_{etg} * 24.04}{MM * 1000}$$

onde:

C_{ppm}: concentracao de etanol no gas amostrado, em ppm;

C_{ug/m3}: concentracao de etanol no gas amostrado, em ug/m3;

MM: massa molecular do etanol.

4.3. Calculo da massa de etanol emitido em cada fase do ciclo.

A massa de etanol emitido em cada fase do ciclo e' dada por:

$$C_{et} = V_{ed} * d_{et} * (C_{ete} - C_{etd} * (1 - 1/RD)) * 1E-6$$

C_{et}: massa de etanol, em g/fase;

V_{ed}: volume total corrigido para as CNPT, dos gases de escapamento, fornecido pelo AVC ou calculado conforme NBR 6601;

d_{et}: massa especifica do etanol;

C_{ete}: concentracao de etanol presente no gas amostrado em uma determinada fase do ciclo, em ppm;

C_{etd}: concentracao de etanol presente no gas de diluicao, em ppm;

RD: razao de diluicao, fornecido pelo AVC ou calculado conforme NBR 6601.

4.4. Calculo final da concentracao de etanol.

A quantidade final de etanol emitida durante o ciclo e' dada por:

$$Y = 0.43 * \frac{(Y_{tf} + Y_e)}{(D_{tf} + D_e)} + 0.57 * \frac{(Y_{tq} + Y_e)}{(D_{tq} + D_e)}$$

ETOH

onde:

Y : emissao ponderada de etanol, em g/km;
ETOH

Y_{tf}: Cet da fase transitoria fria do ciclo dinamometrico, em g/fase;

Y_e: Cet da fase estabilizada do ciclo dinamometrico, em g/fase;

Y_{tq}: Cet da fase transitoria quente do ciclo dinamometrico, em g/fase;

D_{tf}, D_e e D_{tq}: distancia percorrida pelo veiculo, medidas durante as fases transitoria fria, estabilizada e transitoria quente, respectivamente. Esses valores sao fornecidos pelo equipamento do dinamometro.

Data 'quis.:	1/9/89
	Ederson W. Conti
	R416
Preço:	Cr\$
Data Tomba:	1/9/89