

CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

AV. PRCE. FREDERICO H. MANN JR., 345 CEP. 05459 - PINHEIROS

SÃO PAULO - BRASIL

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

BIBLIOTECA

AV. PRCE. FREDERICO H. MANN JR., 345 CEP. 05459 - PINHEIROS

SÃO PAULO - BRASIL

CONSIDERAÇÕES SOBRE A MEDIÇÃO DA EMISSÃO
EVAPORATIVA EM VEÍCULOS A ÁLCOOL

Trabalho apresentado no V SIMEA

Setembro de 1989 - SP

CL	
ADJ	
TOMBO	18949-ex. 1



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Orestes Quercia

Governador

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE

Jorge Wilhelm

Secretário

8300
1648c (REET
018949



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

DIRETORIA

Rogê Ferreira

Diretor-Presidente

Eduardo San Martín

Diretor de Controle da Poluição

Frederico Pegler Neto

Diretor Administrativo e Financeiro

Jayme 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

CETESB

FICHA TÉCNICA BIBLIOGRÁFICA

DOCUMENTO

TIPO

Trabalho para Seminário

DATA

Set./89

ORIGEM

DECE

Nº PÁGINA/V.

18

Nº MAPAS

TÍTULO DO DOCUMENTO

CONSIDERAÇÕES SOBRE A MEDIÇÃO DA EMISSÃO
EVAPORATIVA EM VEÍCULOS ÁLCOOL

AUTOR RESPONSÁVEL

ASSINATURA / CARIMBO / DATA

Renato Ricardo Antonio Linke

AUTORES/ENTIDADES OU UNIDADES A QUE PERTENCEM

Renato Ricardo Antonio Linke

Gabriel Murgel Branco

Ederson Wolff Conti

DOCUMENTO AUTORIZADO POR

ASSINATURA / CARIMBO / DATA

DOCUMENTO REVISADO

ASSINATURA / CARIMBO / DATA

CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA

☒ EXTERNA☐ INTERNA☐ RESERVADA

PALAVRAS CHAVES

EMISSÃO VEICULAR - EMISSÃO EVAPORATIVA - CÂMARA SHED

CÓDIGO E TÍTULO DO PROJETO

DISTRIBUIÇÃO INTERNA

ÁREAS/Nº DE CÓPIAS

D(1)DE(1)DEC(1)DECE(5)TEDB(2)

USO DA BIBLIOTECA

CLASSIFICAÇÃO DE ASSUNTO

8300/L643c

Nº DOCUMENTO

VISTO / CARIMBO / DATA

ARLEI MARIA BOTTESINI JORGE
Gerente do Setor de Biblioteca
ep. 013698-8 - 2153

25.08.89

O Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE prescreve a medição da emissão evaporativa de veículos leves, movidos a gasolina ou a álcool, através de uma câmara selada e das metodologias de ensaio e de cálculo da massa da emissão, conforme o "Code of Federal Regulation - CFR", col. 40, Part 86, 1981.

Este procedimento, originalmente desenvolvido para ensaios com gasolina pura, produz grandes desvios quando se utiliza o etanol como combustível. Este fato deve-se, principalmente, às diferenças da densidade do vapor do combustível e de sensibilidade do detetor de hidrocarbonetos por ionização de chama, que produzem afastamentos sistemáticos no cálculo e na medição, respectivamente. São encontrados erros de magnitude de aproximadamente 130% na massa evaporada de álcool.

O presente trabalho discute as considerações teóricas pertinentes e apresenta alguns resultados de testes preliminares, objetivando o aprimoramento do método de ensaio e a sua adaptação como Norma Brasileira, mais adequada à realidade do país.

OBSERVAÇÕES

USO DA BIBLIOTECA

LOCAL

EDITORA

IDIOMA

PORTUGUÊS ☐INGLÊS ☐ESPAHOL ☐FRANÇÊS ☐ALEMÃO ☐ITALIANO ☐

SÉRIE

CONSIDERAÇÕES SOBRE A MEDIÇÃO DA EMISSÃO EVAPORATIVA EM VEÍCULOS A ÁLCOOL

Renato Ricardo Antonio Linke
Gabriel Murgel Branco
Ederson Wolff Conti

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

RESUMO

O Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE prescreve a medição da emissão evaporativa de veículos leves, movidos a gasolina ou a álcool, através de uma câmara selada e das metodologias de ensaio e de cálculo da massa da emissão, conforme o "Code of Federal Regulation - CFR", vol. 40, Part 86, 1981.

Este procedimento, originalmente desenvolvido para ensaios com gasolina pura, produz grandes desvios quando se utiliza o etanol como combustível. Este fato deve-se, principalmente, às diferenças da densidade do vapor do combustível e de sensibilidade do detetor de hidrocarbonetos por ionização de chama, que produzem afastamentos sistemáticos no cálculo e na medição, respectivamente. São encontrados erros de magnitude de aproximadamente 130% na massa evaporada de álcool.

O presente trabalho discute as considerações teóricas pertinentes e apresenta alguns resultados de testes preliminares, objetivando o aprimoramento do método de ensaio e a sua adaptação como Norma Brasileira, mais adequada à realidade do país.

1. INTRODUÇÃO

Para se determinar a massa de etanol evaporado de veículos movidos a álcool, utilizando-se o método da câmara SHED tal qual descrito no Code of Federal Regulation (CFR), necessita-se adequá-lo, efetuando-se duas correções que permitem a utilização do "Software" e das metodologias já implantados nos laboratórios de emissão veicular e válidos somente para os veículos movidos a gasolina.

A primeira correção, de natureza teórica, é efetuada sobre o cálculo da massa evaporada, devido à diferença de densidade dos vapores de etanol e de hidrocarboneto, sendo para tal apresentado um fator de correção de densidade.

A segunda correção, de natureza empírica, é devido à diferença de sensibilidade do detetor por ionização de chama

NOTA

Trabalho apresentado no Encontro Técnico: "Tecnologia dos Motores e Componentes e o PROCONVE", patrocinado pela Associação Brasileira de Engenharia Automotiva - AEA, no Instituto de Engenharia de São Paulo, em 08 de novembro de 1988.

na medição de etanol ao invés de hidrocarbonetos, sendo calibrado com propano. Tal fator de correção, devido à sensibilidade, é determinado na prática de maneira análoga ao procedimento de calibração da câmara SHED com propano.

