



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



Dissertação de Mestrado

Rafael Lúcio Nascimento Silva

**PROPOSIÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA O SISTEMA DE
ESCAPAMENTO AUTOMOTIVO COM BASE NAS ATUAIS CONCENTRAÇÕES
DOS GASES DE EMISSÕES EM MOTORES ABASTECIDOS COM ETANOL**

Belo Horizonte

2026

RAFAEL LÚCIO NASCIMENTO SILVA

**PROPOSIÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA O SISTEMA DE
ESCAPAMENTO AUTOMOTIVO COM BASE NAS ATUAIS CONCENTRAÇÕES
DOS GASES DE EMISSÕES EM MOTORES ABASTECIDOS COM ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula

Belo Horizonte

2026



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS - NS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 15 / 2026 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.023481/2026-40

Belo Horizonte-MG, 05 de maio de 2026.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*PROPOSIÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA O SISTEMA
DE ESCAPAMENTO AUTOMOTIVO COM BASE NAS ATUAIS
CONCENTRAÇÕES DOS GASES DE EMISSÕES EM MOTORES ABASTECIDOS
COM ETANOL*

Autor: Rafael Lúcio Nascimento Silva

Orientador: Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 06 de maio de 2026 esta Dissertação:

Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Paula (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Frederico Romagnoli Silveira Lima (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

(Assinado digitalmente em 06/05/2026 12:23)
FLAVIO RENATO DE GOES PADULA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEC (11.56.07)
Matrícula: 1353659

(Assinado digitalmente em 06/05/2026 12:29)
FREDERICO ROMAGNOLI SILVEIRA LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEM (11.56.09)
Matrícula: 1330441

(Assinado digitalmente em 07/05/2026 09:24)
MARCELLO ROSA DUMONT
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 2143739

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: 15, ano: 2026, tipo: ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO, data de
emissão: 05/05/2026 e o código de verificação: f28ba57ec2

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus.

À minha noiva Bianca, por sua compreensão, cumplicidade, carinho e, principalmente, seu amor.

À minha família, meu pai, Gilmar; minha mãe, Neila; minha irmã Dayana e minha madrinha Beatriz. Obrigado pelo afeto, incentivo e apoio incondicionais.

Agradeço de forma especial a meu professor orientador Dr. Flavio Padula por guiar-me nesta jornada com sucesso. À Profa. Dra. Mayra Nascimento e ao Prof. Dr. João Bosco que foram muito importantes nesta caminhada.

A todos os professores que passaram na minha vida acadêmica, sendo importantes na construção da minha carreira profissional.

Aos meus colegas de trabalho, representado aqui pelo o Júlio Pires, que tiveram influência no meu caminho profissional. Obrigado pelos conselhos e generoso coleguismo.

Por fim, a todos os meus amigos de classe do CEFET-MG Campus Nova Suíça que, de alguma forma, desejaram o sucesso desta minha jornada, Obrigado!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O aumento do uso de etanol em motores flex no Brasil, aliado ao endurecimento das normas de emissões (PROCONVE L8), tornou crítica a seleção de materiais para sistemas de escapamento, devido à exposição dos Gases Orgânicos não Metano (NMOG), especialmente aldeídos capazes de induzir corrosão em aços inoxidáveis. Este trabalho investigou como NMOG provenientes da combustão de etanol hidratado afetam materiais metálicos de escapamentos e identificou alternativas mais adequadas. Ensaio em dinamômetro, com análise por FTIR, permitiram quantificar formaldeído, acetaldeído, etanol e hidrocarbonetos totais. A partir desses dados, uma adaptação da NBR 6601 foi desenvolvida para calcular NMOG em testes de motor. As emissões variaram entre 28 mg/s a 45 mg/s, totalizando 2,52g a 4,05 g por ensaio de 90 s. O acetaldeído atingiu 300ppm a 400 ppm, enquanto o formaldeído predominou, entre 1500 ppm a 4500 ppm. Esses valores permitiram criar um Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), combinando concentrações de aldeídos, temperatura e propriedades dos materiais. As taxas de corrosão estimadas foram de 0,040 mm/ano a 0,11 mm/ano para AISI 409 e 0,018 mm/ano a 0,048 mm/ano para AISI 304, confirmando maior vulnerabilidade do aço ferrítico. Usando a metodologia de seleção de materiais de Ashby, o AISI 304 apresentou o melhor desempenho global para regiões críticas do escapamento, enquanto o AISI 409 mostrou limitações sob maior severidade química. O estudo fornece, assim, subsídios técnicos para a seleção racional de materiais em sistemas de escapamento automotivo, alinhando desempenho, durabilidade e requisitos ambientais.

Palavras-chave: etanol; NMOG; aldeídos; corrosão; aço inoxidável; escapamento automotivo; seleção de materiais; método de Ashby.

ABSTRACT

The growing use of ethanol in Brazilian flex-fuel Otto engines, together with stricter emission standards such as PROCONVE L8, has made material selection for automotive exhaust systems increasingly critical due to exposure to NMOG, especially aldehydes capable of inducing corrosion in stainless steels. This study investigated the influence of NMOG emissions from hydrated ethanol combustion on metallic materials used in exhaust systems and identified alternative materials with better performance under these conditions. Engine dynamometer tests analyzed by FTIR enabled the quantification of formaldehyde, acetaldehyde, ethanol, and total hydrocarbons. Based on these data, an adapted formulation of NBR 6601 was developed to calculate NMOG in engine tests. NMOG emissions ranged from 28 mg/s to 45 mg/s, totaling 2.52 g to 4.05 g over 90-second tests. Acetaldehyde concentrations reached 300 ppm to 400 ppm, while formaldehyde predominated at 1500 ppm to 4500 ppm. These values supported the creation of a Corrosive Severity Risk Index (IRSC), combining aldehyde concentrations, temperature, and material properties. Estimated corrosion rates were 0.040 mm/year to 0.11 mm/year for AISI 409 and 0.018 mm/year to 0.048 mm/year for AISI 304, confirming higher susceptibility of the ferritic steel. Using Ashby's material selection methodology, AISI 304 showed the best overall performance for critical exhaust regions, while AISI 409 presented limitations under severe chemical exposure. This study provides technical support for the rational selection of materials for automotive exhaust systems, aligning performance, durability, and environmental requirements.

Keywords: ethanol; NMOG; aldehydes; corrosion; stainless steel; automotive exhaust system; material selection; Ashby method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil de velocidade do ciclo de condução FTP-75	24
Figura 2 – Traçado de velocidade por tempo para um ciclo de teste de veículo leve	33
Figura 3 – Aparato experimental para teste em dinamômetro de chassi	34
Figura 4 – Aparato experimental para teste em dinamômetro de motor	34
Figura 5 – Ciclo de teste para motor operando em estado (a) transitório e (b) estacionário	35
Figura 6 – Diagrama esquemático da (a) cromatografia em coluna e do (b) sinal do detector	38
Figura 7 – Desenho esquemático do (a) cromatógrafo gasoso e de um (b) cromatograma típico.....	39
Figura 8 – Desenho esquemático do detector por ionização de chama.....	40
Figura 9 – Desenho esquemático de um sistema HPLC básico.....	42
Figura 10 – Desenho esquemático de um detector UV-VIS.....	43
Figura 11 – Alteração da onda eletromagnética quando em meios diferentes.....	44
Figura 12 – Ilustração do (a) processo de absorção e do (b) espectro resultante.....	45
Figura 13 – Desenho esquemático de um analisador NDIR	46
Figura 14 – Ilustração do (a) processo de quimiluminescência e do (b) espectro resultante.....	48
Figura 15 – Desenho esquemático de um analisador CLD	48
Figura 16 – Desenho esquemático de um equipamento FTIR	50
Figura 17 – Representação gráfica do (a) interferograma e do (b) espectro de feixe único.....	51
Figura 18 – Sistema de exaustão veicular	53
Figura 19 – Distribuição qualitativa das temperaturas ao longo do sistema de escapamento automotivo	54
Figura 20 – Comparação conceitual entre a estabilidade da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos aplicados a sistemas de escapamento automotivo.....	58
Figura 21 – Etapas simplificadas da metodologia de Ashby aplicadas à seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo.....	65
Figura 22 – Fluxograma do Estudo	70

Figura 23 – Motores GSE N3 produzidos em montadora localizada no estado de Minas Gerais	71
Figura 24 – Especificações Técnicas	73
Figura 25 – Equipamento AVL SESAM i60 FT SII	74
Figura 26 – Aplicação simplificada da metodologia de Ashby na seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo	86
Figura 27 – Resultados SESAM FTIR	87
Figura 28 – Valores de emissão de NMOG e temperatura da sala durante os testes	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Técnicas de medição de emissões segundo as normas técnicas brasileiras.....	37
Quadro 2 – Critérios de seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo.....	67
Quadro 3 – Propriedades Etanol Hidratado.....	72
Quadro 4 – Lista de Gases.....	75
Quadro 5 – Fórmulas para cálculo do NMOG adaptadas da norma NBR 6601 considerando tempo.....	80
Quadro 6 – Variáveis empregadas na construção do índice de severidade corrosiva	81
Quadro 7 – Critérios adotados na aplicação da metodologia de Ashby.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limite de Emissões fase PROCONVE L8	23
Tabela 2 – Valores de MIR por tipo de combustível, em grama de O ₃ / grama do composto orgânico	26
Tabela 3 – Valores de MIR por tipo de composto, em g O ₃ / g do composto orgânico	26
Tabela 4 – Características físico-químicas dos compostos carbonílicos e seus derivados.....	32
Tabela 5 – Características Aço Inoxidável	73
Tabela 6 – Concentração total de aldeídos e índice de severidade corrosiva	90
Tabela 7 – Taxas de corrosão estimadas para os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304	94
Tabela 8 – Comparação entre os materiais avaliados pela metodologia de Ashby ..	98

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
C	Carbono
%	Por cento
CLD	<i>Chemical luminescence detection</i> (detecção por luminescência química)
CO	Monóxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONTRAN	Conselho Nacional de Trânsito
CO ₂	Dióxido de Carbono
CVS	<i>Constant volume sampling</i> (amostragem de volume constante)
EAR	Etanol anidro de referência
ENQ	Etanol Não Queimado
EHR	Etanol hidratado de referência
ETOH	Emissão ponderada de etanol, medida por cromatografia gasosa [g/km]
FID	<i>Flame ionization detector</i> (detecção por ionização de chama)
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i> (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
GSE	<i>Global Small Engine</i> (Motor Pequeno Global)
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IV	Infravermelho
LEV	<i>Low Emissions Vehicle</i> (Veículo de Baixas Emissões)
MCI	<i>Motor a combustão interna</i>

NDIR	<i>Non-dispersive infrared (infravermelho não dispersivo)</i>
NMHC	<i>Non-methane hydrocarbons (hidrocarbonetos não metano)</i>
NMOG	<i>Non-methane organic gases (gases orgânicos não metano)</i>
NO	<i>Monóxido de nitrogênio</i>
NO ₂	<i>Dióxido de nitrogênio</i>
NO _x	<i>Óxidos de nitrogênio</i>
PL7	<i>Fase 7 do PROCONVE para veículos leves</i>
PL8	<i>Fase 8 do PROCONVE para veículos leves</i>
PROCONVE	<i>Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores</i>
RDE	<i>Real Driving Emissions (emissões em condução real)</i>
RF	<i>Radiofrequência</i>
SESAM	<i>System for Emission Sampling and Measurement (Sistema de Amostragem e Medição de Emissões)</i>
THC	<i>Total hydrocarbons (hidrocarbonetos totais)</i>
UV	<i>Ultravioleta</i>
UV-VIS	<i>Ultravioleta visível</i>
VIS	<i>Visível</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
2.3 Relevância da Pesquisa.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Regulamentação ambiental e controle de emissões veiculares	21
3.2 Gases orgânicos não metano (NMOG).....	25
3.3 Métodos de medição de emissões em motores	32
3.4 Caracterização de emissões veiculares.....	36
3.4.1 <i>Cromatografia</i>	37
3.4.1.1 <i>Cromatografia Gasosa</i>	39
3.4.1.2 <i>Cromatografia Liquida</i>	41
3.4.2 <i>Espectrometria</i>	43
3.4.2.1 <i>Espectrometria de Absorção</i>	45
3.4.2.2 <i>Espectrometria de Luminescência</i>	47
3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.6 Sistema de Escapamento Automotivo	52
3.7 Corrosão em materias metálicos exposto a gases de exaustão	56
3.8 Modelos Numericos para estimativa da taxa de corrosão	59
3.9 Seleção de Materiais aplicadas a sistemas automotivos	63
4 MATERIAIS E METODOS	68
4.1 Descrição Geral do Trabalho Desenvolvido	68
4.2 Material.....	70
4.3 Equipamentos	73
4.4 Procedimento experimental para caracterização das emissões	76
4.5 Cálculo adptado do NMOG	77
4.6 Índice de severidade corrosiva.....	80
4.7 Metodologia de Ashby	83

5 RESULTADOS.....	87
5.1 Caracterização das Emissões do Motor N3 e Calculo do NMOG.....	87
5.2 Construção do índice de severidade corrosiva.....	89
5.3 Seleção de Materiais.....	96
5.4 Discussão de resultados.....	99
6 CONCLUSÃO	103
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com os impactos ambientais e a busca por soluções energéticas mais sustentáveis têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas à redução das emissões veiculares e à melhoria do desempenho dos sistemas automotivos. No setor de transporte, esse movimento tem sido acompanhado pelo fortalecimento de legislações ambientais cada vez mais restritivas, exigindo das montadoras e da cadeia produtiva maior eficiência na combustão, no pós-tratamento dos gases e na durabilidade dos componentes expostos ao ambiente de exaustão (ABNT, 2021b; CONAMA, 2018). Nesse contexto, os sistemas de escapamento automotivo assumem papel estratégico, uma vez que operam sob elevadas temperaturas, que podem atingir aproximadamente 700 °C, e em contato direto com espécies químicas potencialmente agressivas formadas durante a combustão (DAVIS, 2000). Essas condições favorecem processos de degradação e corrosão dos materiais metálicos empregados no sistema de exaustão..

