

**CETESB**

**COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL**

DIRETORIA DE PESQUISA

GERÊNCIA DE PESQUISAS DE AR E RUÍDO

NOVEMBRO DE 1.984

PESQUISA PRELIMINAR PARA  
MEDIÇÃO DA EMISSÃO DE VEÍCULOS A ÁLCOOL  
RELATÓRIO TÉCNICO FINAL

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
INDICADA  
Av. Prof. Francisco José de Almeida, 1000 - Cx. 60600 - Vila Militar  
S/O P. 045 - BRASIL

---

**DIRETORIA**

---

**Werner Eugênio Zulauf**  
*Diretor-Presidente*

**Antônio Alves de Almeida**  
*Diretor Administrativo*

**Fredmar Corrêa**  
*Diretor de Planejamento Ambiental*

**Nelson Mansour Nabhan**  
*Diretor de Engenharia*

**Nelson Vieira de Vasconcelos**  
*Diretor de Controle*

**Paulo Bezerril Júnior**  
*Diretor Financeiro*

**Samuel Murgel Branco**  
*Diretor de Pesquisa*

PESQUISA PRELIMINAR PARA A MEDIÇÃO  
DA EMISSÃO DE VEÍCULOS A ÁLCOOL

RELATÓRIO TÉCNICO FINAL

1. INTRODUÇÃO:

O presente relatório complementa o Relatório Técnico - Fase I, emitido em janeiro de 1984, e apresenta os resultados dos ensaios da Fase II, que visaram estudar a variação das emissões em função da degradação do veículo e/ou do catalisador. Ficam, deste modo, encerrados os trabalhos previstos no contrato nº 30015-71-401037 - CETESB e 010/84 - SEMA.

Os ensaios de veículos em dinamômetro de chassi e as análises de CO, HC, NO<sub>x</sub> e Aldeídos pelo método MBTH foram realizados nos laboratórios da CETESB, enquanto que as análises de aldeídos pelo método DNFH através de cromatografia e as análises de metais depositados no catalisador foram realizadas pelos Professores Antonio Horacio Miguel (Depto. de Química da PUC/RJ) e Jari N. Cardoso (Instituto de Química da UFRJ), financiadas pelo FIPEC, Banco do Brasil S.A.

2. METODOLOGIA:

A metodologia empregada está descrita no Relatório Técnico - Fase I de janeiro de 1984, devendo-se acrescentar que as amostras dos derivados de DNFH foram analisados por cromatografia líquida e gasosa e, além disso, as análises de metais depositados no catalisador foram feitas por microscopia eletrônica e microsonda de raios X.

Como um dos produtos finais principais dos trabalhos realizados neste contrato é exatamente a adaptação de metodologias e técnicas de cromatografia para a análise de aldeídos em gases de exaustão de veículos, fizemos um trabalho escrito separado sobre este assunto, onde os detalhes técnicos e conclusões específicas são apresentados, pelas três entidades que o desenvolveram.

Tal trabalho, intitulado "Estudo da Comparação entre os Métodos HPLC e CGCC com 2,4 - DNFHo e MBTH na Determinação de Aldeídos em Gases de Exaustão de Veículos a Álcool", foi apresentado pela PUC/RJ, UFRJ e CETESB no II SIMEA em Brasília, em julho/84, que faz parte integrante deste relatório (Anexo II).

Além dos trabalhos previstos inicialmente, tivemos oportunidade de verificar a resposta do detetor de ionização de chama (FID) para etanol. Ao utilizarmos etanol 98% PA vaporizado em ar-zero em concentrações conhecidas, verificamos que a resposta do FID é exatamente a metade da concentração de etanol em ppmC, ou seja, com a injeção de 100 ppm de etanol (ou 200 ppmC) a leitura no instrumento indica a medida de 50 ppm de etanol (ou 100 ppmC), quando o FID é calibrado com propano (procedimento normal).

Tendo em vista que a composição da emissão de "hidrocarbonetos" (HC) de motores a álcool é composta principalmente de etanol, a leitura do instrumento deverá ser corrigida por um fator de multiplicação, ainda desconhecido (próximo de 2).

Para isso sugerimos o desenvolvimento de uma pesquisa profunda e detalhada sobre o assunto, como propusemos no projeto "Caracterização de Poluentes de Veículos Leves", submetido e aprovado pela FINEP.

### 3. VEÍCULOS ENSAIADOS:

Os veículos ensaiados foram os mesmos utilizados na Fase I, a saber, um Opala 2,5 litros com 101.710 km e um GOL 1,6 litros com 43.946 km acumulados.

O combustível utilizado foi álcool etílico hidratado (existente no veículo) adquirido em postos normais de distribuição.

Inicialmente os veículos foram ensaiados com um catalisador instalado no cano de escapamento (em sequência dos ensaios da Fase I). Em seguida o catalisador do GOL foi retirado para análise de depósitos metálicos, cujos resultados estão no Anexo III, e o veículo foi reensaiado apenas nas Fases II e III do ciclo de condução (veículo com o motor quente). No dia seguinte o veículo foi ensaiado novamente no ciclo completo (3 fases), sendo os aldeídos medidos apenas pelo método MBTH.

#### 4. RESULTADOS:

Os resultados aqui apresentados foram obtidos através de ensaios em sequência àqueles da Fase I, sendo transferidos daquele relatório apenas os valores necessários às comparações.

TABELA I - OPALA 2,5 LITROS

KM	ENSAIO	CO	HC **	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	ALDEÍDOS (DNFH)		ALDEÍDOS MBTH
						FÓRMICO	ACÉTICO	
91.861	C/CAT 2	5,996	0,775	0,942	230,800	0,012	0,058	0,057
101.710	C/CAT 7	12,364	1,216	0,468	207,128	0,008	0,289	0,239

TABELA II - GOL 1,6 LITROS

KM	ENSAIO	CO	HC **	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	ALDEÍDOS (DNFH)		ALDEÍDOS MBTH
						FÓRMICO	ACÉTICO	
26.020	S/CAT 4 I, II, III	15,547	2,818	1,957	153,544	0,026	0,191	0,182
26.025	S/CAT 4a II e III	14,289	2,499	1,871	147,677	*	*	0,172
26.056	C/CAT 5	5,136	0,997	0,362	184,229	0,004	0,031	0,043
43.946	C/CAT 8	7,541	1,284	0,885	165,160	0,015	0,163	0,160
43.978	S/CAT 9 II e III	12,675	2,056	1,270	149,125	*	*	0,216
43.984	S/CAT 10	12,214	2,166	1,587	150,824	*	*	0,313

(\* ) Ensaios não medidos por cromatografia.

(\*\* ) Vide observação na Tabela III.

A Tabela III apresenta os percentuais de variação das emissões para os principais casos:

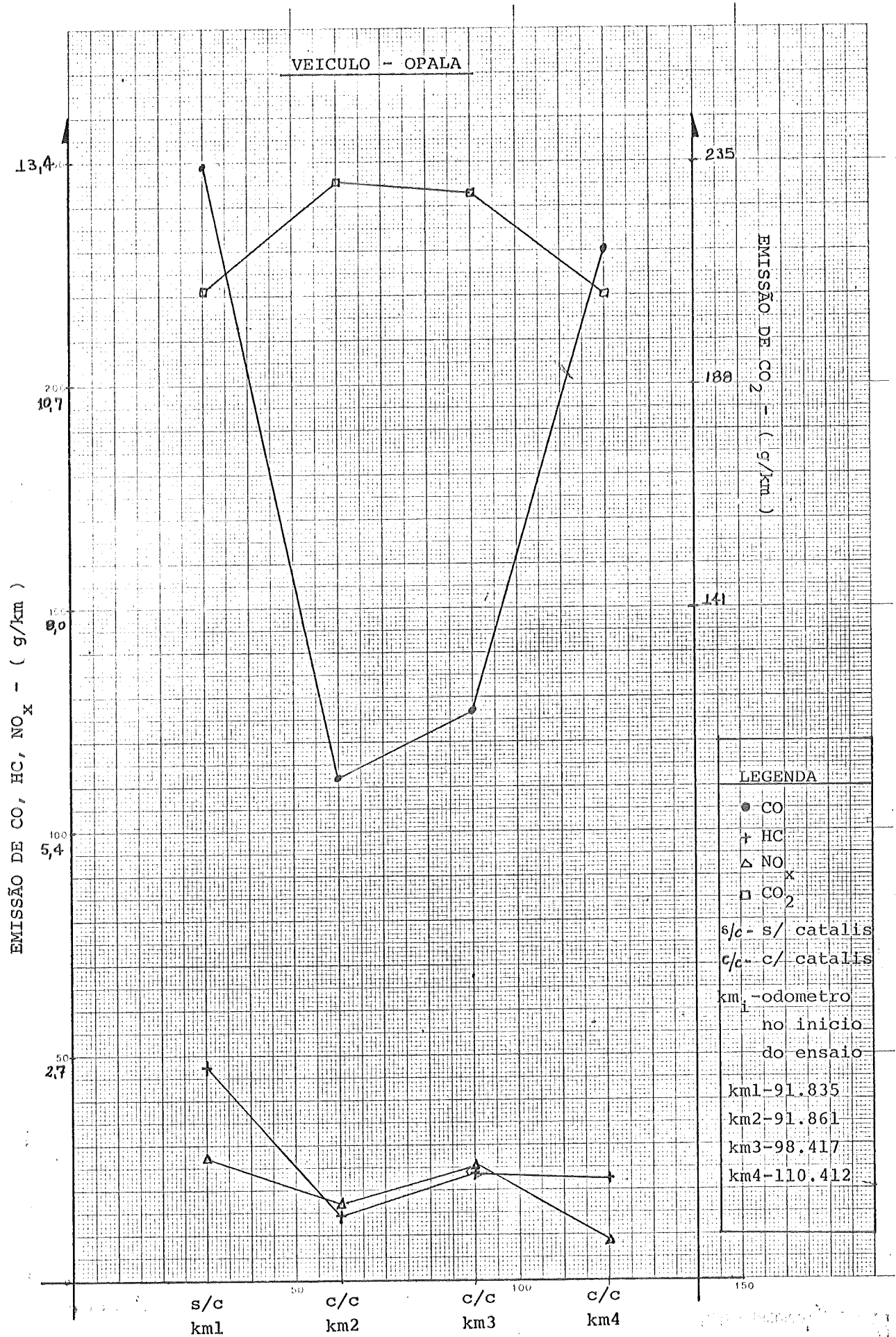
TABELA III - VARIAÇÃO DAS EMISSÕES (%)