O produto destes dois fatores de correção, o teórico e o empírico, fornecem o fator de correção total para a determinação da massa de etanol evaporado e medida na SHED como se fosse hidrocarboneto.

2. NATUREZA DA EMISSÃO EVAPORATIVA

Emissões evaporativas são vapores de combustível emitidos pelo veículo e não devem ser confundidas com as emissões de escapamento, pois trata-se de combustível não queimado e sequer submetido ao processo de combustão interna do motor.

Essas emissões ocorrem devido ao aquecimento natural do combustível em seu reservatório com o aumento da temperatura decorrente da radiação solar durante o dia, ou quando o motor parado e quente aquecer o combustível no carburador ou sistema de formação de mistura, ou ainda, irregularmente, pelo escape de vapores ao se abastecer o reservatório de combustível. Suas principais fontes no veículo são, portanto, o reservatório de combustível e o sistema de formação da mistura ou alimentação do motor.

3. MEDIÇÃO DA EMISSÃO EVAPORATIVA

A emissão evaporativa é medida enclausurando-se o veículo em uma câmara selada (SHED), de dimensões internas de aproximadamente 3x6x2,6m (vide Fig. 1), em cujo ambiente interno é medida a variação da concentração do combustível evaporado do veículo, utilizando-se um detector de ionização de chama (DIC) ou "FID", cuja resposta é proporcional ao número de átomos de carbono do composto analisado.

A massa da emissão evaporativa é calculada a partir da concentração medida com o DIC.

Todo o procedimento de ensaio, assim como do cálculo da massa a partir da concentração medida, é prescrito pelo "US Federal Register", Vol. 40, part 86 (40 CFR, part 86), cuja edição de 1981 é adotada em caráter provisório pelo PROTEM, em seu capítulo 4, para veículos movidos a gasolina ou a álcool, até a aprovação da norma brasileira (NBR) correspondente.

4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A MEDIÇÃO EVAPORATIVA EM VEÍCULOS A ALCOOL

O método americano, tal como descrito no CFR(1) e na norma SAE(2), é válido para veículos movidos a gasolina pura. A sua aplicação em veículos movidos a álcool exige duas modificações descritas a seguir, e que dizem respeito ao cálculo da massa de álcool evaporado a partir da concentração medida na câmara SHED e também, à medição da concentração de álcool na câmara SHED, efetuada com os analisadores DIC.

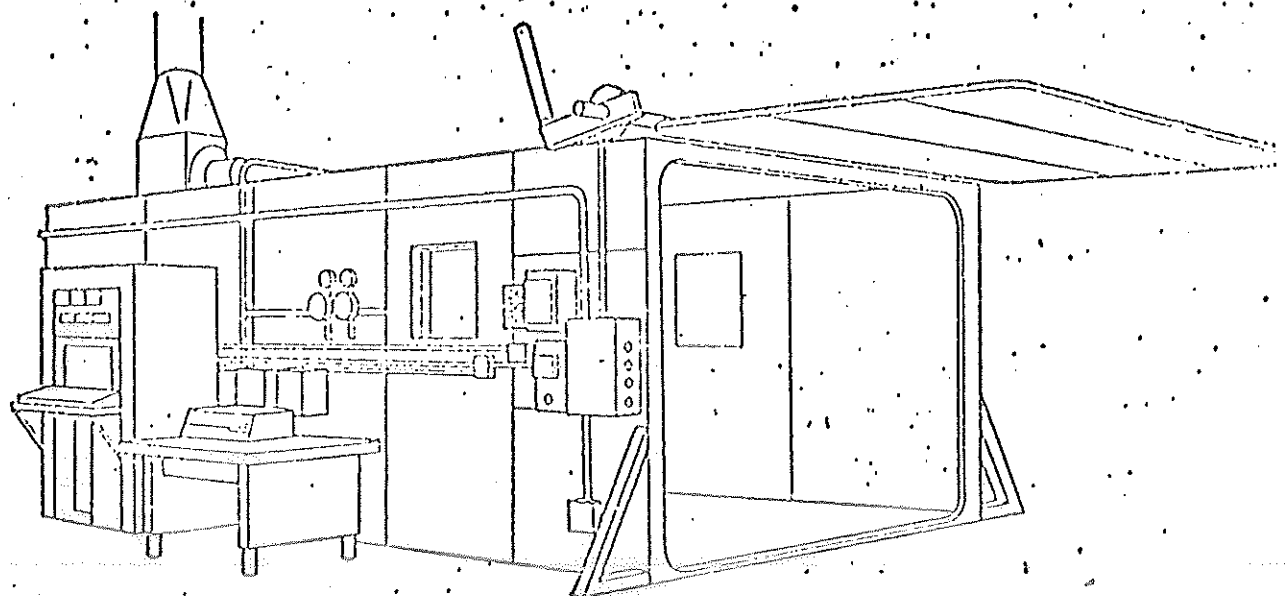


Fig. 1 - Câmara Selada (SHED)

4.1. Cálculo da Massa de Alcool Evaporado a Partir da Concentração Medida na Câmara SHED

Consideremos o cálculo da massa para um combustível genérico do tipo $C_x H_y O_w N_z$

(para o caso do etanol: $x = 2; y = 6; w = 1; z = 0$).

A concentração é medida com o analisador DIC e fornecida em termos de ppm C (partes por milhão em carbono).