No caso brasileiro, a ampla utilização do etanol em motores do ciclo Otto flex torna esse cenário ainda mais relevante. A consolidação desse combustível na matriz de mobilidade nacional, associada à expressiva participação dos veículos flex no mercado interno, reforça a necessidade de compreender de forma mais aprofundada a composição química dos gases emitidos e seus possíveis efeitos sobre os materiais empregados nos sistemas de exaustão (ANFAVEA, 2022). Entre os compostos emitidos, os gases orgânicos não metano (NMOG) assumem particular importância por englobarem hidrocarbonetos, etanol não queimado e compostos oxigenados, especialmente aldeídos, cuja presença pode contribuir para mecanismos de corrosão, oxidação e degradação superficial de componentes metálicos (ABNT, 2021b; Giechaskiel; Clairotte, 2021).

Paralelamente ao aumento da exigência ambiental, a indústria automotiva também passou a demandar materiais com melhor relação entre custo, durabilidade, resistência à corrosão e desempenho em altas temperaturas. Nesse cenário, os aços inoxidáveis têm sido amplamente utilizados em sistemas de escapamento automotivo devido à sua capacidade de suportar atmosferas agressivas e condições térmicas severas, mantendo propriedades adequadas para o uso estrutural e funcional desses componentes (Sedriks, 1996; Callister; Rethwisch, 2018;

Outokumpu, 2023).Entretanto, o desempenho desses materiais depende diretamente da interação entre composição química, microestrutura, temperatura de operação e natureza do meio ao qual são expostos. Assim, a presença contínua de NMOG nos gases de escapamento pode comprometer a integridade estrutural dos aços inoxidáveis atualmente utilizados, especialmente quando o sistema opera sob condições de maior severidade química e térmica (Sedriks, 1996; Davis, 2022; Fontana, 1986).

A relevância desse problema se intensifica à medida que os limites de emissões estabelecidos pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) se tornam mais rigorosos, particularmente nas fases mais recentes voltadas à limitação de NMOG e outros poluentes correlatos (CONAMA, 2018). Nessa perspectiva, torna-se insuficiente apenas quantificar os poluentes emitidos; é igualmente necessário compreender como esses compostos podem influenciar a vida útil dos materiais empregados no escapamento. Dessa forma, a caracterização das emissões e a avaliação de seus efeitos sobre os materiais tornam-se fundamentais para o desenvolvimento de soluções tecnicamente mais robustas e economicamente viáveis, sem comprometer a resistência à corrosão, à oxidação e a integridade funcional dos componentes.

Do ponto de vista da engenharia de materiais, sabe-se que o comportamento em serviço de um material depende da relação entre suas propriedades físicas, químicas e mecânicas e as condições ambientais às quais ele é submetido (Callister; Rethwisch, 2018). Em aplicações automotivas, particularmente em sistemas de escapamento, essa relação torna-se crítica em função da ação combinada entre temperatura elevada, ciclos térmicos e exposição a compostos quimicamente ativos presentes nos gases de exaustão. Em ambientes dessa natureza, os fenômenos de corrosão não devem ser analisados isoladamente, mas sim em associação com fatores como estabilidade térmica, formação e ruptura de filmes passivos e susceptibilidade microestrutural dos materiais metálicos (Davis, 2022; Revie; Uhlig, 2023).

Nos últimos anos, o avanço das técnicas de medição e tratamento de dados permitiu investigar com maior precisão a composição das emissões veiculares e seus efeitos potenciais sobre materiais metálicos. Entre essas técnicas, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) destacou-se pela capacidade de identificar e quantificar simultaneamente diferentes espécies

gasosas presentes no escapamento, incluindo formaldeído, acetaldeído, etanol e hidrocarbonetos totais, oferecendo suporte experimental importante para estudos de emissões e corrosão (Giechaskiel; Clairotte, 2021). Em paralelo, métodos analíticos e modelos numéricos passaram a desempenhar papel relevante na estimativa do comportamento corrosivo de ligas metálicas em condições simuladas ou calculadas, reduzindo a necessidade de campanhas extensivas de ensaios laboratoriais e ampliando a aplicabilidade dos resultados em estudos exploratórios.

O presente trabalho avaliou a influência das emissões de gases orgânicos não metano provenientes da combustão de etanol hidratado em motores flex sobre materiais utilizados em sistemas de escapamento automotivo. A partir de ensaios em dinamômetro de motores e da aquisição de dados por FTIR, foi proposta uma adaptação da formulação normativa da NBR 6601 para o cálculo de NMOG em condições de ensaio de motor. Com base nas concentrações obtidas, foram aplicados cálculos numéricos para estimar os impactos corrosivos dos gases aldeídicos sobre os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304. Por fim, os resultados foram integrados a uma metodologia de seleção de materiais, fundamentada nos critérios de resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, densidade e custo, com o objetivo de propor alternativas mais adequadas para aplicação em sistemas de escapamento automotivo.

Dessa forma, o estudo buscou contribuir para o avanço do conhecimento acerca dos processos de degradação induzidos por emissões de NMOG, propondo uma abordagem integrada que relaciona a composição química dos gases de exaustão, a severidade corrosiva do ambiente e a seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo. Diferentemente das abordagens tradicionais, que geralmente analisam emissões atmosféricas e desempenho dos materiais de forma independente, este trabalho estabelece uma conexão entre esses fenômenos por meio da utilização de índices de severidade corrosiva e de desempenho de materiais. Essa metodologia permite avaliar, de forma comparativa, os impactos das atuais concentrações de aldeídos provenientes da combustão do etanol sobre a durabilidade dos componentes, fornecendo subsídios técnicos para uma seleção mais racional de materiais e contribuindo para o desenvolvimento de sistemas de exaustão mais duráveis e alinhados às exigências ambientais atuais.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Propor materiais alternativos para aplicação em sistemas de escapamento automotivo, a partir da caracterização das emissões de gases orgânicos não metano (NMOG) provenientes da combustão de etanol hidratado em motores flex e da avaliação teórica de seus efeitos corrosivos sobre os aços inoxidáveis atualmente empregados, com vistas à seleção de materiais com melhor desempenho quanto à resistência à corrosão, estabilidade em altas temperaturas, durabilidade e viabilidade econômica.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar as emissões gasosas provenientes da combustão de etanol hidratado em motores flex, com ênfase na identificação e quantificação dos gases orgânicos não metano (NMOG), em especial os compostos aldeídicos, por meio de ensaios em dinamômetro de motores e aquisição de dados por analisadores de emissões;
- b) Adaptar uma formulação normativa, com base na NBR 6601, para o cálculo do NMOG em condições de ensaio em dinamômetro de motores, de modo a permitir sua mensuração e o tratamento dos dados de forma reprodutível e compatível com a metodologia proposta;
- c) Avaliar, por meio de cálculos teóricos, os impactos dos gases NMOG sobre os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 atualmente utilizados em sistemas de escapamento automotivo, considerando as concentrações obtidas experimentalmente e sua relação com a taxa de corrosão estimada;
- d) Aplicar metodologias de seleção de materiais, com base em critérios de resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, densidade e durabilidade, com o propósito de avaliar os materiais utilizados no escapamento automotivo.

2.3 Relevância da Pesquisa

O desenvolvimento de sistemas automotivos mais eficientes, duráveis e ambientalmente sustentáveis tem exigido avanços simultâneos no controle das emissões e na seleção dos materiais empregados nos componentes expostos aos gases de exaustão. No contexto brasileiro, esse desafio assume particular importância em função da ampla utilização do etanol em motores flex e do progressivo endurecimento das exigências ambientais estabelecidas por programas regulatórios como o PROCONVE. Nesse cenário, os sistemas de escapamento automotivo passam a ter papel estratégico, uma vez que, além de participarem diretamente do escoamento dos gases emitidos, permanecem continuamente submetidos a elevadas temperaturas e à ação de compostos quimicamente agressivos.

Dentre esses compostos, os gases orgânicos não metano (NMOG) merecem destaque por englobarem hidrocarbonetos, etanol não queimado e espécies oxigenadas, especialmente aldeídos, cuja presença pode contribuir para processos de corrosão, oxidação e degradação superficial dos materiais metálicos utilizados em sistemas de exaustão. Embora os aços inoxidáveis sejam amplamente empregados nessa aplicação devido à sua resistência à corrosão e ao seu desempenho térmico, a exposição prolongada a esse ambiente pode comprometer sua integridade estrutural, reduzir sua vida útil e aumentar os custos associados à manutenção e substituição de componentes.

A relevância desta pesquisa reside, portanto, na integração entre a caracterização experimental das emissões, o tratamento numérico dos dados, a estimativa teórica da taxa de corrosão e a aplicação de metodologias de seleção de materiais. Ao estabelecer uma relação direta entre as emissões reais de motores flex abastecidos com etanol e o desempenho de materiais metálicos em sistemas de escapamento automotivo, o estudo contribui para ampliar a compreensão dos mecanismos de degradação induzidos por NMOG. Além disso, fornece subsídios técnicos para a escolha racional de ligas metálicas mais adequadas, conciliando resistência à corrosão, desempenho em altas temperaturas, durabilidade e viabilidade econômica.

Sob essa perspectiva, o trabalho apresenta relevância científica e tecnológica ao oferecer uma abordagem aplicada à realidade automotiva nacional, contribuindo

para o desenvolvimento de soluções voltadas à otimização de materiais e ao atendimento das exigências ambientais e de durabilidade impostas ao setor.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Regulamentação ambiental e controle de emissões veiculares

As primeiras evidências da participação de veículos automotores na emissão de poluentes foram apresentadas por Haagen-Smit, em 1952. Em seu estudo, o pesquisador concluiu que o *smog* (poluição do ar) na cidade de Los Angeles (Estados Unidos) era um fenômeno resultante da evaporação e combustão de combustíveis fósseis e sua emissão causava diminuição na visibilidade, irritação nos olhos, mau odor e danos à agricultura (Haagen-Smit, 1952). Esse estudo despertou o interesse do Departamento de Saúde Pública do Estado da Califórnia, do inglês California State Department of Public Health (CDPH), que, preocupado com o aumento significativo de veículos na última década, publicou em 1960 um relatório técnico referente ao controle da emissão de poluentes automotivos (CDPH, 1960). Com isso, o estado passou a ser responsável por controlar as fontes móveis de poluição, enquanto as agências locais exerciam controle sobre os poluidores industriais e domésticos (Clarkson, 1962). O desenvolvimento dessa “legislação de controle de emissões” deu início a uma grande transformação na indústria automotiva, dando origem a muitos programas mundiais para controle de emissões automotivas (Berg, 2003). Atualmente, as normas de maior influência mundial são a da União Europeia (chamada Euro) e a regulamentada pela agência americana California Air Resources Board (CARB), chamada *Low Emissions Vehicle* (LEV).

No Brasil, os esforços para controlar a qualidade do ar começaram em 1976, quando foram estabelecidos padrões nacionais e federais para o monóxido de carbono (CO), o dióxido de enxofre (SO₂), as partículas em suspensão e os oxidantes fotoquímicos. Entretanto, apenas em 1986 foram promulgadas leis, através da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), visando o controle da qualidade do ar, sendo criado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) que estabelecia limites de emissões para o CO, os hidrocarbonetos e os óxidos de nitrogênio. O PROCONVE também regulamenta o licenciamento para a fabricação de veículos e de motores e para a verificação das conformidades da produção. O órgão foi baseado na experiência internacional de países desenvolvidos que exigem que veículos e motores atendam

a limites máximos de emissões em ensaios padronizados com combustíveis de referência. O programa impõe a certificação de protótipos, a verificações de veículos da linha de produção e a autorização do órgão ambiental federal para o uso de combustíveis alternativos. Além disso, prevê o recolhimento e o reparo de veículos ou motores em desacordo com a produção ou o projeto, proibindo também a comercialização de veículos não homologados segundo seus critérios (Smith, 2020).