VEÍCULO	CO	HC **	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	ALDEÍDOS			ENSAIOS
					FÓRMICO	ACÉTICO	MBTH	
Opala com catalisador	+106	+57	- 50	-10	- 33	+398	+319	C/CAT 2 e C/CAT 7
GOL sem catalisador	- 21	-23	- 19	- 2	*	*	+ 72	S/CAT 4 e S/CAT 10
GOL sem catalisador(a quente)	- 11	-18	- 32	1	*	*	+ 26	S/CAT4a e S/CAT 9
GOL com catalisador	+ 47	+29	+144	-10	+275	+425	+272	C/CAT 5 e C/CAT 8

(\* ) Ensaios não medidos por cromatografia

(\*\*) As medições de "hidrocarbonetos" foram feitas em um detetor de ionização de chama (FID), calibrado com propano e, portanto não devem ser tomadas em seus valores absolutos como mostrado no capítulo 2. Entretanto podem ser utilizadas comparativamente entre si com boa exatidão.

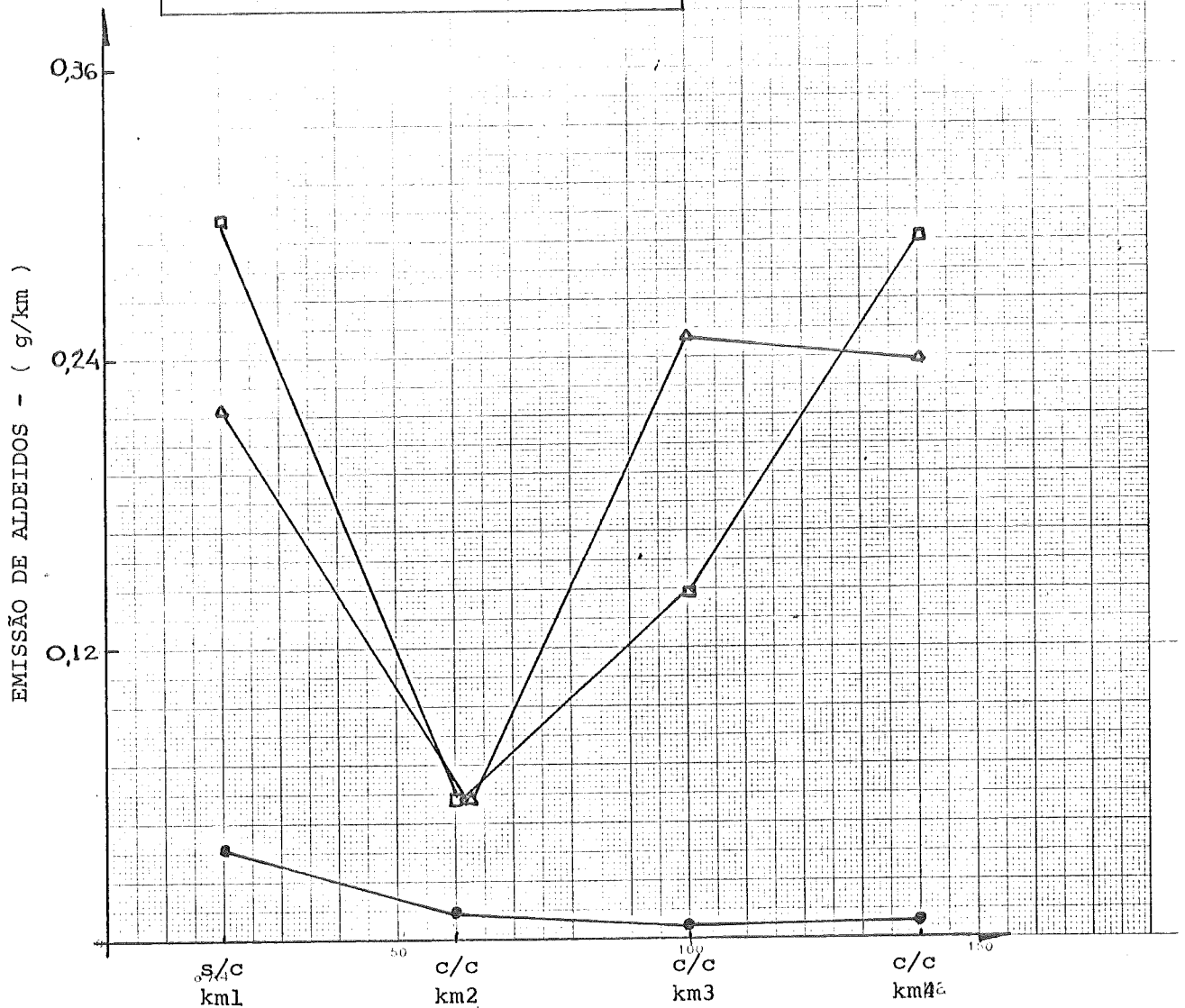
A seguir apresentamos os gráficos das emissões em função das quilometragens acumuladas do veículo e do catalisador para uma melhor visualização do comportamento dos mesmos durante o uso.