Em dado instante, a massa de combustível evaporado existente no interior da câmara SHED é dada por:

$$(I) \quad m = d_c \cdot V \cdot \frac{c}{106} = d_{oc} \cdot V_o \cdot \frac{c}{106}$$

onde: m = massa do combustível (g)
 d_c = densidade unitária do vapor de combustível por átomo de Carbono, (g/m³)
 d_{oc} = densidade unitária do vapor de combustível, a 20°C e 760 mmHg (g/m³)
 V = volume líquido de gases no interior da SHED, (m³)
 V_o = volume da SHED, a 20°C e 760 mmHg (m³)
 c = concentração medida (ppm C)

A densidade unitária do vapor de combustível por átomo de carbono nas condições padrão é dada pela expressão:

$$(II) \quad d_{oc} = MMc \cdot \frac{P_o}{R \cdot T_o}$$

onde: MMc = massa molecular unitária do combustível por átomo de carbono (g)

$P_o = 760 \text{ mmHg}$
 $T_o = 293,15 \text{ K (20°C)}$
 $R = 8,314 \text{ J/103.mol.K}$

O volume da câmara SHED, também nas condições padrão (20°C e 760 mmHg), é dado por:

$$(III) \quad V_0 = \frac{V.P.T_0}{T.P_0}$$

onde: P = pressão barométrica durante o ensaio (mmHg)
T = temperatura na câmara SHED durante o ensaio (K)

A massa molecular unitária por átomo de carbono do combustível é dada por:

$$(IV) \quad MM_c = (12,011 + 1,008.H/C + 16,000.O/C + 14,007.N/C)$$

onde: H/C = no átomos de hidrogênio/no átomos de carbono do combustível

O/C = no átomos de oxigênio/no átomos de carbono do combustível

N/C = no átomos de nitrogênio/no átomos de carbono do combustível

substituindo-se as equações (II), (III) e (IV) em (I) obtém-se:

$$m = MM_c \cdot \frac{P_0}{R.T_0} \cdot \frac{V.P.T_0 \cdot 10^{-6}}{T.P_0} \cdot c$$

$$m = \frac{0,01}{R} \cdot MM_c \cdot 10^{-4} \cdot \frac{V.P}{T} \cdot c$$

$$(V) \quad m = 1,2027 \cdot MM_c \cdot 10^{-4} \cdot \frac{V.P}{T} \cdot c$$

A equação (V) fornece a massa de vapor de combustível contida na câmara SHED em dado instante. Como a massa evaporada durante um ensaio é dada por

$$m = m_f - m_i$$

onde "f" indica a condição final e "i" a inicial do ensaio, tem-se:

$$(V.a) \quad m = 1,2027 \cdot MM_c \cdot 10^{-4} \left(\frac{V_f.P_f}{T_f} \cdot c_f - \frac{V_i.P_i}{T_i} \cdot c_i \right)$$

que nos fornece a massa do combustível evaporado durante um ensaio em câmara SHED.

Os volumes "Vf" e "Vi" são obtidos através da determinação do volume interno da câmara SHED, subtraindo-se os volumes dos objetos colocados em seu interior. Dada a dificuldade inerente a tais determinações e a pequena variação relativa do volume da câmara SHED, considera-se o volume líquido de gases no interior da mesma como constante. O volume do veículo, na falta de medida mais precisa, é tomado como 1,42 m³.

Assim, substituindo-se (IV) em (V.a), arredondando-se os valores numéricos e considerando-se o volume dos gases na câmara SHED constante "V", obtém-se:

$$(V.b) \quad m = 1,2 \cdot (12 + H/C + 16 O/C + 14 N/C) \cdot V \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{P_f}{T_f} \cdot c_f - \frac{P_i}{T_i} \cdot c_i \right)$$

A equação (V.b) nos fornece com boa aproximação a massa evaporada de combustível durante um ensaio em câmara SHED.

4.1.1. Análise da Equação da Massa Evaporativa

Analisando-se a equação (V.b) notamos existir uma constante K dependente apenas do combustível utilizado, sendo o termo restante função das grandezas físicas envolvidas e medidas.

Assim:

$$m = K \cdot V \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{P_f}{T_f} \cdot c_f - \frac{P_i}{T_i} \cdot c_i \right)$$

onde:

$$K = 1,2 \cdot (12 + H/C + 16 O/C + 14 N/C)$$

(K: constante do vapor do combustível)

Para o caso do etanol, que não possui átomos de Nitrogênio em sua composição, temos o termo $14 N/C = 0$, resultando:

$$K_{\text{etanol}} = 1,2 \cdot (12 + 6/2 + 16 \cdot 1/2) = 27,6$$

Para o caso da gasolina, que não possui átomos de Oxigênio nem de Nitrogênio em sua composição, tem-se:

$$K_{\text{gasolina}} = 1,2 \cdot (12 + H/C)$$

o que reduz a equação (V.b) a:

$$m = 1,2 \cdot (12 + H/C) \cdot V \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{P_f}{T_f} \cdot c_f - \frac{P_i}{T_i} \cdot c_i \right)$$

tal qual apresentado nas normas norte-americanas (1;2), válida portanto, somente para gasolina.

Na Tabela 1, são apresentados fatores de correção multiplicativos para o valor calculado da massa "m" de etanol, caso se utilize incorretamente a constante K da equação, dando a ordem de grandeza do erro cometido na determinação da massa

DETESO - CIA. DE TECNOLOGIA E SERVIÇOS AMBIENTAIS
BIBLIOTECA

evaporada.

Utilizando-se erroneamente para o etanol os valores de H/C = 2,33 (para o ensaio a frio ou "diurno") e H/C = 2,2 (para o ensaio a quente ou "HOT SOAK") prescritos pelo CFR e válidos para gasolina pura, o erro sistemático será de aproximadamente 61% no valor da massa evaporada. Utilizando-se a relação H/C = 3, mas desprezando-se a relação O/C = 0,5 na equação, ou seja, utilizando-se a equação reduzida válida para gasolina, apresentada no CFR, o erro sistemático na massa de etanol evaporada será de aproximadamente 53%.

Tabela 1: Fatores de correção da massa "m" de etanol evaporado em função da constante "K"

Combustível	C1 HH/C O/C NN/C	K	Fator de Correção (fk)
1) Gasolina	H/C = 1,85	16,62	1,6606
2) "Diurno" (gasolina)	H/C = 2,33	17,196	1,6050
3) "Hot Soak" (gasolina)	H/C = 2,2	17,04	1,6197
4) Etano (hidrocarbo neto)	H/C = 3	18,0	1,5333
5) Etanol	H/C=3; O/C=0,5	27,60	1
6) Propano	H/C = 8/3	17,60	1,5682

4.2. Medição da Concentração de Alcool com o Analisador DIC

O detector por ionização de chama (DIC ou "FID") é um analisador adequado para medir compostos orgânicos não oxigenados, como os hidrocarbonetos (HC), apresentando hipoteticamente e, pelo que se tem notado na prática, mesma sensibilidade para todos eles, independentemente do tamanho das suas cadeias moleculares (fator de resposta constante). Contudo, na prática, também se tem observado largamente, que para compostos orgânicos oxigenados (HCO), tal qual os vapores de etanol (C_2H_5OH), esse detector apresenta sensibilidade diferente, que pode ser equiparada à dos hidrocarbonetos, por um fator de correção de sensibilidade.