Os novos limites impostos pela RESOLUÇÃO Nº 492, DE 20 DE DEZEMBRO DE 2018, onde são estabelecidas as fases PROCONVE L7 e L8, a aposta é a melhoria da eficiência energética dos motores e a sua combinação com a eletrificação. A fase L7, que iniciou em 2022, conta com limites de emissões mais restritivos, em especial nas emissões evaporativas. Já a fase L8, com seus limites apresentados na tabela 1, entraram em vigor em 2025 e exigirá maior nível de desenvolvimento dos veículos em função da introdução das médias corporativas, em especial o NMOG. Para calcular os índices de poluição de cada veículo, o IBAMA, fará a soma do NMOG - que é a junção da emissão de hidrocarbonetos, aldeídos e etanol - com os óxidos de nitrogênio (NOx) do gás gerado na câmara de combustão dos veículos e depois tratado no catalisador. As emissões NMOG serão resultado do somatório de cada um dos compostos orgânicos que serão medidos de forma separada, com adição do etanol no controle, que antes não possuía seu nível de emissões medido nos carros flex. Esse fator deverá dificultar as estratégias de calibração atuais, uma vez que o etanol não queimado (ENQ), fruto dos instantes iniciais após a partida, anteriormente era descontado das emissões de hidrocarbonetos não metano (NMHC) (Jones *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Limite de Emissões fase PROCONVE L8

	Nível	NMOG + NOx mg/km	MP(1) mg/km	CO mg/km	Aldeídos(3) mg/km	NH3(2)	Evaporativa(3)	Emissão de abastecimento
	320	320	20	1000	-	10	0,5	50
	280	280	20	1000	-			
Veículos leves	250	250	20	1000	-			
comerciais diesel	220	220	10	1000	-			
	200	200	10	1000	-			
	170	170	9	1000	-			
Veículos leves		140	140	6	1000	15		
comerciais ignição		110	110	6	1000	15		
por centelha, acima de 1700 kg de ME (4)								
		80	80	6	1000	15		
		70	70	4	600	10		
Veículos leves de		60	60	4	600	10		
passageiros e		50	50	4	600	10		
comerciais leves		40	40	4	500	10		
até 1700 kg de ME		30	30	3	500	8		
(4)		20	20	2	400	8		
		0	nula	nula	nula	nula	nula	nula

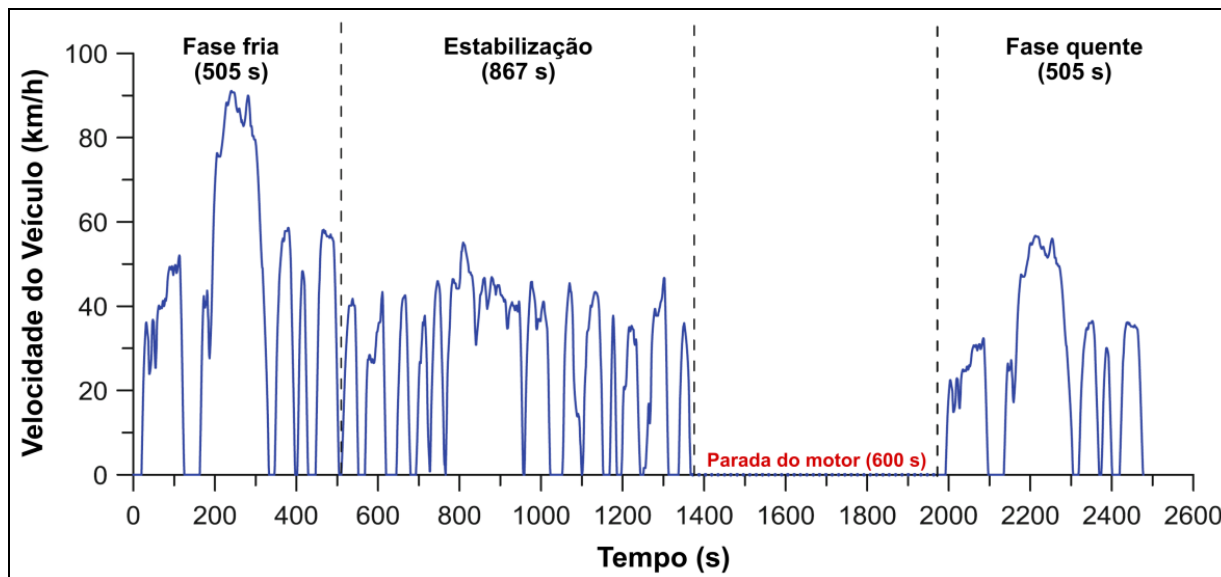
Fonte: adaptado de CONAMA (2018).

Legenda: (1): Aplicável a veículos equipados com ignição por centelha com injeção direta de combustível ou motores do ciclo Diesel; (2): Aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido; (3): Aplicável somente a veículos equipados com motores do ciclo Otto.

Na América do Sul, o primeiro país a adotar medidas legais para a redução de emissões veiculares foi o Brasil. Em 1976, o Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN) estabeleceu, por meio da Resolução nº 507, o controle das emissões de gases e vapores do cárter (Mendes, 2004). Contudo, somente em 1986 foram definidos os primeiros limites de emissão para veículos leves. Através da Resolução nº 18, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou – coordenado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) – o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), contribuindo assim para o atendimento aos padrões de qualidade do ar (Ministério do Meio Ambiente, 2012). Para o controle dos gases poluentes emitidos por veículos leves, o Brasil adota o ciclo americano FTP-75 (Figura 1). Desenvolvido pela *Environmental Protection Agency* (EPA), esse procedimento é mais complexo que o europeu (pois incorpora um número muito grande de

mudanças de velocidade) e foi desenvolvido para representar de forma mais realista as condições da via (Martyr, 2012).

Figura 1 – Perfil de velocidade do ciclo de condução FTP-75



Fonte: Adaptado de Giakoumis (2017).

Idealmente, os ciclos de condução empregados nos testes de emissões veiculares devem representar uma média da condução típica de um grande segmento da população de motoristas (Springer, 1973). Ademais, esses ciclos visam reproduzir diferentes situações experimentadas pelo veículo/motor. Como visto na Figura 1, o ciclo FTP-75 é dividido em três seguimentos: fase fria (para simular a partida a frio), estabilização (reproduz a condição do motor totalmente aquecido, com acelerações e paradas frequentes) e fase quente (para simular o estacionamento de um automóvel e o seu regresso após um curto período de tempo), sendo a última fase precedida por um período em que o motor do veículo é desligado (Giakoumis, 2017).

O Ministério do Meio Ambiente, através da Resolução nº 492 (CONAMA, 2018), definiu que o ciclo RDE (*Real Drive Emissions*) europeu deve ser adotado no processo de homologação dos veículos leves a partir da Fase 7 do PROCONVE (PL7), até que seja publicada uma norma brasileira em substituição. Contudo, a inclusão dessa análise em tráfego real não elimina os testes realizados em laboratório e toda instrumentação utilizada para esse fim permanece em vigor.

3.2 Gases orgânicos não metano (NMOG)

A norma NBR 6601 (ABNT, 2021b) prevê o cálculo para emissão dos gases orgânicos não metano, do inglês *non-methane organic gases* (NMOG), conforme equação 1:

$$NMOG = NONMHC \times \frac{MIR_{NONMHC_{Comb}}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + ETOH \times \frac{MIR_{ETOH}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + HCHO \times \frac{MIR_{HCHO}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + CH_3CHO \times \frac{MIR_{CH_3CHO}}{MIR_{NMOG_{A22}}} \quad (1)$$

Onde:

- NMOG: emissão ponderada de gases orgânicos não metano [g/km];
- NONMHC: emissão ponderada de hidrocarbonetos não metano não oxigenados [g/km];
- $MIR_{NONMHC_{Comb}}$: máxima reatividade específica (MIR) aos NONMHC quantificados dentre os gases de escapamento resultantes da combustão do combustível de referência de ensaio, conforme legislação vigente, ou o MIR determinado em laboratório para um dado modelo ou família de veículos (opcionalmente, utilizar os valores apresentados na Tabela 1 [O₃ (g)/ NONMHC (g)]);
- $MIR_{NMOG_{A22}}$: máxima reatividade específica relativa aos gases orgânicos não metano resultantes da combustão de gasool A22 de referência, conforme legislação vigente, ou o MIR determinado em laboratório para um dado modelo ou família de veículos (opcionalmente, utilizar os valores descritos na Tabela 1) [O₃ (g)/ NMOG (g)];
- ETOH: emissão ponderada de etanol, medida por cromatografia gasosa [g/km];
- MIR_{ETOH} : máxima reatividade específica relativa ao etanol, conforme a Tabela 2 [O₃ (g)/ ETOH (g)];
- HCOC: emissão ponderada de formaldeído, medida por cromatografia líquida [g/km];
- MIR_{HCHO} : máxima reatividade específica relativa ao formaldeído, conforme a Tabela 2 [O₃ (g)/ HCHO (g)];

- CH_3CHO : emissão ponderada de acetaldeído, medida por cromatografia líquida [g/km];
- $\text{MIR}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$: máxima reatividade específica relativa ao acetaldeído, conforme a Tabela 2 [O_3 (g)/ CH_3CHO (g)].

Tabela 2 – Valores de MIR por tipo de combustível, em grama de O_3 / grama do composto orgânico

Sigla	Gasool A22	Gasool A11H50	EHR
$\text{MIR}_{\text{NONMHC}_{\text{Comb}}}$	4,70	3,93	3,16

Fonte: ABNT (2021b).

Tabela 3 – Valores de MIR por tipo de composto, em g O_3 / g do composto orgânico

Composto	Valor
MIR_{ETOH}	1,53
MIR_{HCHO}	9,46
$\text{MIR}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$	6,54
$\text{MIR}_{\text{NMOG}_{\text{A22}}}$	4,86

Fonte: ABNT (2021b).

O cálculo da emissão ponderada de hidrocarbonetos não metano não oxigenados é dado pela equação 2:

$$\text{NONMHC} = \text{NMHC} - d_{\text{THC}} \times \left(2 \times \frac{\text{ETOH}}{d_{\text{ETOH}}} \times Fr_{\text{ETOH}} + \frac{\text{HCHO}}{d_{\text{HCHO}}} \times Fr_{\text{HCHO}} + 2 \times \frac{\text{CH}_3\text{COH}}{d_{\text{CH}_3\text{COH}}} \times Fr_{\text{CH}_3\text{COH}} \right) \quad (2)$$

Onde:

- NMHC: emissão ponderada de hidrocarbonetos não metano [g/km];
- d_{THC} : densidade de massa dos hidrocarbonetos, igual a 576,8 g/m³, assumindo-se uma relação carbono-hidrogênio média de 1:1,85 a 293,15 K e 101,325 kPa;
- d_{ETOH} : densidade de massa do etanol, igual a 1915,118 g/m³, a 293,15 K e 101,325 kPa;

- Fr_{ETOH} : fator de resposta para medição do etanol no FID calibrado com propano [-];
- d_{HCHO} : densidade de massa do formaldeído, igual a 1248,216 g/m³, a 293,15 K e 101,325 kPa;
- Fr_{HCHO} : fator de resposta para medição do formaldeído no FID calibrado com propano
- [-];
- $d_{\text{CH}_3\text{CHO}}$: densidade de massa do acetaldeído, igual a 1831,316 g/m³, a 293,15 K e 101,325 kPa;
- $Fr_{\text{CH}_3\text{CHO}}$: fator de resposta para medição do acetaldeído no FID calibrado com propano [-].

O fator de resposta para medição do composto “i” é determinado pela equação 3:

$$Fr_i = \frac{C_{FID_i}}{C_{\text{padrão}_i}} \quad (3)$$

Onde:

- Fr_i : fator de resposta para medição do composto “i” no FID calibrado com propano [-];
- C_{FID_i} : média das leituras da concentração do composto “i”, obtida pelo analisador de hidrocarbonetos totais por ionização de chama para uma concentração conhecida [ppmC];
- $C_{\text{padrão}_i}$: concentração do padrão do composto “i” [ppmC];
- i : composto metano, etanol, formaldeído ou acetaldeído [-].

O cálculo para o resultado final da emissão de NMHC é dado pela equação 4:

$$NMHC = 0,43 \times \left(\frac{NMHC_{\text{fase1}} + NMHC_{\text{fase2}}}{D_{\text{fase1}} + D_{\text{fase2}}} \right) + 0,57 \times \left(\frac{NMHC_{\text{fase2}} + NMHC_{\text{fase3}}}{D_{\text{fase2}} + D_{\text{fase3}}} \right) \quad (4)$$

Onde:

- $NMHC_{fase1}$: massa de NMHC da fase transitória fria do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- $NMHC_{fase2}$: massa de NMHC da fase estabilizada do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- $NMHC_{fase3}$: massa de NMHC da fase transitória quente do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- D_{fase1} : distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase transitória fria, expressa em quilômetros [km];
- D_{fase2} : distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase estabilizada, expressa em quilômetros [km];
- D_{fase3} : distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase transitória quente, expressa em quilômetros [km].

Para cada fase do ciclo de condução dinamométrico, o cálculo da emissão ponderada de hidrocarbonetos não metano, do inglês non-methane hydrocarbons (NMHC), é dado pela equação 5:

$$NMHC_{fase} = v_{ed} \times d_{THC} \times \left\{ \left[THC_e - THC_d \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] - Fr_{CH_4} \times \left[CH_{4e} - CH_{4d} \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \right\} \times 10^{-6} \quad (5)$$

Onde:

- v_{ed} : volume do gás amostrado nas condições de entrada do CVS, corrigido para as condições-padrão de temperatura e pressão, do inglês standard temperature and pressure (STP), obtido conforme as normas ou ABNT NBR 16567, expresso em metros cúbicos [m³] para cada fase;
- THC_e : concentração de hidrocarbonetos totais do gás de escapamento, obtida pelo FID, expressa em partes por milhão de carbono [ppmC];
- THC_d : concentração de hidrocarbonetos totais do ar de diluição, obtida pelo FID, expressa em partes por milhão de carbono [ppmC];
- RD : razão de diluição entre o gás de escapamento emitido pelo veículo e o ar de diluição [-];;

- CH_{4_e} : concentração de metano do gás de escapamento, obtida pelo FID, expressa em partes por milhão de carbono [ppmC];
- CH_{4_d} : concentração de metano do ar de diluição, obtida pelo FID, expressa em partes por milhão de carbono [ppmC];
- Fr_{CH_4} : fator de resposta para medição do metano no FID calibrado com propano [-], calculado de acordo com a Equação 3O cálculo do volume de gás amostrado e as medições das grandezas a ele relacionadas devem ser efetuados para cada uma das três fases do ensaio (fase transitória de partida a frio, fase estabilizada e fase transitória de partida a quente), equação 6:

$$v_{ed} = \frac{P_{V1} \times V_{V1} \times 293,15}{101,325 \times (T_{V1} + 273,15)} \quad (6)$$

Onde:

- P_{V1} : pressão na entrada do venturi, expressa em quilopascals [kPa];
- V_{V1} : volume total da amostra na entrada do venturi sem correção, expresso em metros cúbicos [m³];
- T_{V1} : temperatura na entrada do venturi, expressa em graus Celsius [°C].