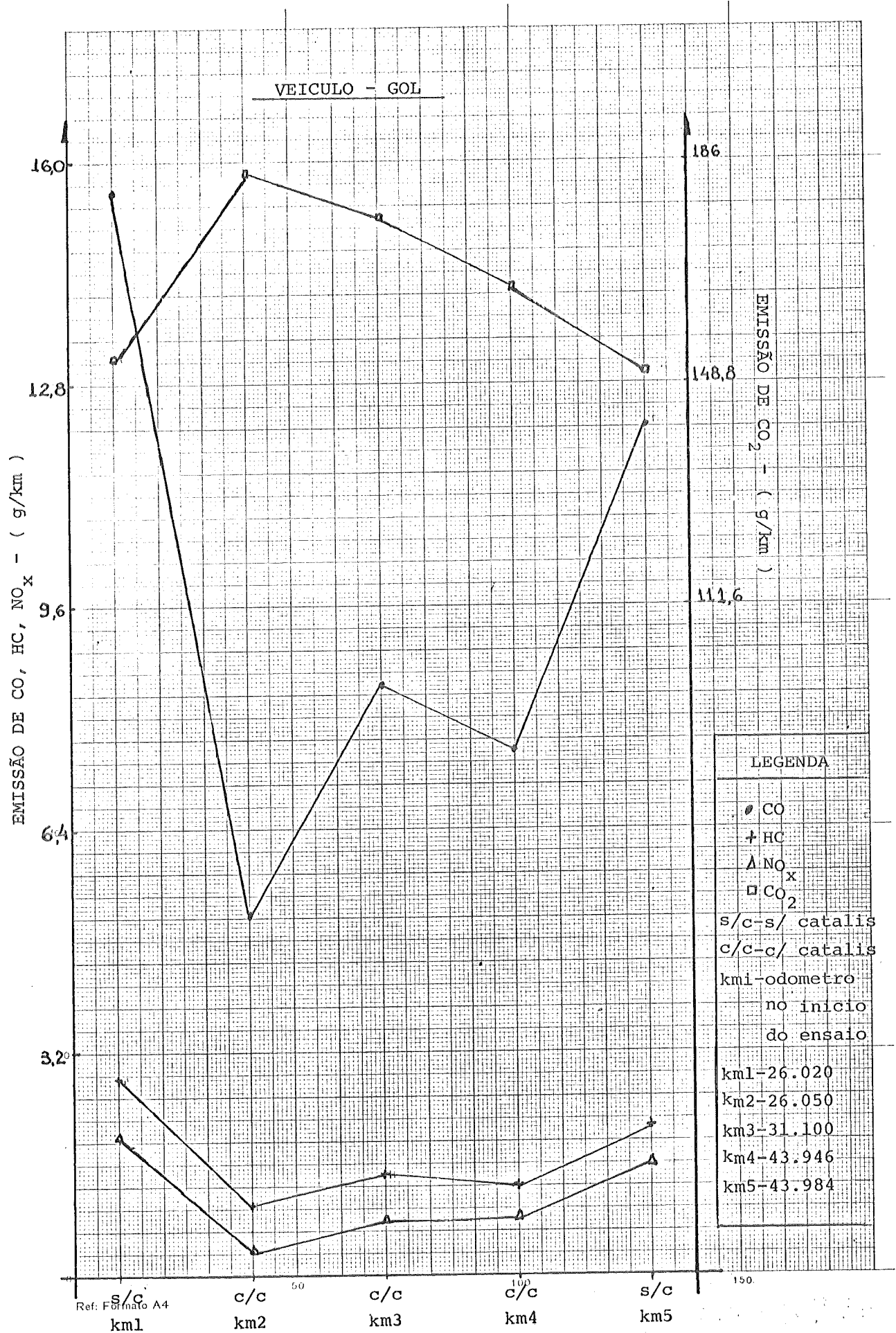


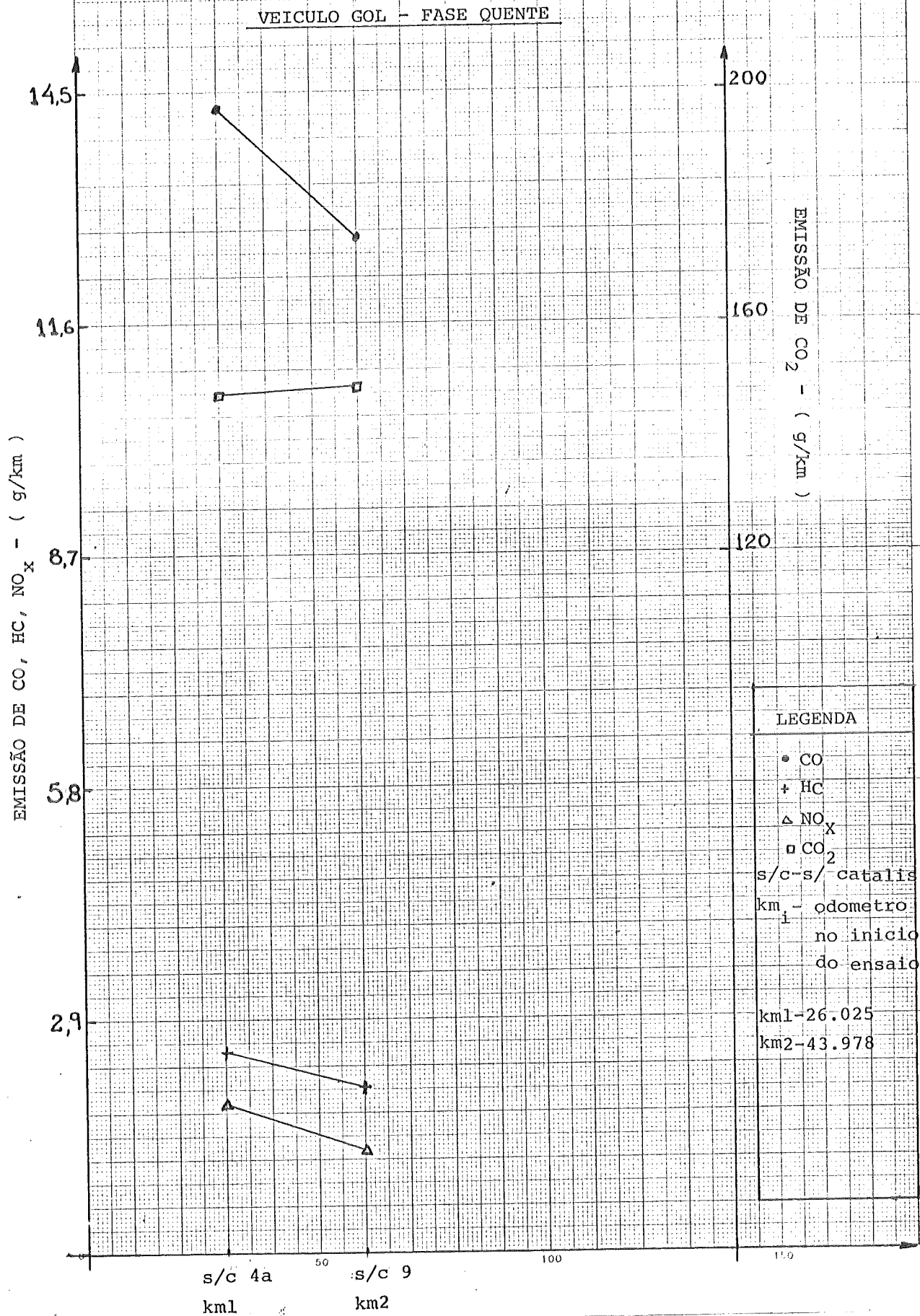
VEICULO - OPALA

LEGENDA

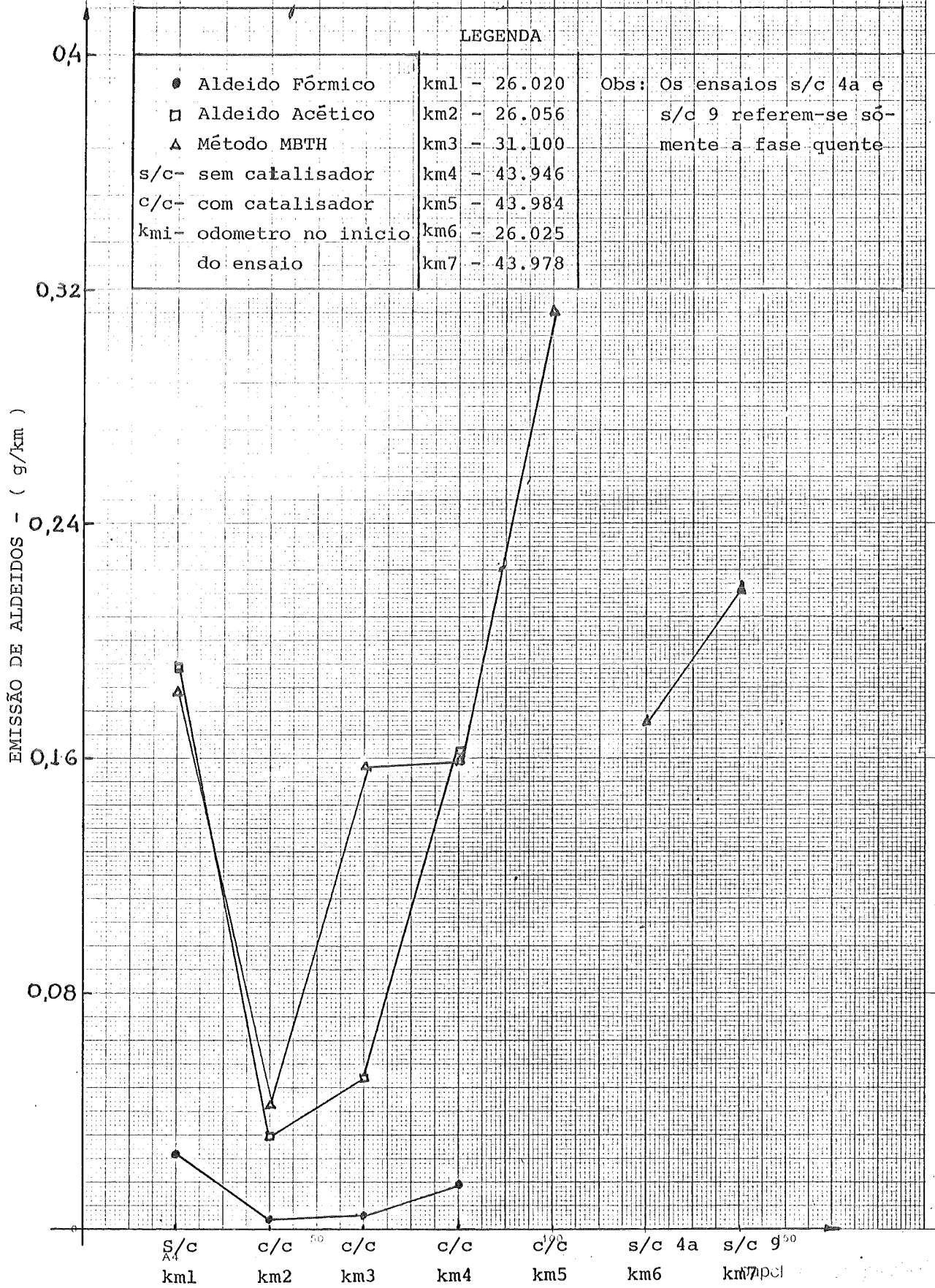
- Aldeido Formico
- Aldeido Acético
- △ Método MBTH
- s/c-sem catalisador
- c/c-com catalisador
- km1-odometro no inicio do ensaio
- km1- 91.835
- km2- 91.861
- km3- 98.417
- km4- 110.412