Tal fator de resposta ou sensibilidade do analisador DIC, aqui denominado "s" é definido como:

$$(VI) \quad s = \frac{CREAL}{CMED.HC} \quad \text{ou} \quad CREAL = s.CMED.HC$$

sendo no caso:

CREAL = Concentração real de vapor de etanol.

CMED.HC = Concentração de etanol medida no DIC como HC

(Para medições com propano - C₃H₈, por definição, s = 1).

Torna-se necessário, pois, determinar o valor desta sensibilidade (s) do DIC para medir etanol como HC.

Isto pode ser feito de duas maneiras: utilizando-se uma câmara SHED ou utilizando-se o equipamento de amostragem de volume constante (AVC, ou "CVS").

4.2.1. Determinação da Sensibilidade do Analisador DIC em Câmara SHED

A câmara selada SHED tem-se demonstrado adequada para este propósito por permitir a comparação direta da medição da concentração do vapor de etanol através do DIC com um parâmetro direto e absoluto que é a massa de etanol evaporada na SHED, determinada previamente por pesagem.

Isto pode ser obtido através dos seguintes passos:

a) Injetar uma massa conhecida de etanol na câmara SHED (método gravimétrico) e permitir a sua evaporação completa.

b) calcular a concentração real de etanol, CREAL (ppmC), para as condições ambientais (temperatura e pressão) na câmara SHED, dada pelo seguinte procedimento:

$$(VII) \quad n = \frac{m}{MM}$$

onde: n = no de moles de etanol
m = massa de etanol injetada (g)
MM = massa molecular do etanol (g)

$$(VIII) \quad Vn = n \cdot 0,024056 \cdot \frac{Po.T}{P.To}$$

onde: Vn = volume ocupados pelos n moles a 20°C e 760 mmHg, (m³)

0,024056 = volume molar a 20°C e 760 mmHg, (m³)

Considerando-se que o etanol possui dois átomos de Carbono, a concentração real em ppmC é dada por:

$$(IX) \quad CREAL = 2 \cdot \frac{Vn}{V} \cdot 106 = \frac{48112}{V} \cdot \frac{m}{MM} \cdot \frac{Po.T}{P.To}$$

c) medir a concentração de etanol com o DIC calibrado com propano (CMED.HC, em ppmC)

d) determinar a sensibilidade do DIC aplicando-se a definição da equação VI:

$$(VI) \quad s = \frac{CREAL}{CMED HC}$$

As experiências neste sentido, relatadas a seguir, foram efetuadas utilizando-se as câmaras seladas (SHED) dos laboratórios da VOLKSWAGEN DO BRASIL S.A., em São Bernardo do Campo, SP. e da INDÚSTRIA E COMÉRCIO BROSOL LTDA., em Ribeirão Pires, SP., empresas às quais agradecemos pela atenção e valiosa colaboração.

a) Medição em câmara SHED - Volkswagen

A Tabela II apresenta os resultados obtidos utilizando-se uma câmara SHED, procedência AESI, e um analisador DIC, procedência HORIBA, mod. 300 A, com linha de amostragem não aquecida.

A massa de etanol injetada por seringa hipodérmica foi determinada em balança analítica pela diferença de pesos antes e após a injeção. O etanol foi injetado sobre um recipiente aquecido a aproximadamente 60 - 70°C, através de orifícios apropriados na parede da câmara SHED fechada, demorando aproximadamente 5 min. para a evaporação total, observada através das janelas laterais. Utilizou-se amostras de etanol anidro e hidratado.

Volume da câmara SHED: $V = 47,31 \text{ m}^3$

Tabela II - Resultados na câmara SHED - Volkswagen

Massa etanol (g)	Pa (mmHg)	Ta (°C)	CREAL (ppmC)	CMED HC (ppmC)	s (-)	Massa calc. (g)
1) 4,7283	760*	20*	104,37	71,1	1,4684	4,71
2) 4,8978(hid)						
4,5550(puro)	760*	20*	100,54	67,7	1,4853	4,54
3) 7,3789	699	26,6	181,07	125,1	1,4474	7,35
$\bar{s} = 1,4670$						

Notas:

- 1)* os resultados já foram reduzidos para as condições padrão (760 mmHg e 20°C).
- 2) a coluna "massa calculada" apresenta os resultados calculados utilizando-se a equação (V.b), com o respectivo termo "K", a concentração medida e a sensibilidade "s".

Dos resultados acima, denota-se:

- a linearidade da sensibilidade "s" do analisador DIC calibrado com propano para analisar etanol.

- etanol hidratado, como mostrado pelo 2º ensaio, deve-se desconsiderar a parcela de água contida no mesmo.

b) Medição em câmara SHED - Brosol

O procedimento adotado foi o descrito acima, utilizando-se etanol anidro.

A câmara SHED, de procedência nacional, possui 49,333 m³ e o analisador DIC utilizado é de procedência PIERBURG, mod. FID PM=1, no 78.

Foi efetuado o monitoramento contínuo da atmosfera do interior da câmara SHED até observar-se a estabilização da leitura do "FID" num valor constante, indicando a total vaporização do etanol injetado e homogeneização da mistura. Isto foi obtido num tempo de aproximadamente 5 minutos.

A Tabela III apresenta os resultados obtidos.