A razão de diluição é calculada pela equação 7:

$$RD = \frac{CO_{2ES}}{CO_{2e} + (HC_e + CO_e) \times 10^{-4}} \quad (7)$$

Onde:

- CO_{2ES} : porcentagem teórica de CO_2 no gás resultante de uma combustão em condições estequiométricas [%]. Para os efeitos da norma [17], pode ser adotado o valor de 13,4 para veículos a gasolina, etanol e suas misturas e diesel e o valor de 9,5 para veículos a gás natural veicular (GNV);
- CO_{2e} : concentração de CO_2 medida no balão de amostragem do gás de escapamento diluído, expressa em porcentagem [%];
- HC_e : concentração de THC medida no balão de amostragem do gás de escapamento diluído, expressa em partes por milhão de carbono [ppmC];

- CO_e : concentração de CO medida no balão de amostragem do gás de escapamento diluído, expressa em partes por milhão [ppm].

Para quantificar a emissão ponderada de etanol, a norma ABNT NBR 15598 [19] prevê que inicialmente deve-se calcular a massa de etanol emitida pelo veículo, em cada fase do ciclo, através da seguinte equação 8:

$$M_e = v_{ed} \times d_e \times \left[Ce_e - Ce_d \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-6} \quad (8)$$

Onde:

- M_e : massa de etanol emitida pelo veículo, expressa em gramas [g] por fase;
- d_e : massa específica do etanol igual a 1915,118 g/m³ nas CPTP;
- Ce_e : concentração de etanol medida do gás de escapamento diluído, expressa em partes por milhão em volume [ppmV];
- Ce_d : concentração de etanol medida do ar de diluição por ciclo, expressa em partes por milhão em volume [ppmV].

A massa ponderada de etanol emitida pelo veículo é calculada pela seguinte equação 9:

$$X_i = 0,43 \times \left(\frac{X_{TF} + X_E}{D_{TF} + D_E} \right) + 0,57 \times \left(\frac{X_E + X_{TQ}}{D_E + D_{TQ}} \right) \quad (9)$$

Onde:

- X_i : massa ponderada de etanol emitida pelo veículo, expressa em gramas por quilômetro [g/km];
- X_{TF} : emissão em massa de etanol na fase transitória com partida a frio do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- X_E : emissão em massa de etanol na fase estabilizada do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- X_{TQ} : emissão em massa de etanol na fase transitória com partida a quente do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;

- D_{TF} : distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase transitória fria, expressa em quilômetros [km], obtida conforme as normas [17] ou [18];
- D_E : distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase estabilizada, expressa em quilômetros [km], obtida conforme as normas [17] ou [18];
- D_{TQ} : distância percorrida pelo veículo, medida durante a fase transitória quente, expressa em quilômetros [km], obtida conforme as normas [17] ou [18].

Para quantificar a emissão ponderada de aldeídos, a norma ABNT NBR 12026 prevê que inicialmente deve-se calcular a massa das carbonilas individuais emitidas pelo veículo, em cada fase do ciclo, através da seguinte equação 10:

$$M_a = v_{ed} \times d_a \times \left[C_a - C_{ad} \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-6} \quad (10)$$

Onde:

- M_a : massa das carbonilas individuais emitidas pelo veículo, expressa em gramas [g] por fase;
- d_a : densidade de aldeídos ou cetonas individuais no gás de amostragem em uma determinada fase do ciclo, expressa em gramas por metros cúbicos [g/m³], conforme a Tabela 3;
- C_a : concentração de aldeídos ou cetonas individuais no gás de amostragem em uma determinada fase do ciclo, expressa em partes por milhão em volume [ppmV];
- C_{ad} : concentração de aldeídos ou cetonas individuais no gás amostrado para o ar de diluição, expressa em partes por milhão em volume [ppmV].

Tabela 4 – Características físico-químicas dos compostos carbonílicos e seus derivados

Variáveis	Gasool A22	EHR
Nomes dos compostos carbonílicos	Formaldeído	Acetaldeído
Fórmulas	$\text{H} - \text{CHO}$	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$
Massa molecular	30,03	44,05
Densidade a 293,15 K e 101,325 kPa [g/m³]	1248,216	1831,316
DNPH derivado massa molecular	210	224
DNPH derivado ponto de fusão	167	168,5
Aspecto do derivado	Cristais amarelos	Cristais amarelos
Fator de correção	0,143	0,197

Fonte: ABNT (2021b).

A massa ponderada de aldeídos e cetonas individuais emitidos pelo veículo é calculada pela seguinte equação 11:

$$Y_i = 0,43 \times \left(\frac{Y_{TF} + Y_E}{D_{TF} + D_E} \right) + 0,57 \times \left(\frac{Y_E + Y_{TQ}}{D_E + D_{TQ}} \right) \quad (11)$$

Onde:

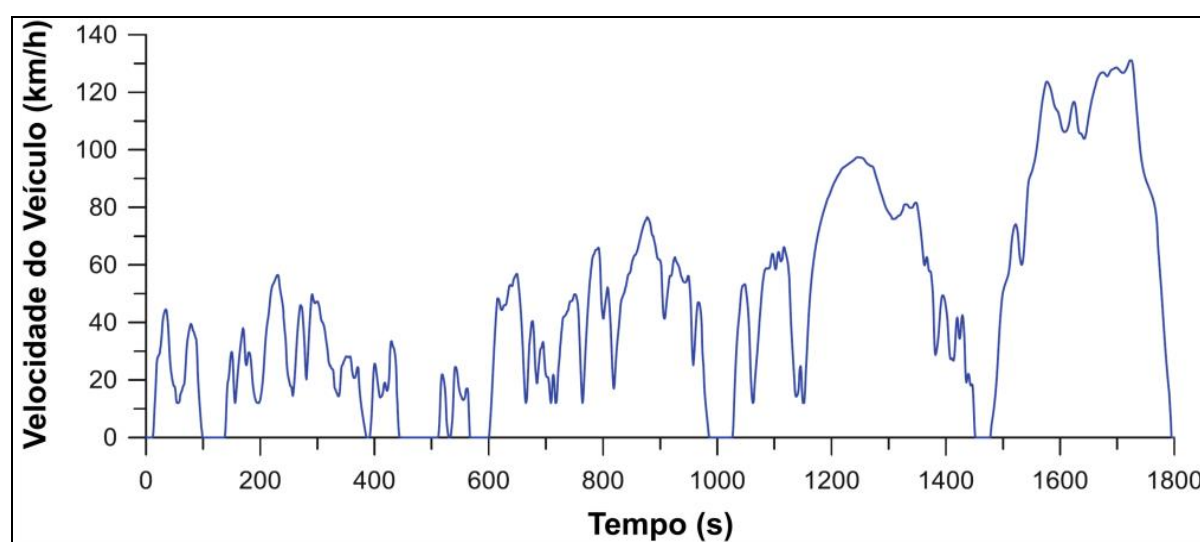
- Y_i : massa ponderada de aldeídos e cetonas individuais (i), emitida pelo veículo, expressa em gramas por quilômetro [g/km];
- Y_{TF} : emissão em massa das carbonilas individuais na fase transitória com partida a frio do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- Y_E : emissão em massa das carbonilas individuais na fase estabilizada do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase;
- Y_{TQ} : emissão em massa das carbonilas individuais na fase transitória com partida a quente do ciclo de condução dinamométrico, expressa em gramas [g] por fase.

3.3 Métodos de medição de emissões em motores

Como consequência da criação das normas regulatórias, testes padronizados passaram a ser realizados em veículos para constatar sua conformidade em relação

aos padrões de emissão de poluentes. Conhecidos como "ciclos de teste", esses procedimentos (feitos em laboratório ou rodovia) são definidos como uma sequência de pontos de teste, cada um com uma velocidade definida para o veículo em estudo (Figura 2). Os pontos de teste são divididos em etapas de tempo (geralmente segundos), onde aceleração e desaceleração são consideradas constantes, e costumam durar cerca de 30 minutos (embora alguns testes possuam cronograma mais longo). Os ciclos de teste são muito importantes, pois servem como métodos padronizados para medição de emissão de poluentes. Essa padronização permite a comparação de diferentes veículos/motores quanto ao cumprimento das legislações. Além disso, servem como parâmetro para inspeção, manutenção e projeto de veículos (Giakoumis, 2017).

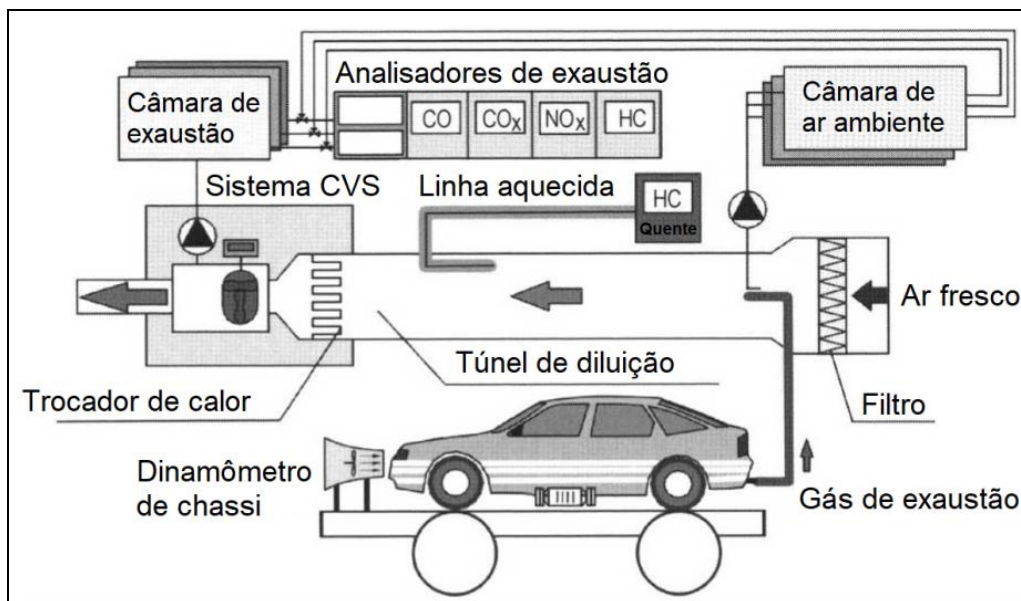
Figura 2 – Traçado de velocidade por tempo para um ciclo de teste de veículo leve



Fonte: Adaptado de Giakoumis (2017).

Quando realizados em laboratório, os ciclos de teste podem ser feitos no dinamômetro de chassi (Figura 3), onde todo o veículo participa do teste, ou no dinamômetro de motor (Figura 4), onde somente o motor do veículo é testado. Para realizar um ciclo de teste em dinamômetro de chassi, primeiro são realizadas pesquisas sobre o comportamento dos condutores na direção dos veículos. Com isso, são traçados os chamados "modos de condução", a saber: parado, acelerando, em velocidade constante e desacelerando. Assim, é possível reproduzir um ciclo de condução real (Giakoumis, 2017).

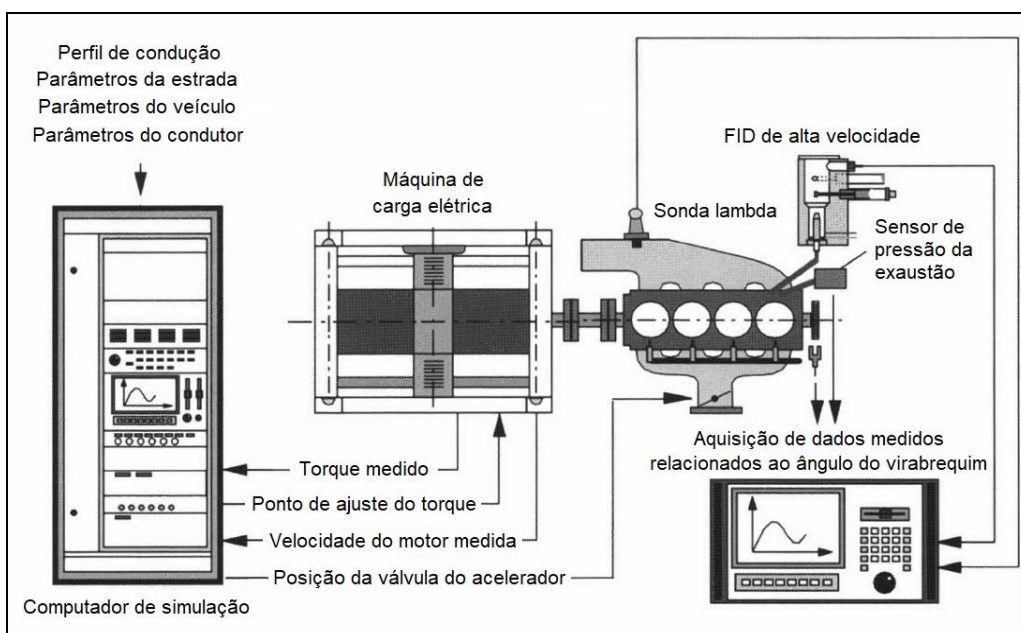
Figura 3 – Aparato experimental para teste em dinamômetro de chassi



Fonte: Adaptado de van Basshuysen e Schäfer (2004).

Embora o teste realizado em dinamômetro de chassi seja utilizado na maioria das aplicações veiculares (automóveis de passageiros, vans, caminhões leves e motocicletas), em alguns casos (ônibus, caminhões, tratores e escavadeiras) o teste se torna inviável devido ao peso de todo conjunto. Nessas situações, o ciclo de teste é realizado em um dinamômetro de motor. Para isso, o motor em estudo reproduz uma sequência prescrita de pontos de operação na forma de velocidade e torque em relação ao tempo (Giakoumis, 2017).