VEICULO - GOL



LEGENDA		
●	Aldeido Fôrmico	km1 - 26.020
□	Aldeido Acético	km2 - 26.056
△	Método MBTH	km3 - 31.100
s/c-	sem catalisador	km4 - 43.946
c/c-	com catalisador	km5 - 43.984
kmi-	odometro no inicio do ensaio	km6 - 26.025
		km7 - 43.978

Obs: Os ensaios s/c 4a e s/c 9 referem-se somente a fase quente

## 5. CONCLUSÕES FINAIS DO PROJETO:

Dos resultados obtidos neste projeto, embora de caráter preliminar por ter sido feito pequeníssimo número de ensaios, podemos extrair quatro conclusões importantíssimas para o desenvolvimento de tecnologia no Brasil e para justificar e dar a orientação às pesquisas mais aprofundadas sobre os temas aqui abordados.

Tais conclusões são as seguintes:

5.1. A utilização de catalisadores (no presente caso à base de platina e radônio) nos tubos de descarga de veículos a álcool reduz drasticamente as emissões de CO, HC, NO<sub>x</sub> e Aldeídos.

Recomendamos, por isso, a execução de pesquisas para o desenvolvimento e adequação de catalisadores ao uso em veículos a álcool.

5.2. A eficiência dos catalisadores ensaiados se reduziu drasticamente em pouco tempo de uso, o que mostra a necessidade de maior controle na qualidade do combustível e/ou revisão das especificações de materiais empregados nos motores e veículos. O que justifica esta conclusão é o fato de ter sido encontrado um depósito de chumbo sobre a superfície do catalisador, o que era totalmente inesperado e, por isso, difícil de ser explicado, pois o combustível não foi controlado quanto ao teor de chumbo nesta experiência.

Recomendamos a execução de novas experiências voltadas à comprovação deste fato, com o controle da composição do combustível e dos materiais do motor e do sistema de combustível. É importante também, que no desenvolvimento de catalisadores este fato seja considerado.

5.3. As técnicas de cromatografia líquida e gasosa produzem resultados praticamente idênticos e são bastante apropriadas às pesquisas para a quantificação de aldeídos individuais sob a forma de 2,4 - Di Nitro-Fenol Hidrazona em gases de escapamento de veículos a álcool, com a completa separação de todos os componentes e sensibilidades compatíveis com os níveis de aldeídos encontrados nas diversas condições de ensaio (veículos com e sem catalisador).


Para medições de rotina de aldeídos totais nos mesmos ensaios, o mé todo MBTH pode ser fácil e consistentemente compatibilizado com os métodos cromatográficos, multiplicando-se os valores encontrados por um fator apropriado (em torno de 1,2), sendo o resultado expres so em formaldeído como normalmente se faz.

Considerando-se que os resultados dos nossos ensaios mostraram uma predominância de acetaldeído (85%) em relação ao formaldeído (15%), recomendamos o desenvolvimento de uma pequena pesquisa no sentido de recalibrar o método MBTH para acetaldeído, provavelmente com a utilização de radiação com outro comprimento de onda na determina ção espectrofotométrica.

5.4. As medições de emissão de "hidrocarbonetos" em gases de escapamento de veículos a álcool devem ser corrigidas, em virtude da diferença de resposta dos equipamentos ao etanol em relação aos hidrocarb<sup>o</sup>netos utilizados em sua calibração. Várias sugestões podem ser feitas, como calibrar o equipamento com o próprio etanol ou estabelecer fa tores de correção. Entretanto é preciso aprofundarmos as investiga ções nesse sentido.

Em resumo, os resultados obtidos no presente projeto mostraram que as li nhas de pesquisa propostas para o desenvolvimento de metodologias de me dição de aldeídos estão corretas, devendo-se aprimorar os resultados das medições para o estabelecimento de Normas Brasileiras sobre o assunto e sugere que o mesmo deve ser feito com relação aos demais poluentes orgânicos (álcoois, ácidos e ésteres). Além disso, ficou evidente que o con trole das emissões de veículos a álcool é perfeitamente viável através da utilização de catalisadores, devendo-se dar especial atenção ao problema da contaminação por chumbo.

Elaborado por:

  
ENG<sup>o</sup> GABRIEL MURGEL BRANCO

Gerente de Pesquisas

de Ar e Ruído

CREA N<sup>o</sup> 34.328/D

R.G. N<sup>o</sup> 01.1360-3

ENG<sup>o</sup> ALFREDO SILVIO CASTELLI

CREA N<sup>o</sup> 53.489/D

R.G. N<sup>o</sup> 01.0663-9



A N E X O I

DIRETORIA DE PESQUISA  
GERÊNCIA DE PESQUISAS DE AR E RUÍDO /

JANEIRO DE 1.984

PESQUISA PRELIMINAR PARA  
MEDIÇÃO DA EMISSÃO DE VEÍCULOS A ÁLCOOL

FASE I

PESQUISA PRELIMINAR PARA  
MEDIÇÃO DA EMISSÃO DE VEÍCULOS A ÁLCOOL

RELATÓRIO TÉCNICO - FASE I

1. INTRODUÇÃO

Este estudo tem por finalidade medir a emissão de veículos a álcool e verificar a aplicabilidade de métodos químicos para medição de aldeídos nos gases de escapamento de veículos a álcool, com e sem catalisadores no tubo de descarga, quando ensaiados em ciclo de condução urbano simulado em dinamômetro de chassis.

Parte deste trabalho foi realizado juntamente com a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Departamento de Química (PUC-RJ) que forneceu os catalisadores e desenvolveu o método DNFH para medição de aldeídos por Cromatografia Líquida de Alta Pressão.

Para aldeídos totais foi usado o método MBTH desenvolvido pela CETESB.

2. METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Veículos da Gerência de Pesquisas de Ar e Ruído da CETESB, utilizando-se o Sistema de Amostragem a Volume Constante com Venturi Crítico (AVC-VC), obedecendo as condições da Norma Técnica NBR-6601 (Análise dos Gases de Escapamento de Veículos Rodoviários Automotores Leves - Método de Ensaio), excetuando-se as condições de temperatura ambiente que não foram controladas dentro da faixa exigida, tendo em vista as condições atuais do Laboratório de Veículos da CETESB.

Foram analisados os seguintes poluentes:

- . Monóxido de Carbono (CO) por infravermelho não dispersivo
- . Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) por infravermelho não dispersivo
- . Hidrocarbonetos (HC) por ionização de chama
- . Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>) por luminiscência química

. Aldeídos pelo método MBTH

. Aldeídos fórmico e acético pelo método DNFH

O CO, CO<sub>2</sub>, HC e NO<sub>x</sub> foram analisados por instrumentação automática existente no laboratório da CETESB enquanto que os aldeídos foram analisados de acordo com:

a) Método MBTH - baseia-se na reação dos aldeídos com 3-metil-2 benzotiazolina hidrazona hidrocloreto (MBTH) formando um complexo que oxidado com cloreto férrico, torna uma coloração azul. Medindo-se a intensidade dessa coloração por espectrofotometria de luz visível e comparando-se com soluções padrão determina-se a concentração total de aldeídos, expressa em formaldeído.

b) Método DNFH - este método permite identificar e quantificar os aldeídos mais significativos presentes no gás de escape. No caso dos veículos alimentados com álcool etílico hidratado, temos em maior concentração o formaldeído e o acetaldeído.

O método baseia-se na reação das carbonilas com 2,4 dinitrofenilhidrazina, formando diferentes derivados de hidrazonas, que são identificados e quantificados por cromatografia líquida de alta pressão.

As amostras do gás de escape foram coletadas em sacos de Tedlar e no caso da análise de aldeídos utilizou-se ainda um trem de amostragem contendo as soluções reagentes.

#### DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS

Foram ensaiados dois veículos a álcool alimentados com álcool etílico hidratado comercial. Os dois veículos são parte da frota da CETESB sendo um da linha OPALA ano 1980 e outro da linha GOL ano 1982.

Primeiramente foi medida a emissão dos veículos sem catalisador sendo que nesta ocasião ambos foram regulados de acordo com a especificação de fábrica estando o OPALA com 91.835 km rodados e o GOL com 26.020 km rodados.

Posteriormente foram instalados os catalisadores fornecidos pela PUC-RJ. A instalação foi feita no tubo de descarga dos gases de escape, entre o motor e o silenciador, não tendo sido empregado qualquer sistema

ou equipamento complementar ou regulagem que possa ter alterado as características originais dos veículos utilizados.

Após a instalação dos catalisadores, os veículos foram novamente verificados quanto à regulagem e ensaiados, estando o OPALA com 91.861 km rodados e o GOL com 26056 km rodados. Tal procedimento foi repetido estando o OPALA com 98.417 km rodados e o GOL com 31.100 km rodados.

### 3. RESULTADOS

Os resultados obtidos são apresentados a seguir nas Tabelas 01 e 02.

TABELA 01 - Resultados obtidos com o veículo OPALA em g/km

VEÍCULOS A ALCOOL

Veículo	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	Aldeídos (DNFH)		Aldeídos (MBTH)
					Fórmico	Acético	
S/CAT.1	13,353	2,548	1,488	208,919	0,037	0,298	0,220
C/CAT.2	5,996	0,775	0,942	230,800	0,012	0,058	0,057
C/CAT.3	6,821	1,285	1,351	228,425	0,006	0,248	0,143

TABELA 02 - Resultados obtidos com o veículo GOL em g/km

Veículo	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	Aldeídos (DNFH)		Aldeídos (MBTH)
					Fórmico	Acético	
S/CAT.4	15,547	2,818	1,957	153,544	0,026	0,191	0,182
C/CAT.5	5,136	0,997	0,362	184,229	0,004	0,031	0,043
C/CAT.6	8,433	1,460	0,822	176,734	0,005	0,128	0,157

S/CAT 1 - Veículo Opala sem catalisador e 91.835 km rodados

C/CAT 2 - Veículo Opala com catalisador instalado e 91.861 km rodados

C/CAT 3 - Veículo Opala com catalisador instalado e 98.417 km rodados

S/CAT 4 - Veículo GOL sem catalisador e 26.020 km rodados

C/CAT 5 - Veículo GOL com catalisador instalado e 26.056 km rodados

C/CAT 6 - Veículo GOL com catalisador instalado e 31.100 km rodados

#### 4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A variação dos resultados, expressa em porcentagem (%) é apresentada a seguir nas Tabelas 03 e 04.

TABELA 03 - Variação dos valores obtidos com o Veículo OPALA (%)

VEÍCULOS	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	ALDEÍDOS (DNFH)		ALDEÍDOS (MBTH) TOTAIS
					FÓRMICO	ACÉTICO	
S/CAT-1/C/CAT-2	- 55,1	- 69,6	- 36,7	10,5	-67,6	-80,5	- 74,1
S/CAT-1/C/CAT-3	- 48,9	- 49,6	- 9,2	9,3	-83,8	-16,8	- 35,0
C/CAT-2/C/CAT-3	13,8	65,8	43,4	-1,0	-50,0	76,6	60,1

TABELA 04 - Variação dos valores obtidos com o Veículo GOL (%)

VEÍCULOS	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	ALDEÍDOS (DNFH)		ALDEÍDOS (MBTH) TOTAIS
					FÓRMICO	ACÉTICO	
S/CAT-4/C/CAT-5	- 67,0	- 64,6	- 81,5	20,0	-84,6	-83,8	- 76,4
S/CAT-4/C/CAT-6	- 45,8	- 48,2	- 58,0	15,1	-80,4	-33,0	- 13,7
C/CAT-5/C/CAT-6	64,2	46,4	56,0	-4,2	25,0	75,8	72,6

OBS.: O sinal (-) significa uma redução relativa na emissão.

Pelos resultados obtidos verificamos que:

- a) A emissão de CO, HC, NO<sub>x</sub> e Aldeídos medida nos veículos sem catalisador é maior que com o catalisador instalado;
- b) A emissão de CO<sub>2</sub> medida nos veículos sem catalisador é menor que com o catalisador instalado devido a reação de oxidação do CO para CO<sub>2</sub> que ocorre no catalisador;
- c) A emissão de CO, HC, NO<sub>x</sub> e Aldeídos obtida com o catalisador instalado aumentou com o aumento da quilometragem rodada, sendo exceção o resultado do aldeído fórmico para o Opala com 98.417 km rodados. Não foi possível determinar a causa da variação para o aldeído fórmico;
- d) A emissão de aldeídos, medida por ambos os métodos usados, é maior para os veículos sem catalisador.

#### 5. CONCLUSÃO

Os resultados preliminares obtidos neste estudo indicam que os catalisadores fornecidos pela PUC/RJ, instalados sem qualquer consideração relativa a uma otimização de desempenho, atuaram favoravelmente na emissão de CO, HC, NO<sub>x</sub> e Aldeídos.

Entretanto, para se ter uma melhor indicação sobre as vantagens do uso de catalisadores para a redução da emissão de poluentes atmosféricos, se torna necessário fazer um maior número de ensaios.

Relatório originado por:

Alfredo Silvio Castelli  
Eng<sup>o</sup> de Operação  
CREA - 53.489/D

De acordo.



Gabriel Murgel Branco

Eng<sup>o</sup> Mecânico - CREA-34.328/D

Gerente de Pesquisas

de Ar e Ruído

ANEXO II

ESTUDO DA COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS HPLC E CGCC COM  
2,4-DNFHO E MBTH NA DETERMINAÇÃO DE ALDEÍDOS EM GASES  
DE EXAUSTÃO DE VEÍCULOS A ALCOOL

Antonio P. Miguel, Jailson B. de Andrade, Manuel C. Carneiro  
Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica/RJ

Jari N. Cardoso, Leonice B. Coelho  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Alfredo S. Castelli, Alfred Szwarc, e Gabriel M. Branco  
Gerência de Pesquisas de Ar e Ruído, CETESB, SP

RESUMO

A determinação cromatográfica de aldeídos sob forma de 2,4-DNFHO por HPLC e por CGCC foi comparada com a do método colorimétrico do reagente MBTH, largamente utilizado na determinação de aldeídos totais em emissões veiculares. Essas metodologias foram aplicadas a análise de gases de exaustão de veículos a álcool quando submetidos ao ciclo de condução urbano (CCU) operando em dinamômetro de chassis associado a um sistema de amostragem de gases a volume constante (CVS). A aplicação de HPLC e CGCC demonstrou ser viável a quantificação de aldeídos individuais com completa separação de componentes carbonílicos (inclusive de isômeros do acetaldeído) contidos nos gases de exaustão. Os resultados de HPLC e CGCC mostraram-se sistematicamente paralelos (diferença de 2,2 %), porém maiores que os de MBTH nas três fases do CCU. A sensibilidade dos dois métodos cromatográficos e do MBTH é compatível com os níveis de aldeídos encontrados sob várias condições de teste (veículos operando com e sem catalizador no cano de descarga). O uso do método MBTH como procedimento de rotina na determinação de "aldeídos totais" em gases de exaustão de veículos a álcool é perfeitamente viável, desde que os resultados sejam multiplicados por um fator de correção que, nas condições experimentais utilizadas, corresponde a 1,2. Essa correção leva em conta a composição média de formaldeído e acetaldeído durante condições típicas de operação de veículos a álcool.

1. INTRODUÇÃO

A determinação de compostos carbonílicos em gases de exaustão de veículos tem sido feita, tradicionalmente, através de métodos espectrofotométricos e cromatográficos. Dentre os métodos espectrofotométricos citados na literatura, o mais usado é o que utiliza o reagente 3-metil-2-benzo-tiazolona hidrazona (MBTH). Os procedimentos cromatográficos (em fase líquida ou gasosa) podem determinar os compostos carbonílicos sob forma de seus respectivos derivados, em geral 2,4-dinitrofenil hidrazona, 2,4-DNFHO, (2-5). Enquanto o

metodo espectrofotometrico nao permite especificacao dos compostos carbonilicos determinando-os como aldeidos totais, os metodos cromatograficos viabilizam a determinacao de componentes individuais, criterio essencial para a avaliacao dos riscos toxicologicos dos gases de emissao.