Tabela III - Resultados em câmara SHED - Brosol

Massa etanol (g)	Pa (mmHg)	Ta (°C)	GREAL (ppmC)	GMED HC (ppmC)	s (-)	Massa calc. (g)
1) 3,2495	691,74	23,9	76,59	50,7	1,5107	3,24
2) 7,2931	691,74	24,2	172,99	113,7	1,5127	7,27
3) 11,3318	691,74	24,5	267,36	176,7	1,5131	11,28
4) 15,3417	691,74	25,0	362,13	239,7	1,5112	15,26
$\bar{s} = 1,5119$						

Dos resultados acima, novamente se pode denotar a linearidade da sensibilidade "s" do analisador DIC ao medir etanol e calibrado com propano, assim como a estabilidade do DIC.

c) Medição em câmara SHED - FIAT

A Tabela III.a apresenta os resultados obtidos na FIAT em Sangone (Itália) utilizando-se uma câmara SHED de 43,216 m³ e analisador DIC de procedência HORIBA. Procedeu-se de maneira análoga às descritas anteriormente, utilizando-se a densidade do vapor de etanol na equação V.b (K = 27,60), e calculando-se a massa evaporada usando-se os valores de concentração medidos pelo DIC como sendo hidrocarbonetos. O fator de correção para a sensibilidade do DIC medir etanol sendo calibrado com propano obtém-se do quociente da massa injetada pela massa calculada sem correção.

Tabela III.a - Resultado na Câmara SHED - FIAT (Itália)

a: Massa etanol injetada (g)	b: Massa calculada DIC s/correção (g)	s = a/b (-)
1) 5,37	3,593	1,494
2) 11,80	7,99	1,477
3) 15,92	10,766	1,479
		$\bar{s} = 1,483$

Dos resultados acima, denota-se novamente a linearidade do analisador DIC calibrado com propano ao medir etanol e a existência de um fator de sensibilidade.

d) Medição em câmara SHED - GMB

A Tabela III.b apresenta os resultados obtidos pela General Motors, no Campo de Provas da Cruz Alta (Indaiatuba), em câmara SHED e DIC de procedência Horiba. Foram realizados ensaios com etanol anidro e hidratado (desconsiderando-se a parcela de água do mesmo).

A massa fornecida na coluna b foi calculada usando-se o "software" da Horiba para o "Diurnal" ($K = 17,196$), válido somente para gasolina, e as concentrações medidas pelo DIC como sendo hidrocarbonetos. A coluna c fornece os valores do fator de correção total (quociente dos valores da massa injetada de etanol pelos respectivos valores de massa calculada como hidrocarbonetos). A coluna d fornece os respectivos fatores de correção de sensibilidade do DIC para medir o etanol (quociente do fator de correção total pelo fator $f_k = 1.6050$, da Tabela 1, para o "Diurnal").

Tabela III.b - Resultados na câmara SHED - GMB

a. Massa etanol injetada (g)	b. Massa calculada "Diurnal" (g)	c: $f_t = a/b$ (-)	d: $s = c/1.605$ (-)
anidro:			
1) 13.9	6.055	2.296	1.430
2) 15.5	6.806	2.277	1.419
3) 14.2	6.300	2.255	1.405
hidratado:			
4) 13.6	5.746	2.367	1.475
5) 13.0	5.316	2.446	1.524
6) 13.7	5.654	2.423	1.510

Dos resultados acima, denota-se novamente a linearidade do analisador DIC calibrado com propano ao medir etanol.

4.2.2. Determinação da Sensibilidade do Analisador DIC em Equipamento AVC

A sensibilidade do analisador DIC também pode ser levantada utilizando-se um equipamento de amostragem a volume constante (AVC ou "CVS"), existente nos laboratórios de emissão veicular, conforme NBR 6601. A desvantagem do sistema em relação à câmara SHED para este propósito, consiste no erro introduzido pela medição do fluxo de ar utilizado no ensaio, realizada através de um rotâmetro.

O esquema do ensaio é apresentado na Fig. 2. O gás de arraste utilizado é o ar sintético, proveniente de um cilindro, cujo fluxo de saída é reduzido a um pouco acima da pressão atmosférica local, sendo medido pelo rotâmetro. O etanol é injetado por seringa hipodérmica num injetor mantido à temperatura constante de 127°C , que possibilita a evaporação sem provocar a combustão do etanol. A seguir, a mistura é coletada num dos balões do equipamento AVC, passando daí para o analisador DIC.

O ensaio foi realizado no laboratório de emissão veicular da CETESB, em São Paulo.

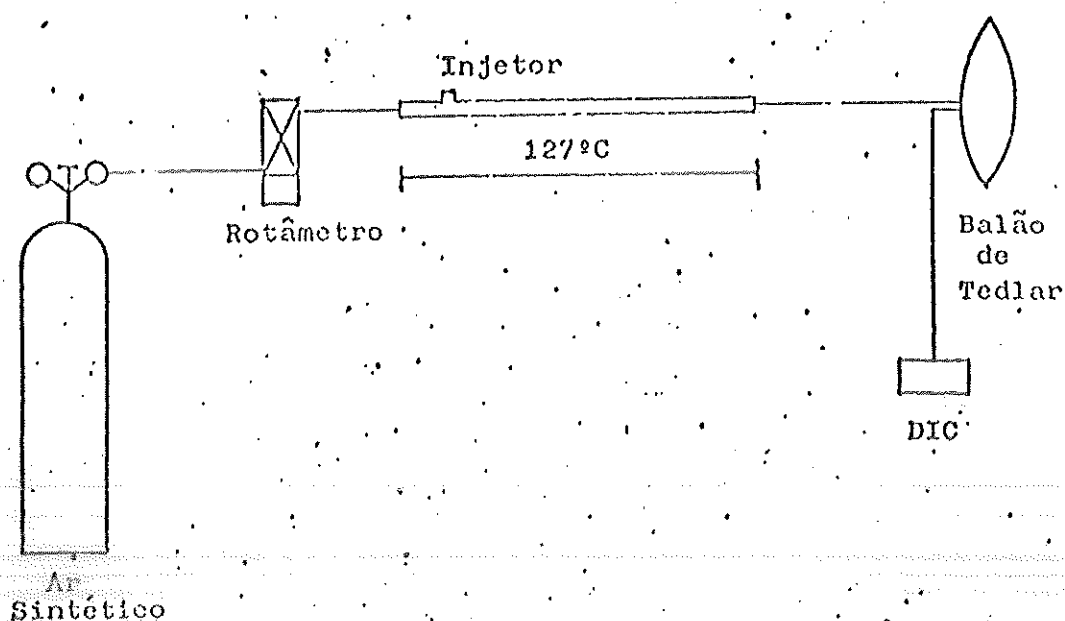


Fig. 2 - Medição em Equipamento AVC/CVS - CETESB
Analisador DIC/FID: HORIBA FID 21A

4.2.2.2. Medição em Equipamento AVC - CETESB

O equipamento AVC ("CVS") é de procedência HORIBA, modelo 20A.