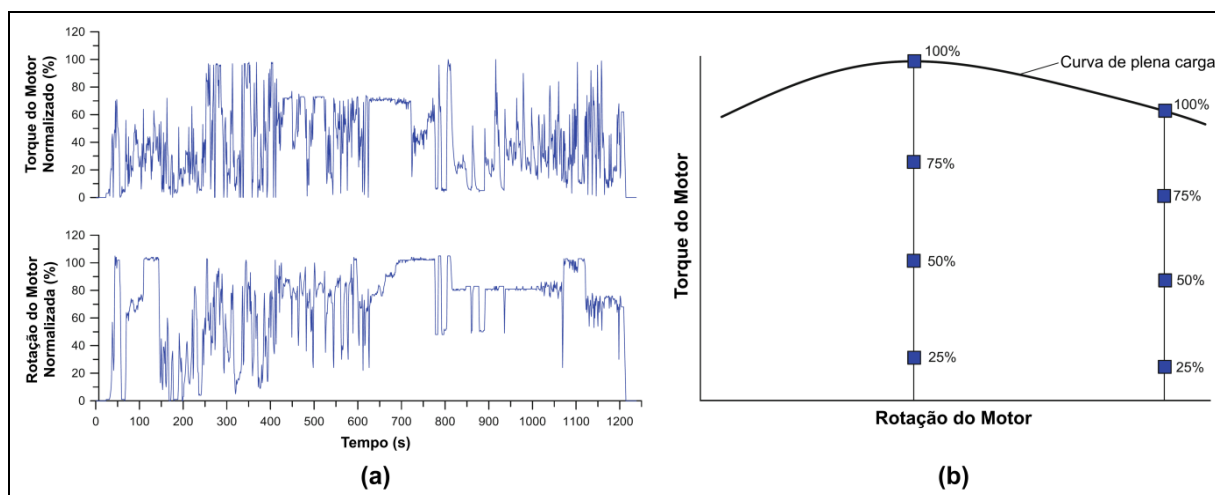
Figura 4 – Aparato experimental para teste em dinamômetro de motor



Fonte: Adaptado de van Basshuysen e Schäfer (2004).

Os ciclos empregados para teste em dinamômetro de motor são classificados em transitórios, os quais representam uma sequência contínua de pontos de operação de rotação/torque do motor segundo a segundo (Figura 5a), e estacionários (ou modais), onde o motor é testado em pontos de operação específicos (Figura 5b). Para esse último caso, o motor é testado em diferentes rotações e a variação de carga é dada em termos percentuais do torque em plena carga. Obviamente, o ciclos de teste estacionários exploram poucos pontos de operação do motor e por isso são menos representativos em relação aos ciclos transitórios, tendo em vista que durante uma condução real o motor opera em uma ampla faixa de rotação e carga. Outra peculiaridade dos ciclos de estado estacionário é o fato de que o motor é sempre testado a quente (já que a estabilização para cada ponto de teste é pré-requisito antes da amostragem), portanto, nenhum efeito de partida a frio é levado em consideração (Giakoumis, 2017).

Figura 5 – Ciclo de teste para motor operando em estado (a) transitório e (b) estacionário



Fonte: Adaptado de Giakoumis (2017).

O primeiro ciclo de teste mundial, introduzido em 1966, foi o “Ciclo da Califórnia”. Contudo, somente em 1972 foi criado nos Estados Unidos um procedimento nacional, chamado *Federal Test Procedure* (FTP). Ademais, para avaliar os veículos em condução não urbana, foi criado em 1974 o *Highway Fuel Economy Test* (HFET). Na Europa, a então *European Economic Community* (EEC) - hoje *European Union* (EU) - harmonizou as legislações de emissão de gases de

exaustão da Alemanha (1968) e França (1969) e criou, em 1970, o primeiro ciclo de teste europeu, nomeado ECE-15. Assim como nos Estados Unidos, foi criado um procedimento especial para condução em rodovias. Chamado de *Extra Urban Driving Cycle* (EUDC), esse ciclo de teste teve início em 1991. A partir do ano 2000, os ciclos ECE e EUDC foram incorporados em um único ciclo, chamado *New European Driving Cycle* (NEDC) (Giakoumis, 2017; Schäfer; van Basshuysen, 1995). Embora a maioria dos fabricantes produza veículos em escala global, cada modelo deve atender aos hábitos e condições de vida locais. Isso implica em veículos diferentes em cada região do mundo. Por isso, é de interesse dos fabricantes que exista uma harmonização das legislações, reduzindo assim o custo no desenvolvimento e produção dos veículos e nos seus preços de varejo. Pensando nisso, a *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) criou, em 2007, o *Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure* (WLTP). O objetivo dessa criação foi estabelecer um procedimento de testes de motor harmonizado em todo o mundo, com base global uniforme para certificações de emissões de escapamento de motores (Giakoumis, 2017).

3.4 Caracterização de emissões veiculares

A medição das emissões veiculares faz parte de uma área sofisticada da engenharia de instrumentação, considerações especiais de saúde e segurança são requeridas por conta do manuseio de gases quentes e tóxicos. O escoamento dos gases de exaustão deve ser conduzido com segurança e as amostras devem ser removidas em quantidades corretas para análise. Além disso, é importante que a água (que é um produto do processo de combustão) não condense dentro do sistema de amostragem. Alguns dos compostos produzidos pela combustão parcial de combustíveis são solúveis em água, portanto é possível perder uma quantidade significativa dessas espécies durante a condensação nas superfícies dos equipamentos. Para evitar a condensação em partes críticas do escapamento, o sistema de amostragem deverá ser aquecido (Martyr, 2012).

A medição das emissões regulamentadas estão bem definidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Como mostrado na Quadro 1, todos os poluentes possuem uma técnica associada ao seu processo de análise e um instrumento de detecção/amostragem definido.

Quadro 1 – Técnicas de medição de emissões segundo as normas técnicas brasileiras

Poluente	Técnica	Deteção	Norma ABNT	Ano
Etanol não queimado	Cromatografia gasosa	FID	NBR 15598	2016
Aldeídos	Cromatografia líquida (HPLC)	UV-VIS	NBR 12026	2021
Cetonas	Cromatografia líquida (HPLC)	UV-VIS	NBR 12026	2021
Metano	Cromatografia gasosa	FID	NBR 6601	2021
Hidrocarbonetos	Cromatografia gasosa	HFID	NBR 6601	2021
Monóxido de carbono	Espectroscopia de absorção	NDIR	NBR 6601	2021
Dióxido de carbono	Espectroscopia de absorção	NDIR	NBR 6601	2021
Óxidos de nitrogênio	Espectroscopia de luminescência	CLD	NBR 6601	2021
Emissão evaporativa	Câmara selada	FID	NBR 11481	2010
Material particulado	Túnel de diluição (CVS)	HFID	NBR 6601	2021

Fonte: Elaborado pelo autor.

As técnicas previstas pelas normas brasileiras para a análise das emissões veiculares são, basicamente, as oriundas da Química Analítica (cromatografia e espectrometria), além da câmara selada e do túnel de diluição. As próximas seções irão detalhar cada uma dessas técnicas, bem como os instrumentos utilizados para detecção/amostragem dos gases.

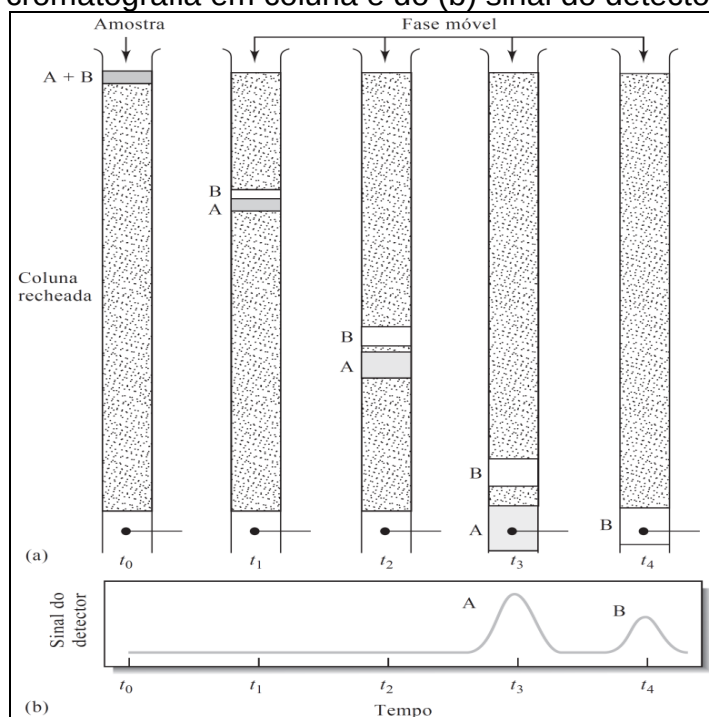
3.4.1 Cromatografia

O termo cromatografia, derivado das palavras gregas *chromos* (cor) e *graphein* (escrever), foi utilizado originalmente pelo botânico russo Mikhail Semenovitch Tswett (1872-1919), no início do século XX, para descrever a separação dos pigmentos das folhas. O objetivo do pesquisador era isolar a clorofila o mais próximo possível de seu estado natural. Em seu estudo, Tswett descobriu que enquanto solventes polares (etanol, por exemplo) podem ser usados para extrair a clorofila das folhas, solventes apolares (como o éter de petróleo) são incapazes de fazer isso. No entanto, ao ser isolada das plantas, a clorofila é facilmente dissolvida nesses solventes. O botânico concluiu que esse comportamento não se deve a simples problemas de solubilidade, mas devido à interferência das forças moleculares do tecido (adsorção) e à força relativa dos solventes em comparação com as forças de adsorção dos tecidos vegetais. Embora a separação de pigmentos cubra apenas uma pequena fração das aplicações cromatográficas atuais, o termo

cromatografia continuou sendo utilizado como forma de homenagear Tswett, cientista responsável pelo desenvolvimento da técnica (Gehrke, 2001; Dettmer-Wilde, 2014).

A cromatografia é definida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), como um método físico de separação no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre uma fase estacionária e outra que se move em uma direção definida (Ettre, 1993). Como visto na Figura 6a, uma solução contendo os solutos A e B (fase móvel) é colocada no topo de uma coluna previamente empacotada com partículas sólidas e preenchida com solvente (fase estacionária). Os componentes de uma mistura são transportados através da fase estacionária pelo fluxo da fase móvel e as separações ocorrem com base nas diferenças de velocidade de migração entre os componentes da fase móvel (processo chamado de eluição). Caso um detector (que responda à concentração do soluto) seja posicionado no final da coluna durante a eluição e seu sinal registrado em função do tempo (ou do volume da fase móvel), um gráfico com uma série de picos (chamado de cromatograma) poderá ser visualizado (Figura 6b). As áreas sob os picos provêm uma medida da quantidade de cada espécie (Skoog *et al.*, 2006; Harris, 2011).

Figura 6 – Diagrama esquemático da (a) cromatografia em coluna e do (b) sinal do detector

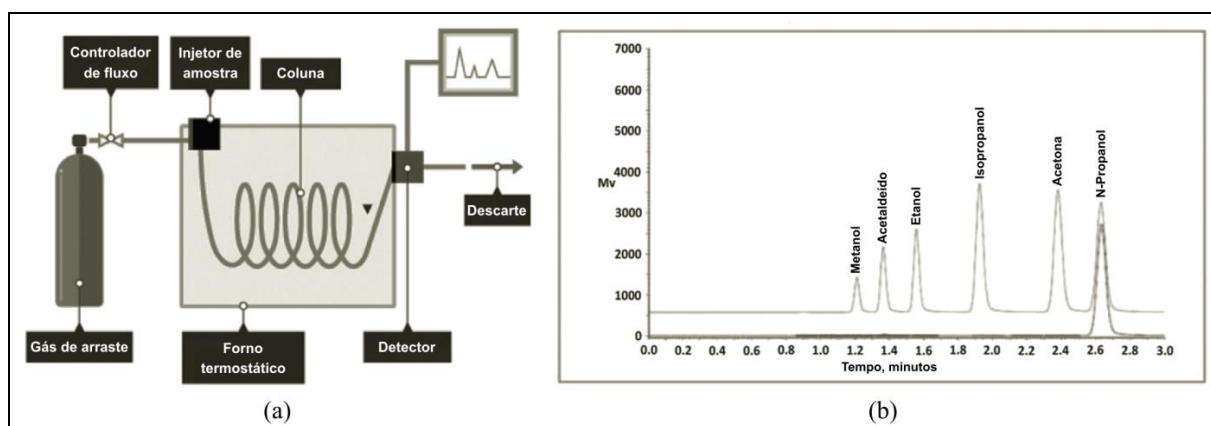


Fonte: Skoog *et al.* (2006).

3.4.1.1 Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida na coluna. Ao realizar-se uma separação, a amostra é vaporizada e injetada na parte superior da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um escoamento de fase móvel gasosa inerte. Diferentemente de outros tipos de cromatografia, a fase móvel na cromatografia gasosa não interage com as moléculas do analito (substância analisada em um ensaio); sua única função é transportá-lo através da coluna (Skoog *et al.*, 2006). Como visto na Figura 7a, o gás a ser amostrado é injetado em uma corrente de gás inerte chamada gás de arraste (ou solvente), o qual é a fase móvel do processo. À medida que o gás escoia pela coluna, os componentes químicos na fase móvel migram para a fase estacionária e depois voltam novamente para a fase móvel. A taxa de migração para dentro e para fora da fase estacionária depende das propriedades de absorção dos componentes e da fase estacionária. Alguns componentes absorvem mais fortemente do que outros, de modo que haverá uma tendência de alguns dos componentes do gás de arraste ficarem atrás de outros à medida que o gás escoia pelo tubo (Rao; Sharma, 2020).