No presente trabalho a determinacao cromatografica de aldeidos sob forma de 2,4-DNFHo foi avaliada por cromatografia liquida de alta resolucao (HPLC) e por cromatografia em fase gasosa com coluna capilar (CGCC) e comparadas, quantitativamente, com a do metodo espectrofotometrico utilizando o reagente MBTH. As metodologias desenvolvidas foram aplicadas a analise de gases de exaustao de veiculos a alcool etilico hidratado quando submetidos as tres fases do ciclo de conducao urbano operando em dinamometro de chassi.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 REAGENCIAS E MATERIAIS

Todos os solventes organicos utilizados foram grau U.V. (Grupo Quimica), redistilados em presenca de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNFHI). O MBTH utilizado (Sigma Chemical Co.) foi utilizado sem purificacao posterior. A 2,4-DNFHI utilizada nas analises foi grau cromatografico (Riedel Haen, Alemanha) e os padroes de 2,4-DNFHo foram sintetizados e recristalizados como descrito em (6). As solucoes padrao utilizadas foram preparadas dissolvendo as respectivas 2,4-DNFHo em tolueno (CGCC) ou diclorometano (HPLC). Na determinacao usando MBTH a curva de calibracao foi feita utilizando-se aldeido formico, segundo procedimento descrito em (7). Para a recuperacao, em meio aquoso, das 2,4-DNFHo formadas nos borbulhadores ("impingers") durante a coleta foram utilizadas microcolunas Sep Pak C18 (Waters Associates) conforme descrito em (8).

### 2.2 INSTRUMENTACAO CROMATOGRAFICA E CONDICoes DE OPERACAO

As separacoes por cromatografia liquida foram feitas utilizando um cromatografo da Waters Associates (bomba Modelo 6000A), equipado com injetor tipo "loop" de 10 ul (Rheodine), detetor U.V./VIS com comprimento de onda variavel (Waters Associates, modelo 240), e integrador (Data Module, Waters Associates, modelo 730). A coluna utilizada foi Radial Pak C18, 10 um, 10 cm (Waters Associates). A fase movel foi metanol/agua (75:25) com fluxo de 1,3 ml/min. A escala de sensibilidade foi 0,1 AUFS (Unidades de Absorvancia em Fundo de Escala) e o comprimento de onda 365 nm. Para as analises iniciais por CGCC (veiculo GOL sem e com catalizador) foi utilizado um cromatografo Perkin Elmer (USA) modelo 900 com injecao splitless e detetor de ionizacao de chama acoplado a um integrador Hewlett Packard (HP) modelo 3373B. O detetor e o injetor foram mantidos a 270 oC. A coluna utilizada foi do tipo capilar de vidro, recoberta com SE-54 (25 m x 0,3 mm). A temperatura foi programada de 85 a 140 oC (12 oC/min), em seguida 140 a 250 oC (3,0 oC/min). Nas demais analises

usou-se um cromatografo HP modelo 5790 e um integrador HP 3390A. A coluna utilizada foi de sillica fundida (dimetil silicone, 12,5 m x 0,2 mm). O injetor foi mantido em 270 oC. A temperatura inicial foi 85 oC e a final 250 oC, programada a razao de 8 oC/min.

### 2.3 AMOSTRAGEM E COLEIA DOS GASES

Para o presente estudo foram utilizados dois veiculos alimentados com alcool etilico hidratado. Os dois veiculos fazem parte da frota da CETESB, sendo um da linha Opala ano-modelo 1980 e outro da linha GOL ano-modelo 1982. As amostragens foram realizadas no Laboratorio de Veiculos da CETESB, utilizando-se um dinamometro de rolos associado a um sistema de amostragem de gases a volume constante com venturi critico (AVC-VC). A metodologia de ensaio dos veiculos esta descrita em detalhe na Norma Tecnica NBR-6601 para medicao de emissao em ciclo urbano.

As amostras de gas de escapamento, bem como de ar ambiental utilizado para a diluicao dos gases foram coletadas em sacos de Tedlar e posteriormente utilizadas para a analise de aldeidos.

A razao de diluicao dos gases de escapamento variou para o Opala de 9,1 a 20 e para o Gol de 12,5 a 25.

### 2.4 DETERMINACAO DOS ALDEIDOS IDIAIS (METODO MBTH)

A amostragem foi feita atraves do borbulhamento de uma aliquota do gas num frasco borbulhador contendo 40 ml de solucao de MBTH de concentracao 0,5 g/l. A vazao de tomada da amostra foi controlada por um rotametro calibrado, sendo constante durante cada experiencia na faixa de 0,44-0,5 l/min. O tempo de amostragem foi de 4 minutos. A amostra foi entao transferida para um balao de 50 ml e o volume completado com solucao de MBTH. Apos deixar o frasco em repouso por 1 hora, pipetou-se uma aliquota de 10 ml que reagiu com 2 ml de uma mistura de acido sulfamico e cloreto ferrico. A determinacao foi feita espectrofotometricamente (Varian, modelo 635) em 625 nm apos 12 a 60 minutos da mistura dos reagentes. Procedimento identico foi feito para o ensaio em branco.

### 2.5 ESPECIACAO E DETERMINACAO DE CARBONILADOS

#### 2.5.1 METODO HPLC

A amostragem foi feita atraves de borbulhamento de uma aliquota do gas em dois frascos borbulhadores conectados em serie, contendo cada um 10 ml de ciclohexano e 15 ml de solucao aquosa (HCl 2 N) de 2,4-DNFH (2,5 g/l). A vazao do gas foi controlada como no sistema descrito para MBTH e o tempo de amostragem foi 20 minutos. Apos a amostragem, as fases foram separadas usando um funil de separacao; a fase

organica transferida para um balao de 10 ml, levada a volume com ciclohexano e injetada diretamente no cromatografo. A fase aquosa foi passada atraves de uma microcoluna Sep Pak C18; as 2,4-DNFHo retidas na microcoluna foram posteriormente eluidas com diclorometano diretamente para um balao volumetrico de 10 ml e entao injetadas no cromatografo.

### 2.5.2 METODO CGCC

As mesmas amostras analisadas por HPLC foram analisadas por CGCC, porem o ciclohexano e o diclorometano foram evaporados e as 2,4-DNFHo redissolvidas nos solventes descritos na secao 2.1. Utilizou-se aqui a tecnica de quantificacao atraves de padrao interno, sendo usadas para tal a 2,4-DNFHo da ciclohexanona (coluna SE-54) ou antraceno (coluna de silica fundida).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSAO

Cromatogramas tipicos das analises efetuadas por HPLC e CGCC aparecem nas Figura 1 e 2, respectivamente. Nota-se a separacao completa de todos os compostos carbonilicos, inclusive dos isomeros anti- e sin- da 2,4-DNFHo do acetaldeido. Vale ressaltar que a separacao desses isomeros por HPLC aumentou em resolucao a medida que a coluna envelheceu, provavelmente devido a exposicao de grupos OH da fase estacionaria a medida que a coluna era usada. As razoes MBTH/HPLC e CGCC/HPLC encontradas para os teores de aldeidos totais determinados para cada uma das 3 fases nos 3 ensaios sao apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Razoes entre as Concentracoes de Aldeidos Totais Determinadas por MBTH, CGCC e HPLC.

FASE:	I		II		III						
	CGCC/HPLC	MBTH/HPLC	CGCC/HPLC	MBTH/HPLC	CGCC/HPLC	MBTH/HPLC					
Gsc	0,93	1,22	1,13	1	0,78	1,35	1,05	1	0,94	1,78	0,73
Gcc	0,89	1,82	0,74	1	1,12	1,66	0,74	1	0,72	1,64	0,75
Occ	1,02	1,81	0,83	1	0,92	1,05	0,24 *	1	1,06	1,64	0,68
x	0,95	1,97	0,90	1	0,94	1,61	0,90	1	0,91	1,82	0,72
dp	0,07	1,33	0,20	1	0,17	1,49	0,22	1	0,17	1,20	0,04
%dp	7,01	134	22,7	1	18,2	148	24,4	1	18,9	1,25	5,01

\* valor omitido no calculo da media por ter havido problema na analise por HPLC (estatisticamente fora do grupo).