O analisador DIC é de procedência HORIBA, modelo 21A.

Os resultados são apresentados a seguir, nas Tabelas IV e V.

Tabela IV - Volume amostrado em AVC - CETESB

Ensaio	Vol. amostr. (l)	Pa (mmHg)	Ta (K)	Vol. corrigido m ³
1	14,0	706,9	295	0,01293
2	11,8	706,6	295	0,01090
3	19,5	706,2	295	0,01800
4	19,5	706,9	295	0,01801
5	19,5	702,7	293	0,01803
6	18,9	702,7	294	0,01742
7	25,2	706,6	295	0,02327
8	25,2	706,6	295	0,02327

Tabela V - Cálculo da concentração de etanol
 Peso molecular do combustível: 23,054 g/átomo de C
 Densidade do combustível: 0,810 g/cm³

Ensaio	Vol. Injetado (ul)	Dens. (ug/m ³)	CREAL (ppmC)	CMED HC (ppmC)	s (-)
1	5	313,14	326,80	387	0,844
2	5	371,68	387,90	387	1,002
3	5	225,04	234,86	270	0,870
4	5	224,82	234,62	280,8	0,836
5	5	224,63	234,43	255	0,919
6	5	232,55	242,70	252	0,963
7	5	174,04	181,63	255	0,712
8	5	174,04	181,63	240	0,756
					$\bar{s}=0,86275$

Nota:

A sensibilidade média $\bar{s}$ encontrada apresenta uma dispersão relativa grande devido aos erros sistemáticos cometidos na amostragem do volume com o rotâmetro.

4.3. Calibração do DIC com Propano e Etanol

Utilizando-se o analisador DIC PIERBURG e a câmara SHED do laboratório de emissão veicular da BROSOL, foram analisados 4 gases de etanol contidos em cilindros tipo "I" e aqui denominados: A; B; C e D, calibrando-se o DIC uma vez com propano e da outra vez com gás de etanol.

A Tabela VI fornece os resultados da medição destes 4 cilindros de etanol, estando o DIC calibrado ora com propano, ora com etanol.

Tabela VI - Concentrações medidas com o DIC calibrado com propano e com etanol.

Cilindro	DIC calibrado com		s
	C ₃ H ₈	Etanol	
A	44	66,5	1,5114
B	31,5	47,6	1,5111
C	197	297,7	1,5112
D	172	260,1	1,5122

Sendo as concentrações com referência ao propano: A, B, C e D e, respectivamente ao etanol: A', B', C' e D', conclui-se que:

$$\frac{A}{A'} = \frac{B}{B'} = \frac{C}{C'} = \frac{D}{D'} = s$$

e genericamente:

$$(X) \quad \frac{\frac{XC}{3} \frac{H}{B}}{X \text{ etanol}} = \frac{\frac{YC}{3} \frac{H}{B}}{Y \text{ etanol}} = s$$

assim como também é possível concluir que:

$$(X.a) \quad \left(\frac{X}{Y} \right) \frac{C}{3} \frac{H}{B} = \left(\frac{X}{Y} \right) \text{etanol}$$

Os resultados acima indicam que o analisador DIC pode ser calibrado com propano ou com gás de etanol para medir ou comparar diferentes concentrações de etanol, pois mantém-se a linearidade do fator de resposta, para as diversas concentrações.

Desta forma, no caso de medição de etanol com equipamentos já calibrados com propano, a equação V.b deverá incluir o fator de sensibilidade do DIC, tomando a seguinte forma:

$$(V.c) \quad m = 1,2.(12 + H/C + 16 O/C). V. 10^{-4}. s. \left(\frac{P_f}{T_f} \cdot cf - \frac{P_i}{T_i} \cdot ci \right)$$

4.4. Avaliação do Erro Total na Determinação da Massa do Etanol Evaporado na Câmara SHED

É feita, a seguir, uma análise do erro total cometido ao se determinar a massa do etanol evaporado na câmara SHED, utilizando-se, por exemplo, a constante do vapor de combustível (K) da equação (V.b), conforme descrito no 40 CFR, part 86:

1o erro: Na constante do vapor de combustível (K)

Utilizando-se o termo (K) como descrito no CFR e válido para gasolina, utilizando-se a relação $H/C = 3$, desprezando-se a relação O/C , ou seja,

$$fk = \frac{1,2.(12 + H/C + O/C)}{1,2.(12 + H/C)} = 1,533$$

(conforme a Tabela 1)

2o erro: Na sensibilidade "s" do DIC

Calibrando-se o DIC com C₃H₈ e medindo-se o etanol como se fosse HC

$$s = 1,5 \text{ (como encontrado no experimento)}$$

O erro total na massa de etanol (E_m) medida e calculada como se fosse HC é de:

$$E_m = fK \cdot s$$

$$E_m = 1,533 \cdot 1,5 = 2,3 \text{ (por exemplo)}$$

ou seja, a massa real de etanol evaporado e presente na câmara SHEO é 150% maior do que a calculada erroneamente como gasolina.

5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A EMISSÃO EVAPORATIVA DE VEÍCULOS COM MISTURAS DE GASOLINA E ALCOOL

Serão feitas, a seguir, algumas considerações sobre a emissão evaporativa originada de veículos movidos com misturas de gasolina e álcool, como a nossa gasolina tipo C, baseadas nas características físico-químicas da mistura e, cujas tendências já foram observadas na prática e descritas em literatura (3).

5.1. Características Físico-químicas de Misturas de Gasolina e Alcool

Um bom indicador para relacionar a emissão evaporativa com o combustível utilizado é a pressão de vapor do mesmo (3). Quanto maior for a pressão de vapor do combustível, maior será a sua emissão evaporativa.