Figura 7 – Desenho esquemático do (a) cromatógrafo gasoso e de um (b) cromatograma típico



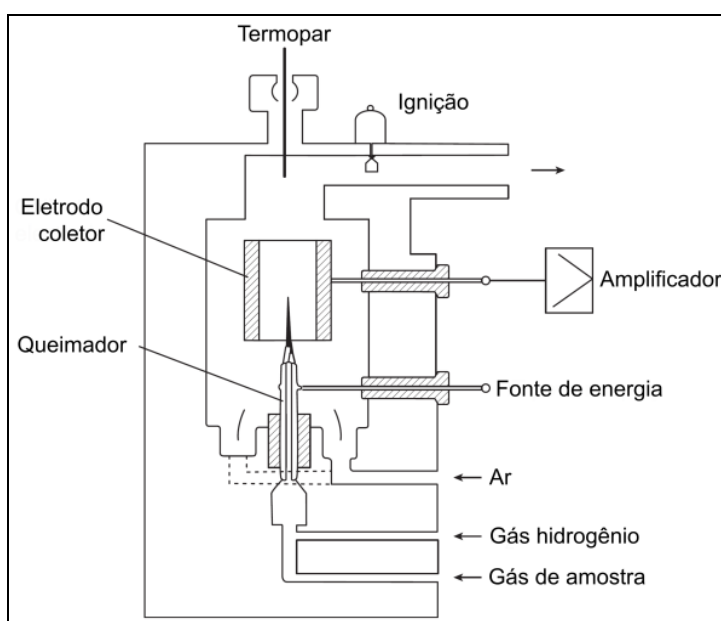
Fonte: Adaptado de Rao (2020).

Ao sair da coluna, o gás entra em um detector, o qual possui a função de medir o tempo que um componente está na coluna (chamada de tempo de eluição) e

medir a quantidade do componente na amostra original. Se a saída do detector estiver conectada a um registrador com base temporal, o produto do sinal de saída (em função do tempo) estará diretamente relacionado à quantidade daquele componente que está sendo detectado no momento (Figura 7b). Assim, o sinal atingirá um máximo para cada componente e depois diminuirá (Rao; Sharma, 2020).

Em um sistema cromatográfico gasoso, os detectores possuem a função de converter o analito eluído da coluna em sinal eletrônico, o qual é enviado para o sistema de dados. A grandeza do sinal é representada em função do tempo (desde o momento da injeção) e apresentada na forma de um cromatograma. A escolha do tipo de detector depende das características do analito e da sensibilidade requerida para a análise (do Nascimento, 2018). Apresentado durante um evento de inovações no ano de 1958, o detector por ionização de chama, do inglês *flame ionization detector* (FID), se tornou um equipamento padrão em cromatógrafos gasosos comerciais, pois fornece limites de detecção mais baixos, maior robustez e taxas de resposta mais rápidas em comparação com o detector de condutividade térmica usado anteriormente. Além disso, exige pouca manutenção e apresenta comportamento quase universal para compostos orgânicos (Dettmer-Wilde, 2014). No desenho esquemático da Figura 8 é apresentado os principais elementos presentes em um FID.

Figura 8 – Desenho esquemático do detector por ionização de chama



Fonte: Adaptado de Martyr e Plint (2012).

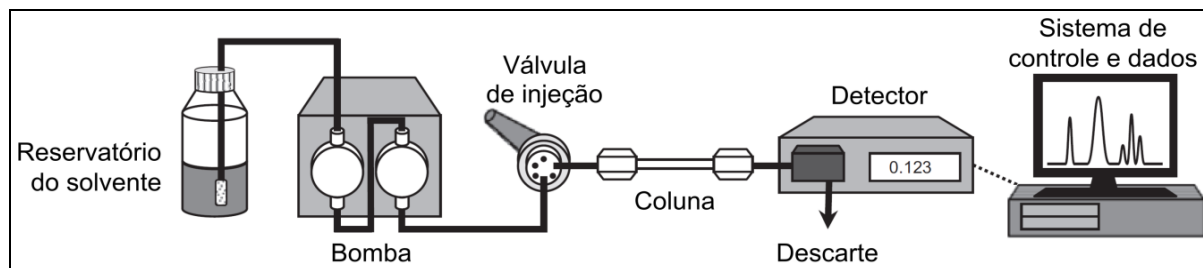
Como visto na Figura 8, o FID é composto basicamente por um conjunto queimador e um coletor de íons. Na prática, o gás de amostra (analito) é misturado com hidrogênio e ar no conjunto do queimador e a mistura é queimada em uma chama de difusão. Os íons produzidos na chama movem-se para o coletor polarizado negativamente sob a influência de um potencial elétrico aplicado entre as placas coletoras. No coletor negativo (ânodo) os íons recebem elétrons que são coletados da zona de chama no coletor positivo (cátodo). Assim, uma pequena corrente flui entre as placas coletoras. Esta pequena corrente é amplificada usando um amplificador de corrente contínua de alta impedância (Springer, 1973). Para a amostragem de material particulado e a medição contínua de THC, a norma NBR 6601 (ABNT, 2021b) prevê o uso do FID aquecido, em inglês heated flame ionization detector (HFID).

3.4.1.2 Cromatografia Líquida

Na cromatografia líquida, a fase móvel é um solvente líquido, o qual contém a amostra na forma de uma mistura de solutos. Inicialmente, a cromatografia líquida era realizada em colunas de vidro com diâmetro interno de 10 a 50 mm. As colunas eram recheadas com partículas sólidas recobertas com um líquido adsorvido, que formava a fase estacionária. Para assegurar vazões razoáveis através desse tipo de fase estacionária, o tamanho das partículas sólidas era mantido acima de 150 a 200 μm ; mesmo assim, as vazões eram de poucos décimos de milímetro por minuto. O avanço desse procedimento clássico se deu com o desenvolvimento de uma tecnologia para produzir e utilizar recheios com diâmetros de partículas tão pequenos como 3 a 10 μm . Essa tecnologia necessitou de instrumentos capazes de fornecer pressões de bombeamento muito mais altas que os dispositivos simples anteriores. O termo cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês high performance liquid chromatography (HPLC), é empregado para distinguir essa tecnologia dos procedimentos cromatográficos realizados em colunas simples que o precederam (Skoog *et al.*, 2006). A HPLC usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através de colunas fechadas que contêm partículas de tamanho da ordem de micrômetros, capazes de proporcionar separações muito eficientes (Harris, 2011).

Um instrumento de HPLC pode ser um conjunto de módulos (ou elementos individuais), mas também pode ser projetado como um único aparelho. O conceito de módulo é mais flexível no caso de falha de um único componente; além disso, as peças individuais não precisam ser do mesmo fabricante. Como visto na Figura 9, os componentes fundamentais de um instrumento HPLC são: reservatório para o solvente, mecanismo para o bombeamento em alta pressão, um processo para introduzir a amostra na corrente de fluido, coluna, detector e um meio para traduzir as zonas cromatográficas em um sinal mensurável (Fanali, 2013; Meyer, 2010). Para a coleta do material, a norma NBR 12026 (ABNT, 2021a) prevê a utilização de impingers ou cartuchos.

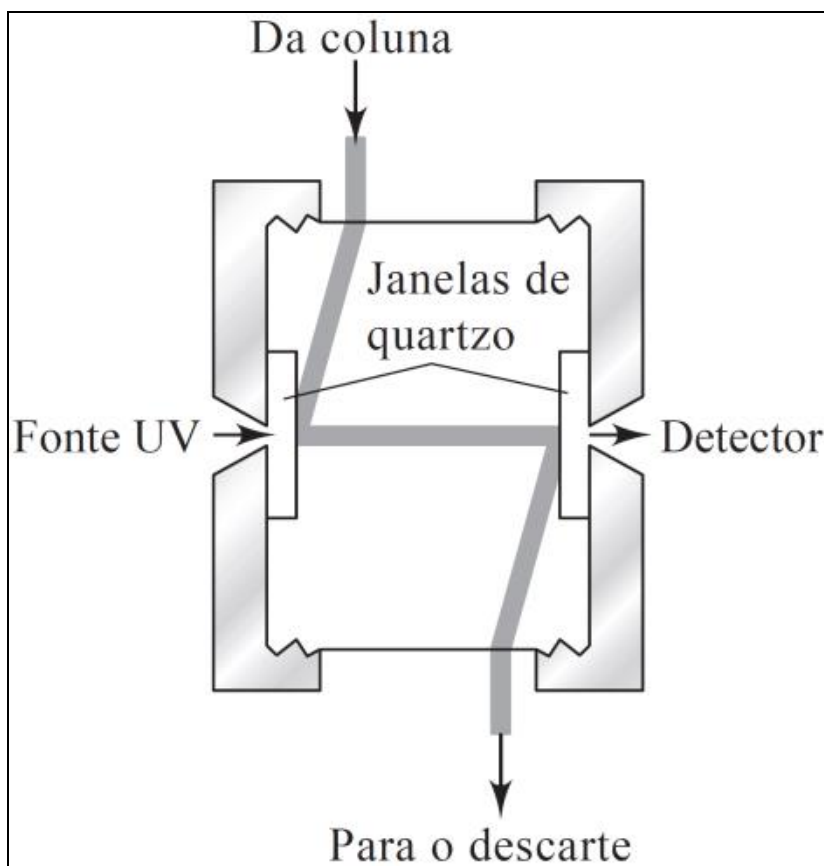
Figura 9 – Desenho esquemático de um sistema HPLC básico



Fonte: Adaptado de Fanali *et al.* (2013).

Os detectores em HPLC devem ser pequenos e compatíveis com a vazão do líquido. Nenhum sistema de detecção universal de alta sensibilidade, como aqueles encontrados para a cromatografia gasosa, está disponível para HPLC. Assim, o detector a ser utilizado depende da natureza da amostra. Os detectores mais amplamente empregados em cromatografia líquida são baseados na absorção da radiação ultravioleta visível (UV-VIS), como o mostrado na Figura 10 (Skoog *et al.*, 2006). Os detectores UV-VIS são baseados em compostos que absorvem seletivamente a radiação de uma maneira dependente da concentração (lei de Lambert-Beer). Um sistema básico consiste em uma fonte de radiação, seletor de comprimento de onda e detector para medir a absorção do eluente que passa por uma célula de fluxo. As células de fluxo são projetadas para minimizar a diluição do pico (idealmente, o volume da célula é menor que o volume do pico do analito), mantendo comprimentos de caminho adequadamente longos para detecção sensível sem a própria célula contribuir com a absorção (Fanali, 2013).

Figura 10 – Desenho esquemático de um detector UV-VIS



Fonte: Skoog *et al.* (2006).

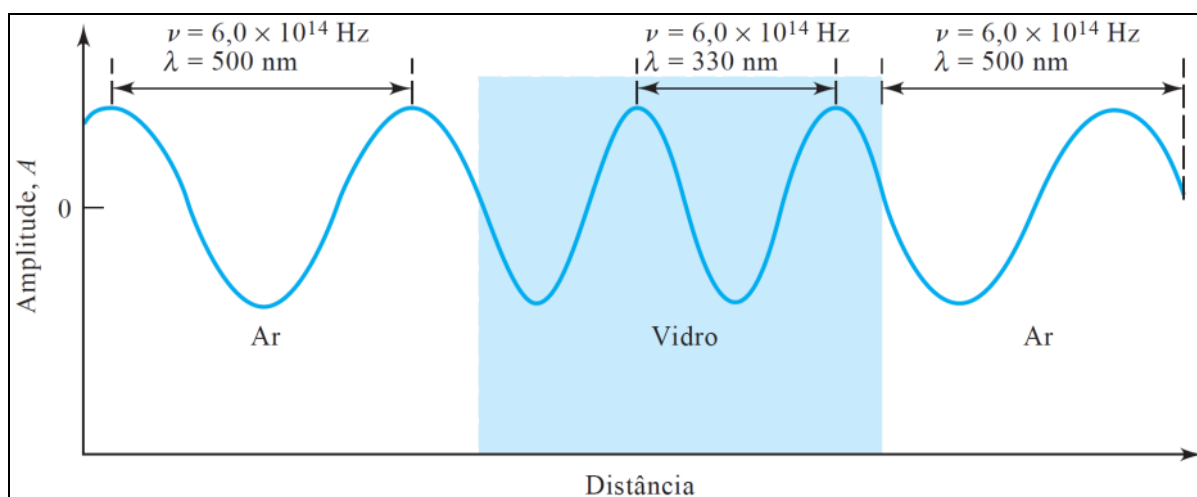
Os sistemas simples usam a emissão intensa de uma lâmpada de mercúrio e os mais versáteis utilizam uma lâmpada de deutério (ou xenônio) e um monocromador, de modo que podemos escolher o comprimento de onda ótimo para os analitos (Harris, 2011). Esses detectores podem ser bastante sensíveis, com ampla faixa linear e não são afetados por flutuações de temperatura (Meyer, 2010). Em geral, os detectores UV-VIS são bastante robustos e confiáveis. Problemas com ruído de linha de base podem ocorrer se houver absorção significativa da fase móvel, os quais podem ser reduzidos escolhendo-se melhores graus de reagentes ou alternativas com limites de UV mais baixos (Fanali, 2013).

3.4.2 Espectrometria

As interações da radiação eletromagnética com a matéria, principalmente as que envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas, são o objeto de estudo da espectrometria. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas

moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Esses métodos são classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida, como os raios γ , X, ultravioleta (UV), visível (VIS), infravermelho (IV), micro-ondas e radiofrequência (RF). Na Figura 11, a velocidade de propagação da onda eletromagnética sofre alteração por conta dos diferentes níveis de interação entre o campo eletromagnético e os elétrons dos átomos (ou moléculas) do meio. Enquanto a frequência de radiação (ν) é constante, o comprimento de onda (λ) é reduzido quando a radiação passa do ar para um vidro denso e volta ao ar (Skoog *et al.*, 2006).