Gsc=Gol sem catalisador Gcc=Gol com catalisador

Occ=Opala com catalisador

x=media aritmetica

dp=desvio padrao relativo

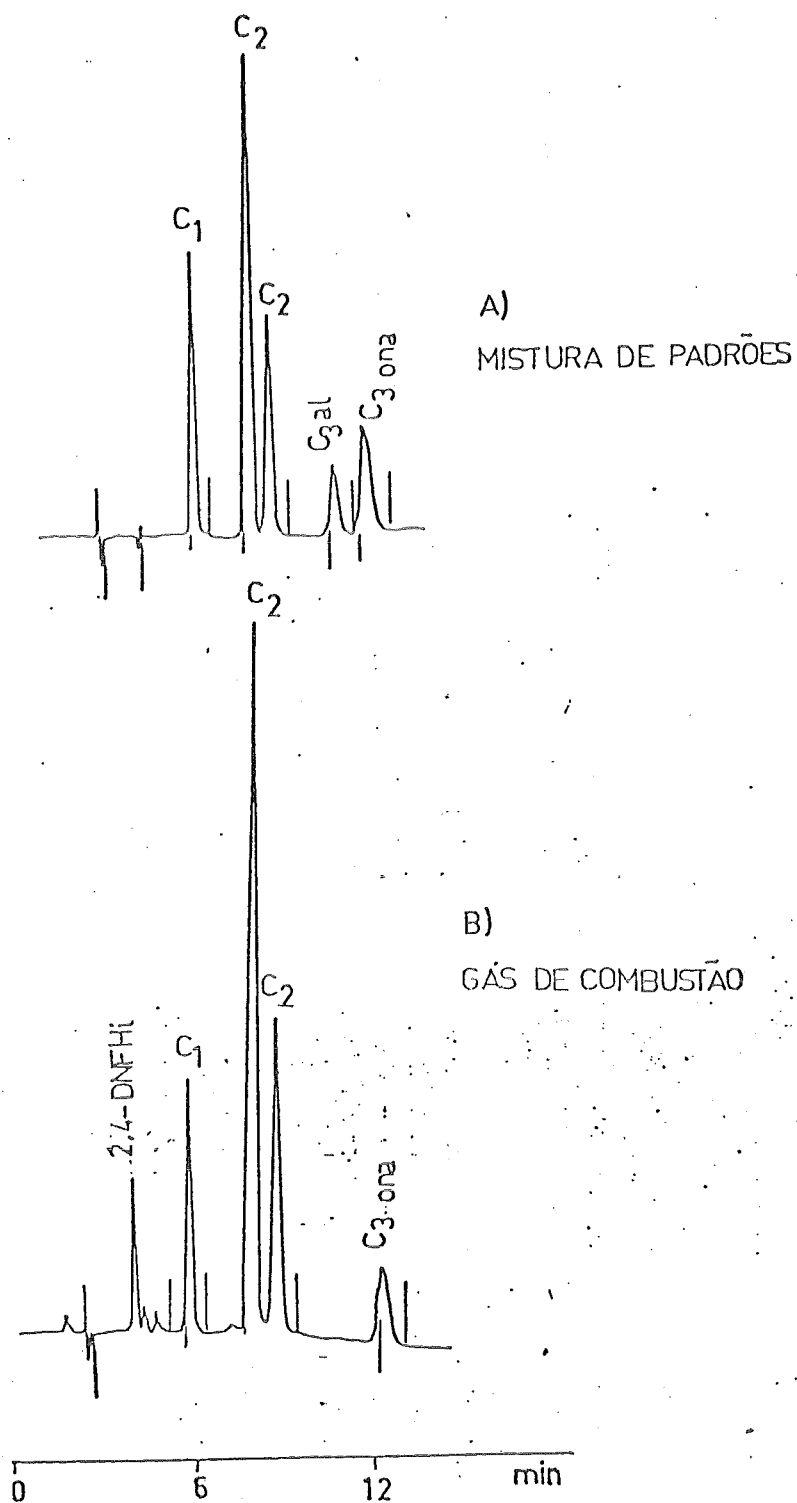
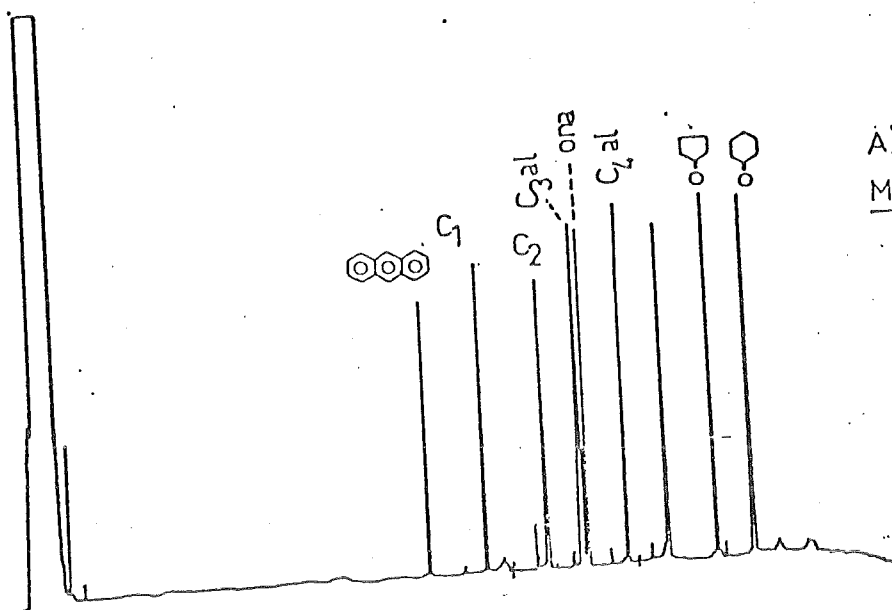
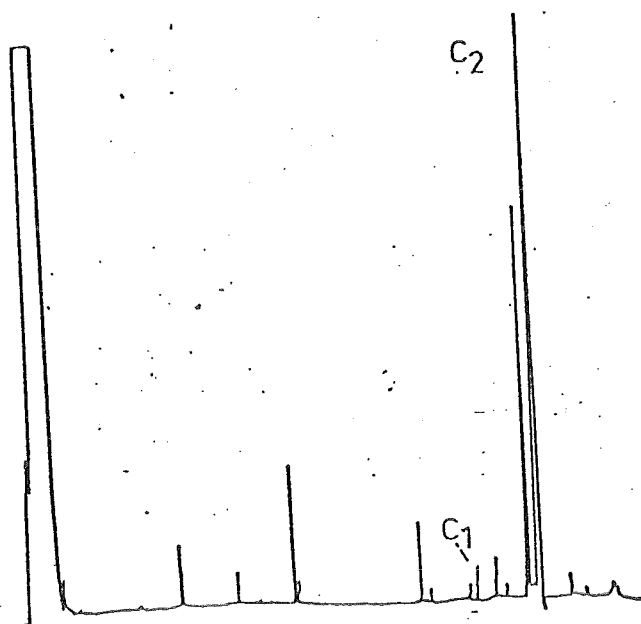


Figura 1. Cromatogramas típicos obtidos por HPLC para: a) mistura de padrões de 2,4-DNFHo de C<sub>1</sub> = formaldeído, C<sub>2</sub> = acetaldeído, sin e anti, C<sub>3al</sub> = propanal, C<sub>3ona</sub> = propanona, e b) 2,4-DNFHo de compostos carbonílicos contidos no gás de combustão de veículo movido a álcool hidratado. As condições de análise estão descritas na seção 2.2.



A)  
MISTURA DE PADRÕES



B)  
GÁS DE COMBUSTÃO

Figura 2. Cromatogramas típicos obtidos por CGCC para a) antra-  
ceno, uma mistura de 2,4-DNFHO de  $C_1$  = formaldeído,  
 $C_2$  = acetaldeído,  $C_{3al}$  = propanal,  $C_{3ona}$  = propanona,  
 $C_{4al}$  = butanal,  $\text{⦿}$  = ciclopentanona,  $\text{⦿}$  = ciclohexanona  
e b) 2,4-DNFHO de compostos carbonílicos contidos no  
gás de combustão de veículo movido a álcool hidratado.  
As condições de análise estão descritas na seção 2.2.

Na Tabela II são apresentadas as razões entre os teores de aldeídos totais encontrados pelos diferentes métodos analíticos empregados.

Tabela II. Resumo das Razões Entre os Teores de Aldeídos Totais nas 3 Fases do Ciclo de Condução Urbano.

	CCCG/HPLC	MBTH/HPLC
FASE I	0,95	0,90
FASE II	0,94	0,90
FASE III	0,91	0,72
media	0,93	0,84
dp	0,02	0,10
%dp	2,24	12,4

Observa-se que a relação CGCC/HPLC é bastante constante, diferindo apenas em 2,2% para as médias dos 3 ensaios e nas 3 fases de operação do CCU. A relação média MBTH/HPLC encontrada (0,84, Tabela II) não é surpreendente, uma vez que os cálculos reportados para o método MBTH foram em termos de formaldeído (método desenvolvido para veículos a gasolina); no comprimento de onda usado no espectrofotômetro a razão dos coeficientes de extinção molar (formaldeído/acetaldeído) é de cerca de 0,74. Levando-se em consideração que a concentração de acetaldeído nos gases de combustão de veículos a álcool não ultrapassa cerca de 95%, esses resultados eram esperados.

Fica assim evidente que existe excelente concordância entre as determinações de aldeídos, tanto pelo método HPLC quanto CGCC, e que os valores de aldeídos totais obtidos pelo método MBTH concordam com os valores encontrados pelos métodos cromatográficos após multiplicação por um fator de correção que, para os veículos e condições experimentais explicitadas, corresponde a 1,2.