Já se tem observado na prática, assim como citado em literatura (3), que a emissão evaporativa oriunda de misturas de gasolina com álcool é de maior magnitude do que seria no caso de gasolina pura.

Isto se deve ao fato da pressão de vapor da mistura de gasolina com álcool ser maior do que com gasolina pura, como se denota da curva B do gráfico da Fig. no 3(4).

valor relativo:
gasolina = 1

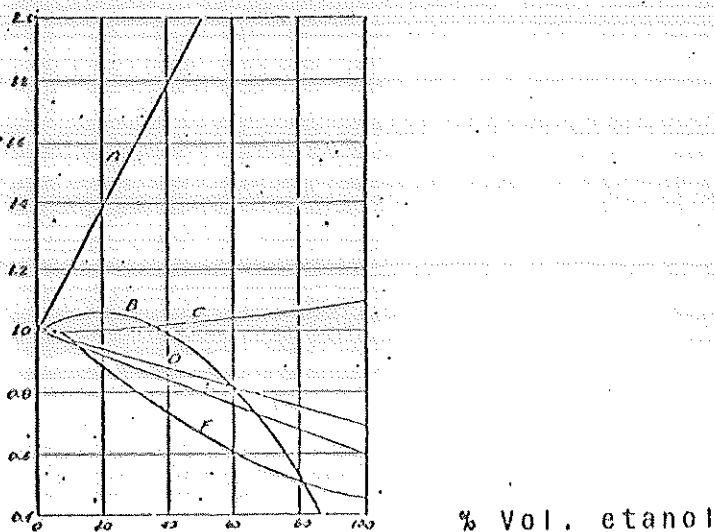


Fig. no 3: Propriedades físico-químicas de misturas gasolina e etanol
A. calor latente de vaporização
B. pressão de vapor Reid
C. densidade
D. calor de combustão
E. relação ar/combustível estequiométrica
F. fluidez

Tal tendência, segundo se observa no gráfico citado, é observada para misturas de até aproximadamente 40% em volume de etanol em gasolina havendo, a partir daí, uma inversão.

A máxima pressão de vapor corresponde à faixa de 20% a 25% em volume de etanol em gasolina, na qual se situa a gasolina tipo C, para a qual se espera portanto elevada emissão evaporativa em relação à gasolina pura.

Outra característica físico-química importante que é alterada acrescentando-se etanol à gasolina é a sua curva de destilação. O etanol é um composto puro, de temperatura de destilação fixa e constante, conforme se denota na reta A do gráfico da Fig. 4(4).

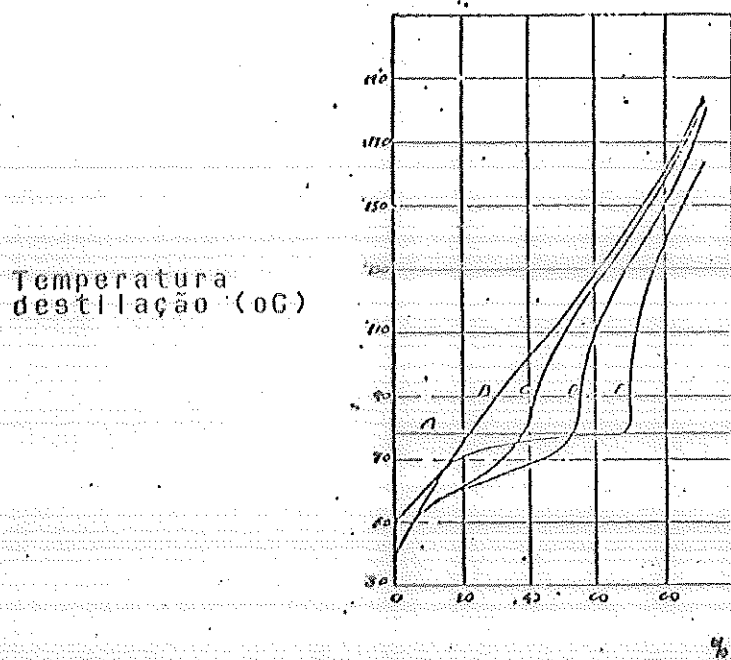


Fig. no 4: Curvas de destilação para misturas de gasolina e álcool.
 A. etanol
 B. gasolina
 C. 10% V de etanol
 D. 20% V de etanol
 E. 50% V de etanol

A gasolina pura apresenta uma curva de destilação representada pela curva B. O acréscimo de etanol tende a deslocar a curva no sentido de aumentar a fração do destilado em função da temperatura (curvas C, D e E).

Ao atingir-se a temperatura de destilação do etanol, já se teria destilado aproximadamente 20% da gasolina pura, fração que aumenta para mais que 50% para misturas como a gasolina tipo C.

Tal alteração da curva de destilação da mistura em relação à gasolina pura terá uma influência grande na magnitude e na composição (teor de voláteis) das emissões evaporativas da 2ª fase do ensaio ("Hot Soak" ou ensaio a quente). Aí a principal fonte de emissão evaporativa do veículo é o carburador, ou sistema de formação da mistura do motor, e estará aquecido a temperaturas na faixa dos 60 a 80°C, pois terá rodado um ciclo de condução urbano no dinamômetro de chassi e destilará a mistura líquida nele contida.

5.2. Emissão Evaporativa de Veículos Movidos à Mistura Gasolina e Alcool

A massa da emissão evaporativa oriunda da mistura gasolina e álcool é calculada pela equação no V.b, apresentada no item 3.1., contanto que se use corretamente o termo de combustível "K", ou seja, utilizar as relações H/C e O/C do vapor de combustível presente no ambiente da SHED. No caso de se utilizar gasolina pura (H/C = 1,85) a relação H/C do vapor de combustível presente na 1ª fase do ensaio (ensaio a frio ou "Diurnal Heat Build") é prescrita pelo 40 CFR, part 86 como sendo H/C = 2,33, e para a 2ª fase (ensaio a quente) como H/C = 2,2 havendo, portanto, em ambas as fases e mais acentuadamente na 1ª, uma predominância dos compostos mais leves e voláteis da gasolina no vapor da mesma.