Figura 11 – Alteração da onda eletromagnética quando em meios diferentes



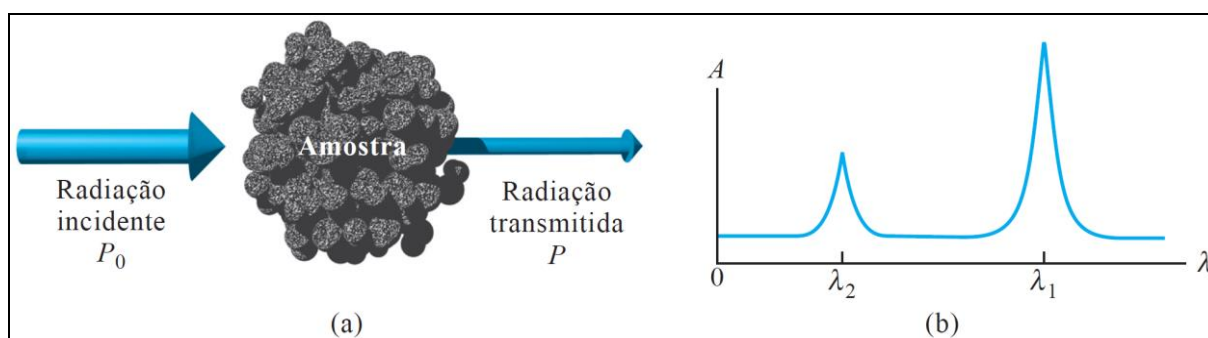
Fonte: Skoog *et al.* (2006).

Na espectrometria, a amostra é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química. Antes de se aplicar o estímulo, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo (ou estado fundamental). Com o estímulo, algumas de suas espécies sofrem uma transição para um estado de maior energia (ou estado excitado). As informações sobre o analito são obtidas através da medição da radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou da quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação (Skoog *et al.*, 2006).

3.4.2.1 Espectrometria de Absorção

Na espectroscopia por absorção, mede-se a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética. Esse processo transfere energia para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Dessa forma, a absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a lei da absorção (ou lei de Beer-Lambert), a qual nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. De acordo com a lei de Beer, à medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação. Na Figura 12a, a radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência P . O espectro de absorção resultante é exposto na Figura 12b (Skoog *et al.*, 2006).

Figura 12 – Ilustração do (a) processo de absorção e do (b) espectro resultante

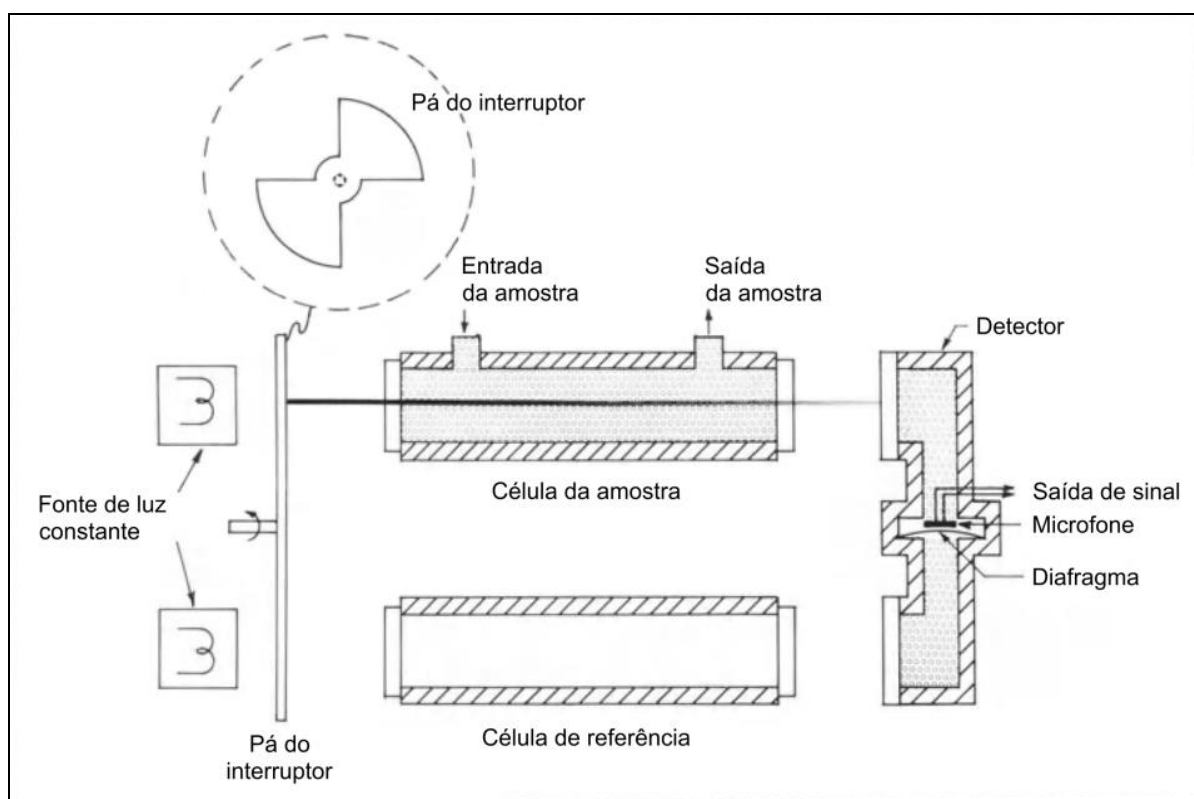


Fonte: Adaptado de Skoog *et al.* (2006).

Para a detecção dos poluentes que utilizam a espectroscopia de absorção como técnica, a norma NBR 6601 (ABNT, 2021b) prevê o uso do analisador infravermelho não dispersivo, do inglês non-dispersive infrared (NDIR). O analisador NDIR utiliza como princípio de detecção a absorção de energia infravermelha por

quantidade do gás a ser analisado. O termo “não dispersivo” refere-se ao fato de que a energia envolvida não é resolvida em níveis espectrais discretos, mas envolve regiões de adsorção amplas no infravermelho (Springer, 1973). Como visto no esquema da Figura 13, o analisador NDIR contém duas células separadas através de uma das quais a radiação infravermelha passa. O primeiro tubo é a célula de referência e é preenchido com um gás não absorvente, como o nitrogênio. O segundo tubo é a célula de medição e contém a amostra de gás a ser analisada. O detector consiste em duas câmaras (preenchidas com o gás a ser medido), um microfone e são separadas por um fino diafragma de metal (Rao; Sharma, 2020).

Figura 13 – Desenho esquemático de um analisador NDIR



Fonte: Adaptado de Springer E Patterson (1973).

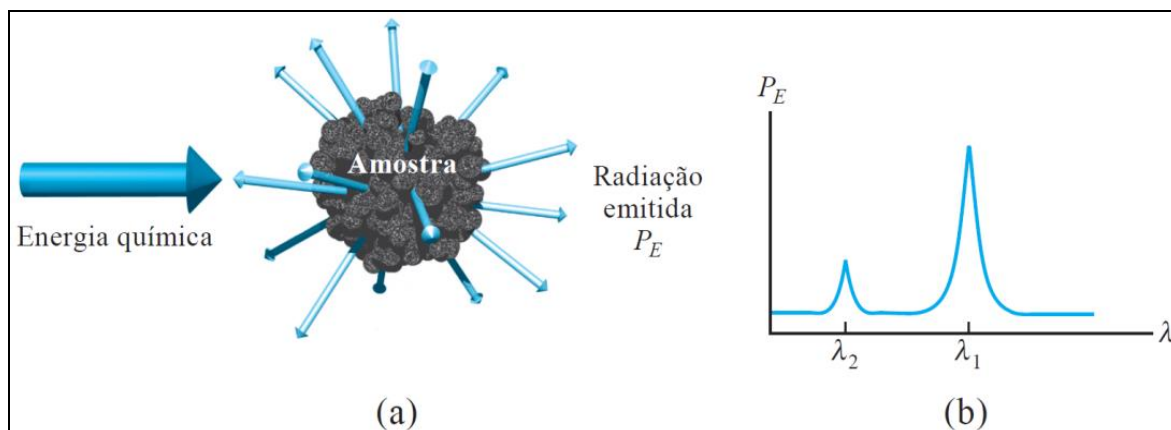
O princípio de funcionamento do analisador NDIR consiste no aumento da energia cinética das moléculas, após a absorção da radiação infravermelha, e na consequente alteração da pressão em cada câmara. Se moléculas absorventes estiverem presentes na célula de amostra, a quantidade de energia que chega a esse lado do detector será reduzida. Com isso, o diafragma se desloca devido ao desenvolvimento de um diferencial de pressão entre as duas câmaras (Rao; Sharma, 2020). Para detectar e traduzir essa desigualdade, a energia da fonte é

pulsada usando um interruptor de feixe rotativo. Esta interrupção resulta em absorção cíclica de energia nas células detectoras, resultando em aquecimento cíclico dos gases. Se houver uma desigualdade de energia, o efeito de aquecimento difere entre a amostra e as cavidades de referência e o diafragma que separa as duas câmaras é flexionado à medida que as duas massas de gás são aquecidas de forma desigual. Essa flexão é detectada e medida por seus efeitos elétricos sobre um sistema de capacitância, e o sinal de saída resultante é assim relacionado à concentração de gás absorvente na amostra (Springer, 1973).

3.4.2.2 Espectrometria de Luminescência

Luminescência é qualquer emissão de radiação eletromagnética, como fluorescência, fosforescência e quimiluminescência, e se caracteriza por ser mais sensível do que a absorbância para a detecção de concentrações muito baixas de um analito. A luminescência é uma técnica tão sensível que os cientistas conseguem observar a emissão de uma única molécula. Algumas reações químicas (não iniciadas por luz) liberam energia na forma de luz, e esse fenômeno é denominado quimiluminescência (Harris, 2011). A espectroscopia de quimiluminescência refere-se à excitação do analito por meio de reação química. Como visto na Figura 14a, a amostra é excitada pela aplicação de energia química. A medida da potência radiante emitida quando o analito retorna ao estado fundamental pode fornecer informações sobre a sua identidade e concentração. Os resultados dessas medidas são frequentemente expressos por meio do espectro (Figura 14b), que se refere a um gráfico da radiação emitida (Pe) em função do comprimento de onda (Skoog *et al.*, 2006).

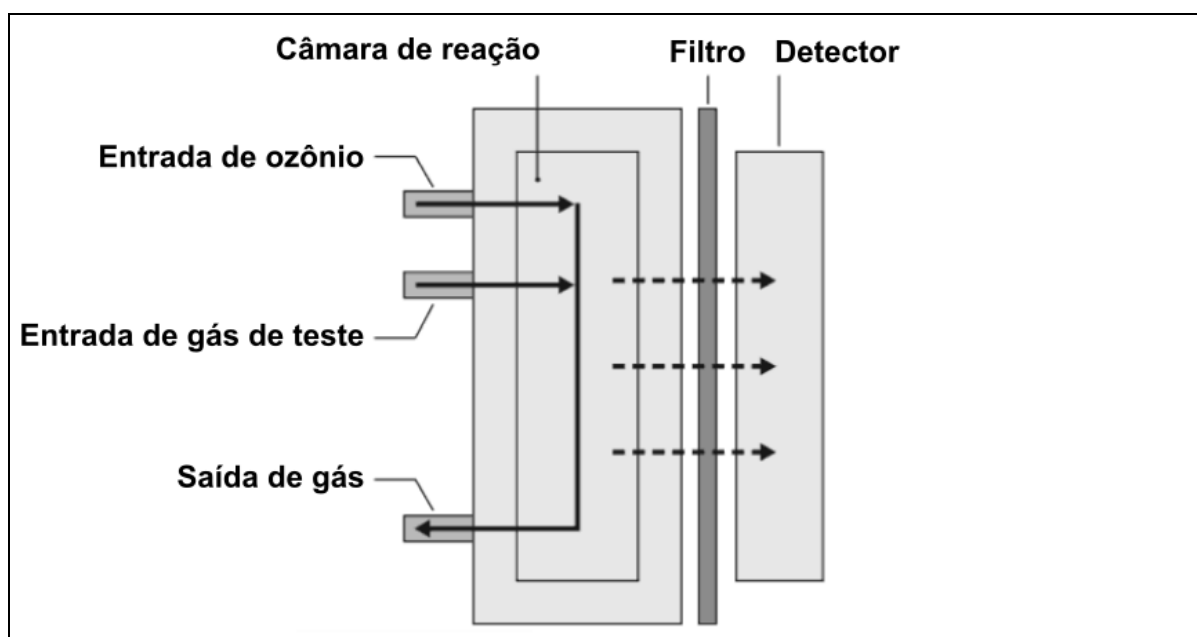
Figura 14 – Ilustração do (a) processo de quimiluminescência e do (b) espectro resultante



Fonte: Adaptado de Skoog *et al.* (2006).

Uma característica interessante da quimiluminescência para fins analíticos está na simplicidade da instrumentação. Uma vez que nenhuma fonte externa é necessária para a excitação, o instrumento pode ser constituído somente por um frasco de reação e por um tubo fotomultiplicador. Em geral, nenhum dispositivo de seleção do comprimento de onda é necessário porque a única fonte de radiação é a reação química (Skoog *et al.*, 2006). O instrumento padrão da indústria para essa medição é o de detecção por luminescência química, do inglês chemical luminescence detection (CLD), como mostrado na Figura 15 (Rao; Sharma, 2020).

Figura 15 – Desenho esquemático de um analisador CLD



Fonte: Adaptado de Bosch (2005).

Em uma câmara de reação, o gás de teste é misturado com o ozônio (o qual é produzido a partir do oxigênio em uma descarga de alto volume). O teor de monóxido de nitrogênio no gás de teste oxida para dióxido de nitrogênio neste ambiente, sendo que algumas das moléculas estão em estado de excitação. Quando estas moléculas retornam a seu estado básico, a energia é liberada na forma de luz (quimiluminescência). Um detector, por exemplo, um fotomultiplicador, mede a energia luminosa emitida; sob condições específicas, ela é proporcional à concentração de monóxido de nitrogênio no gás de teste (Bosch, 2005).