#### 4. CONCLUSÕES

A aplicação da HPLC e CGCC demonstrou ser viável para a quantificação de aldeídos individuais sob forma de 2,4-DNFHo em gases de emissões de veículos a álcool, com completa separação de todos os componentes e sensibilidades compatíveis com os níveis de aldeídos encontrados sob várias condições de teste (veículos com e sem catalizador).

O monitoramento de rotina de aldeídos totais em emissões gasosas de veículos a álcool pelo método MBTH pode ser facilmente compatibilizado com os valores obtidos pelos métodos HPLC e CGCC multiplicando-se os valores encontrados por uma fator de correção apropriado.

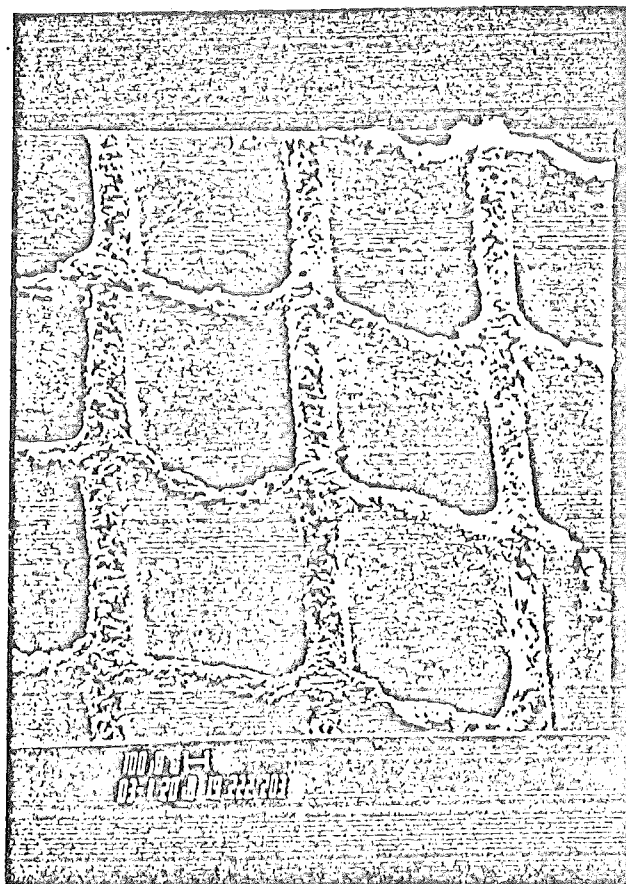
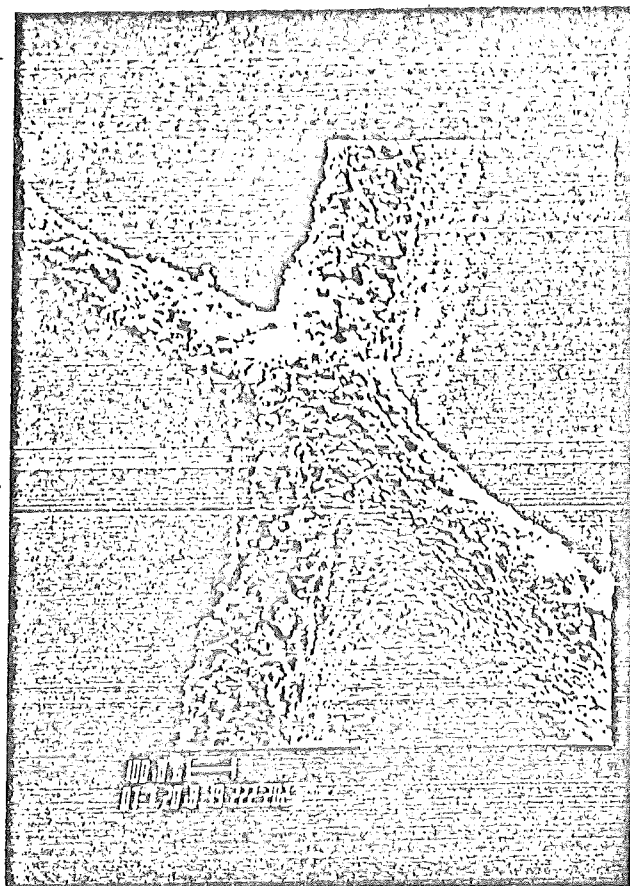
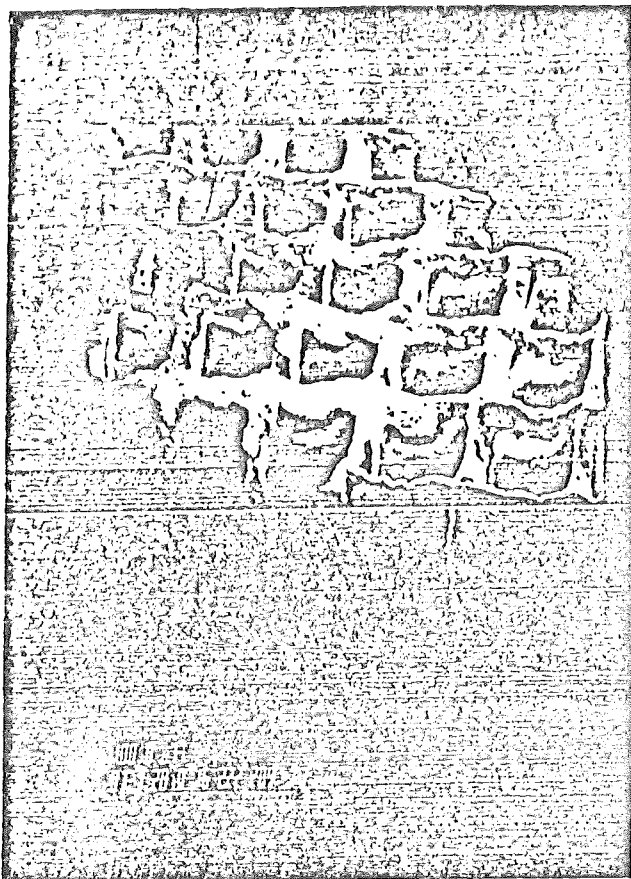
## 5. LITERATURA CITADA

1. Sawicki, E., Hauser, T. R., Stanley, T. W., e Elbert, W. "The 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone Test: Sensitive New Methods for the Detection, Rapid Estimation, and Determination of Aliphatic Aldehydes". Anal. Chem., 33, 93-96 (1961).
2. Sellin, S. "Separation and Quantitative Determination of Traces of Carbonyl Compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by High-Pressure Liquid Chromatography", J. Chromatogr., 136, 271-277 (1977).
3. Kuwata, K., Uebori, M., Yamasaki, Y., "The Determination of Aliphatic and Aromatic Aldehydes in Polluted Airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by High Performance Liquid Chromatography", J. Chromatogr. Sci., 17, 264-268 (1979).
4. Johson, L., Josefsson, B., Mastrop, P., Eklund, G. "Determination of Carbonyl Compounds in Automobile Exhausts and Atmospheric Samples", Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9, 7-26 (1981).
5. Fung, K., Grosjean, D. "Determination of Nanogram Amounts of Carbonyls as 2,4-Dinitrophenylhydrazones by High-Performance Liquid Chromatography", Anal. Chem., 53, 168-171 (1981).
6. Schriner, R. L., Fuson, R. C., e Curtin, D. Y., The Systematic Identification of Organic Compounds J. Wiley & Sons, N.Y., p. 254, (1964).
7. de Andrade, J. B., e Miguel, A. H. "The Use of Reverse Phase Microcolumns (SEP PAK) in the Recovery of 2,4-Dinitrophenylhydrazones from Aqueous Media", Anal. Chem. 1984, subretido.

## 6. AGRADECIMENTOS

O presente estudo foi financiado em parte pelo FIEPEC (Banco do Brasil S.A.), FINEP, CNPq, CETESB, e SEMA. J.B.A. e bolsista da CAPES e professor do Instituto de Quimica da UFBA e do Centec, Ba. Os autores agradecem a colaboracao de Mauro Korn, Paulo C. de Mello, Paulo de Tarso A. de Andre da PUC/RJ e a colaboracao dos seguintes membros do Laboratorio de Veiculos da Cetesb: Alcides Pascutti, Joaquim Marcolino, Claudio Domiciano de Souza, Joao Villas Boas Neto, e Warderley Costa. As analises pelo metodo MBTH foram feitas por Jesuino Romano da Divisao de Amostragem e Analise do Ar da Cetesb, a quem agradecemos.

ANEXO III



C

Figura 17: Análise do catalisador envelhecido por microscopia eletrônica de varredura <sup>1,2</sup>.

1. Idade do catalisador: 17908 Km
2. Análises realizadas no Centro de Pesquisas da Eletrobrás (CEPEL), RJ.

17/01/85
1,00
17/01/85