No caso de se usar etanol, devido à composição fixa do mesmo, o vapor de combustível é de mesma composição que na sua fase líquida (H/C = 3 e O/C = 0,5), mantendo esses valores para as duas fases do ensaio.

No caso das misturas de gasolina com álcool, a composição (proporção) do vapor de combustível não é facilmente calculável a partir de sua composição no estado líquido e da pressão de vapor de seus componentes puros, porque o etanol forma soluções não ideais com os hidrocarbonetos e, conseqüentemente, não segue a lei das proporções definidas entre as fases gasosa e líquida para misturas ideais (lei de Raoult).3

O acréscimo de etanol na gasolina tem a tendência de deslocar os compostos mais leves da mistura, sendo necessário que as proporções da composição do vapor da mistura sejam ainda levantadas experimentalmente.

Da literatura(3) sabe-se que misturas líquidas de 10% em vol (ou aproximadamente 10,7% em massa) de etanol em gasolina, originam vapores com apenas 7,6% em massa de etanol, na 1ª fase do ensaio (ensaio a frio), na qual o combustível é aquecido aproximadamente de 15,5°C a 29°C no intervalo de 1 (uma) hora, simulando o aquecimento durante um dia ensolarado.

A presença de coletores de carvão ativo ("canister") no veículo pode alterar esta composição do vapor, visto o carvão ativo possuir maior afinidade para absorver e reter o etanol do que para hidrocarbonetos. Assim, nestas condições o teor de álcool nos vapores durante o ensaio a frio baixou para 1,9% em massa(3), sendo a emissão originada não por vazamentos no reservatório ou dutos de combustível, mas por escapes do "canister". Para a 2ª fase (ensaio a quente), o teor de etanol presente no vapor da mistura tem-se demonstrado fortemente dependente da temperatura da mistura líquida na cuba do carburador(3), conforme se prevê pela curva de destilação da mistura. Para temperaturas de 72°C na mistura na cuba do carburador, obteve-se aproximadamente 20% em massa de etanol no vapor da mistura, para veículos dotados de "canister".

A Tabela VII resume os resultados apresentados, conforme literatura(3).

Tabela VII - Teor de etanol no vapor oriundo da mistura de 10% Vol. de etanol em gasolina, medido em câmara "SHED"

	sem canister	com canister
1. ensaio a frio	7,6% massa	1,9% massa
2. ensaio a quente	-	680C - 15,7% massa 720C - 19,7% massa 760C - 22,9% massa

Assim, para a gasolina tipo C ou demais misturas de gasolina e álcool, necessita-se continuar as experiências em câmara "SHED", analisando-se a composição do evaporado para se utilizar as corretas relações H/C e O/C para o cálculo da massa. Entretanto, mesmo para a gasolina tipo C, é possível continuar-se a utilizar para o vapor na 1ª fase, $H/C = 2,33$ como na gasolina pura sem incorrer-se em grande erro no cálculo da massa evaporada. Na 2ª fase, provavelmente haverá uma correção na relação H/C do combustível evaporado, a ser determinada experimentalmente, mas que pelos resultados expostos deverá se situar entre 15% e 30%, bastante inferior à ordem de grandeza do erro sistemático cometido ao se medir e calcular as massas de etanol como se fossem de hidrocarboneto ($E \sim 130\%$).

6. CONCLUSÕES

As deduções e ensaios realizados permitem apresentar as seguintes conclusões:

6.1. Massa de Emissão Evaporada na SHED:

A massa do combustível evaporado medido na câmara SHED, é dada pela equação (V.b), em g:

$$(V.b) m = 1,2(12 + H/C + 16 O/C + 14 N/C).V.10^{-4} \left(\frac{P_f.C_f}{T_f} - \frac{P_i.C_i}{T_i} \right)$$

devendo-se utilizar as relações H/C, O/C e N/C do vapor do respectivo combustível. O erro na massa é da ordem de 53%, quando se despreza o termo respectivo à relação O/C do etanol.

6.2. Existe um fator constante ou uma resposta linear do analisador DIC, calibrado com propano para medir etanol (sensibilidade s).

6.3. Não há fator de resposta (sensibilidade) genérico, aplicável a todo e qualquer analisador DIC para medir etanol e calibrado com propano.

6.4. Este fator de resposta de sensibilidade (s) é intrínseco a cada aparelho DIC e necessita ser determinado e verificado periodicamente, como por ocasião da calibração de rotina da câmara SHED e do analisador DIC.

6.5. Pode-se calibrar rotineiramente o analisador DIC utilizado na SHED com propano e medir-se etanol como HC, desde que se corrija a concentração medida com o fator de sensibilidade " s ", de forma que:

CREAL = s. CMED.HC

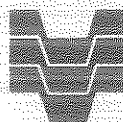
A concentração CREAL deve ser utilizada na equação (V.b)

6.6. Recomenda-se a continuidade das experiências sobre o assunto a fim de aprofundar-se o conhecimento sobre o analisador DIC com etanol, assim como levantar dados experimentais que permitam a correção do erro sistemático existente para a medição de misturas de gasolina e álcool.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE: "Code of Federal Regulations- Title 40, part 86 - Control of Air Pollution from New Motor Vehicles Engines: Certification and Test Procedures", 1981;
- 2) Society of Automotive Engineers: "Measurement of Fuel Evaporative Emission from Gasoline Powered Passenger Cars and Light Trucks using the Enclosure Technique" - SAE J171, Jun. 82.
- 3) Society of Automotive Engineers: "Evaporative and Exhaust Emissions from Cars - Fueled with Gasoline Containing Ethanol or Methyl tert-Butyl Ether" - Paper 800261, Feb. 80.
- 4) Christensen, L.: "Alcohol-Gasoline Blends", in Industrial and Engineering Chemistry, vol. 28, no 9, pg. 1089, Sept. 1936.

Data Aquis.: 25/9/89
Indic.: doação DEC
Movels:
Ficha nº 0-11768 001-24-1
Prest. Contribuições: 0 0
Vale total: 25/9/89



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros

Fone: 210.1100 - Telex (011) 222-46-CTS-BR

CEP 05459 - São Paulo - SP - Brasil