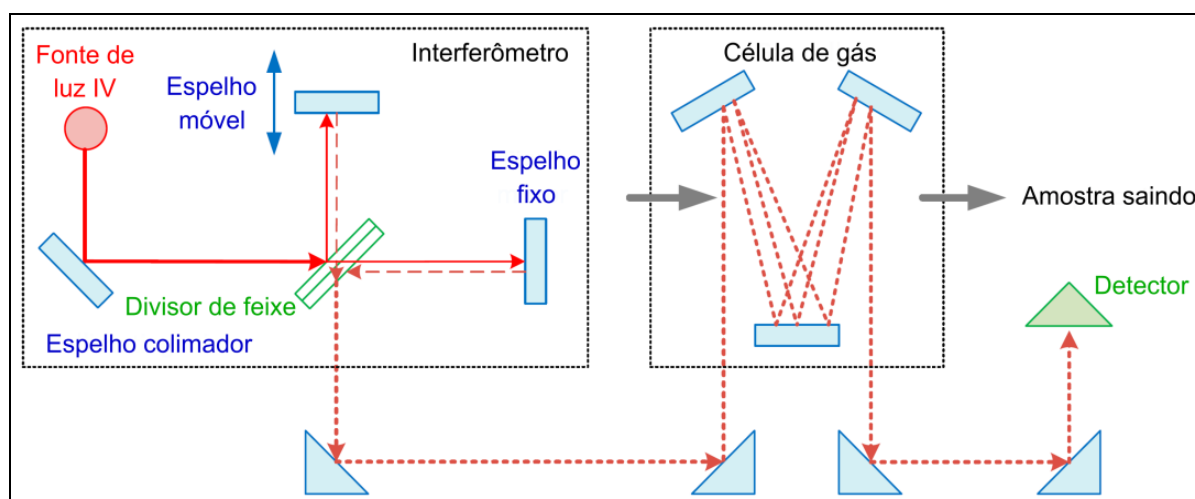
3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Embora os métodos para avaliação das emissões automotivas estejam bem estabelecidos pela ABNT, existem técnicas com ampla aplicação que não estão previstas em norma. Esse é o caso da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês Fourier transform infrared (FTIR), a qual é discutida desde a década de 1980 como alternativa aos métodos padrões. As primeiras aplicações da espectroscopia FTIR em análises de poluentes veiculares foram apresentados por Butler *et al.* (1981), Staab, Klingenberg e Schürmann (1983) e Staab *et al.* (1985). No início, a técnica recebeu muita atenção para o estudo de combustíveis alternativos devido à sua capacidade de discriminar espécies oxidadas em gases de exaustão. São exemplo os estudos de Haack, LaCourse e Korniski (1986), Adachi *et al.* (1992) e Zweidinger, Crews e Braddock (1993). Além disso, a espectroscopia FTIR ganhou popularidade por ser um instrumento capaz de realizar análises multicomponentes simultâneas, ao contrário dos analisadores de emissões convencionais (Gierczak, 1991).

O FTIR pode ser usado para medir substâncias (sólidas, líquidas ou gasosas) que absorvem no IV médio (ou seja, com número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). Como princípio básico da interação matéria-irradiação, a absorção pode ocorrer em níveis de energia intrínseca, específicos para cada molécula. Quando as radiações do IV médio cruzam uma molécula, algumas frequências específicas (ou comprimentos de onda) são absorvidas se corresponderem à transição dos níveis vibracionais da molécula. Muitos compostos absorvem energia IV em um número de onda intrínseco (ou comprimento de onda) proporcionalmente à sua concentração. Em um espectrômetro FTIR, parte da radiação IV é absorvida pela amostra e parte

dela é transmitida. A resposta de absorção e transmissão molecular resultante pode ser utilizada para identificar os componentes da amostra e a sua concentração. O FTIR, comparado a outras técnicas de IV, pode medir muitos componentes em tempo real devido ao uso de um interferômetro, o qual permite a coleta de uma ampla faixa de comprimentos de onda (Giechaskiel; Clairotte, 2021). Esse dispositivo, também chamado de interferômetro de Michelson, foi desenvolvido pelo físico americano Albert Abraham Michelson (1852-1931) para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para fazer medidas de distâncias com incrível exatidão (Skoog *et al.*, 2006). Como mostrado à esquerda da Figura 16, um interferômetro consiste em uma fonte de luz IV, um espelho colimador (para tornar os feixes paralelos), um divisor de feixe e os espelhos fixo e móvel.

Figura 16 – Desenho esquemático de um equipamento FTIR



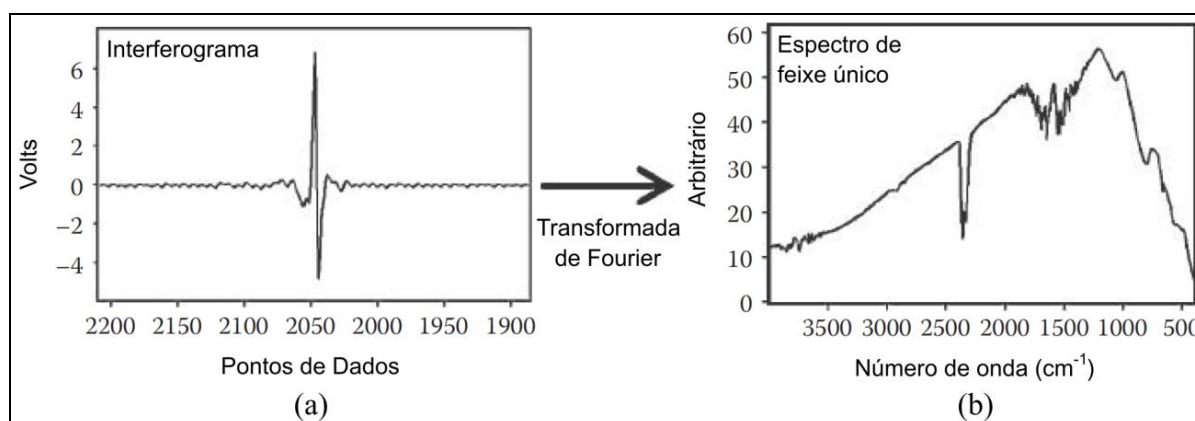
Fonte: Adaptado de Giechaskiel e Clairotte (2021).

A chave para a operação do interferômetro é o divisor de feixe, o qual é geralmente constituído por um espelho semiprateado similar aos espelhos de "um lado só" vistos nas salas policiais de interrogatório. Esse dispositivo permite que uma fração do feixe que o atinge passe através do espelho enquanto outra fração é refletida. O divisor de feixe funciona nas duas direções, de forma que a luz que atinge qualquer um dos lados do divisor seja parcialmente refletida e parcialmente transmitida (Skoog *et al.*, 2006).

O propósito do interferômetro é dividir o feixe incidente em dois feixes e recombiná-los em um feixe único, tendo assim um sinal de interferência (que pode

ser construtiva ou destrutiva). Como o caminho que um feixe percorre tem um comprimento fixo e o outro está mudando constantemente à medida que seu espelho se move, o sinal que sai do interferômetro é o resultado desses dois feixes “interferindo” um no outro. Em seguida, o feixe é conduzido pela célula de gás para interagir com a amostra (gases de exaustão) e finalmente atingir o detector (Figura 16). É nessa região que os dois feixes interagem para formar um padrão de interferência. Como mostrado na Figura 17a, o perfil de intensidade obtido no detector é denominado interferograma (Giechaskiel; Clairotte, 2021; Skoog *et al.*, 2006). Através de uma conversão matemática (transformada de Fourier), o interferograma é convertido em um gráfico de intensidade IV arbitrária pelo número de onda (Figura 17b), chamado espectro de feixe único (Smith, 2011).

Figura 17 – Representação gráfica do (a) interferograma e do (b) espectro de feixe único



Fonte: Adaptado de Smith (2011).

Os detectores IV podem ser divididos em dois tipos: térmicos e quânticos. Os primeiros operam detectando a mudança na temperatura de um material absorvente. O elemento sensor dos detectores piroelétricos usados na maioria dos espectrômetros FTIR era o sulfato de triglicina, do inglês triglycine sulfate (TGS). Contudo, o TGS possui temperatura Curie em torno de 39 °C. Se a temperatura de um detector piroelétrico exceder sua temperatura Curie, a resposta cai para zero. Por isso, o TGS foi substituído na década de 1980 pelo sulfato de triglicina deuterado, do inglês deuterated triglycine sulfate (DTGS), o qual possui temperatura Curie de aproximadamente 49 °C. Recentemente, verificou-se que as propriedades do sulfato de triglicina dopada com l-alanina deuterada, do inglês deuterated l-alanine-doped triglycine sulfate (DLATGS), são ainda mais adequadas para o FTIR e

muitos instrumentos contemporâneos são equipados com esse detector. Os detectores quânticos são baseados na interação da radiação com os elétrons da amostra, fazendo com que os elétrons sejam excitados para um estado de maior energia. A energia de cada fóton é diretamente proporcional ao seu número de onda, e uma transição de um estado para outro ocorrerá apenas se o comprimento de onda da radiação for menor que um valor crítico. Os detectores de semicondutores são frequentemente usados no IV médio e próximo, tendo como exemplo o de telureto de cádmio e mercúrio, do inglês mercury cadmium telluride (MCT) (Griffiths, 2007).

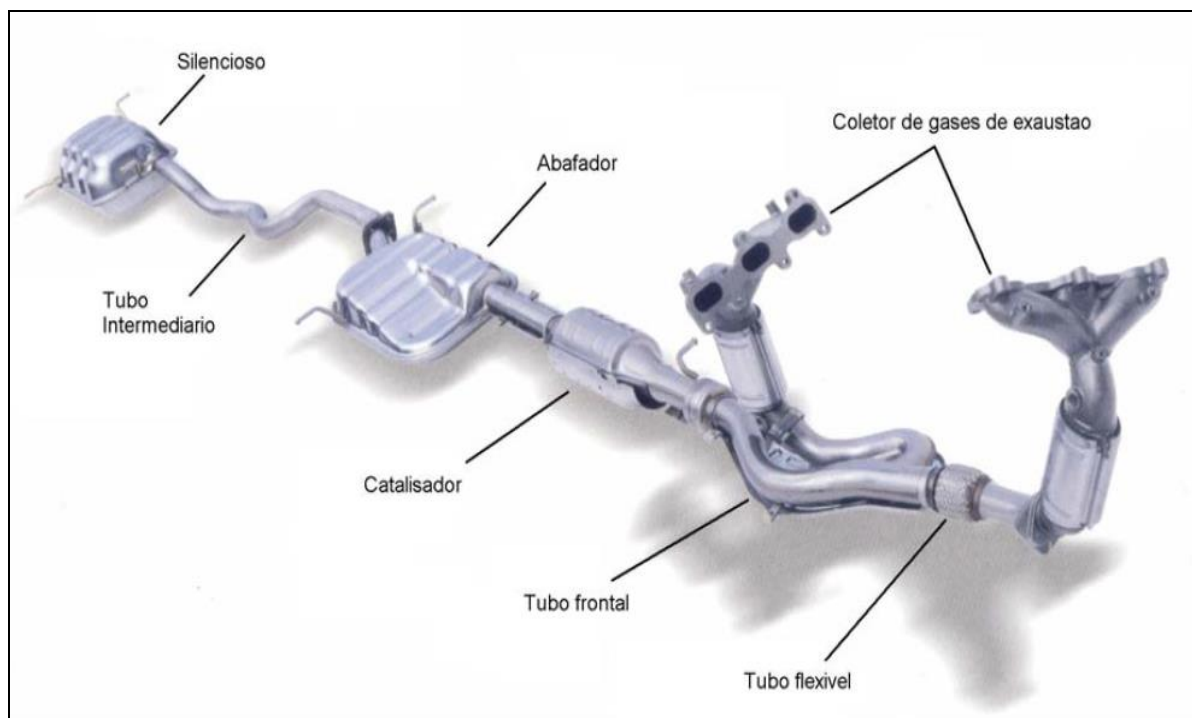
Quando os espectrômetros FTIR apareceram pela primeira vez no mercado, no início dos anos 1970, eram enormes, caros e requeriam ajustes mecânicos frequentes. Com isso, seu uso estava restrito a aplicações especiais nas quais as suas características únicas (alta velocidade, alta resolução, alta sensibilidade e excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda) eram essenciais (Skoog *et al.*, 2006). Além disso, a técnica FTIR não se tornou amplamente aceita na indústria por conta de vários problemas práticos, como complexidade de calibração (devido à sensibilidade cruzada), resposta lenta e baixa precisão de concentração quando comparada às técnicas analíticas regulamentadas (Adachi, 2000). Entretanto, a evolução dos computadores e seus algoritmos possibilitou a construção de um instrumento capaz de medir e analisar os dados em tempo real. Desde então, principalmente na última década, o uso de espectrômetros FTIR se difundiu (Giechaskiel; Clairotte, 2021). Os equipamentos mais modernos se mostram muito confiáveis, de fácil manutenção, custo relativamente menor e com tamanho reduzido, podendo assim ser alocados em bancadas (Skoog *et al.*, 2006).

3.6 Sistema de Escapamento Automotivo

O sistema de escapamento automotivo exerce papel fundamental no desempenho global do veículo, atuando simultaneamente no escoamento dos gases oriundos da combustão, na atenuação de ruído e vibração, na integração com dispositivos de pós-tratamento de emissões e na preservação da durabilidade dos componentes submetidos a elevadas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos. Em veículos leves equipados com motores do ciclo Otto, esse sistema é composto, de modo geral, por coletor de escapamento, tubos de condução,

conversor catalítico, ressonadores e silenciadores, além de elementos de fixação e proteção térmica. Em conjunto, tais componentes devem garantir não apenas a condução eficiente dos gases de exaustão, mas também o atendimento às exigências ambientais e de durabilidade impostas ao setor automotivo (van Basshuysen; Schäfer, 2004; Martyr; Plint, 2012).

Figura 18 – Sistema de exaustão veicular



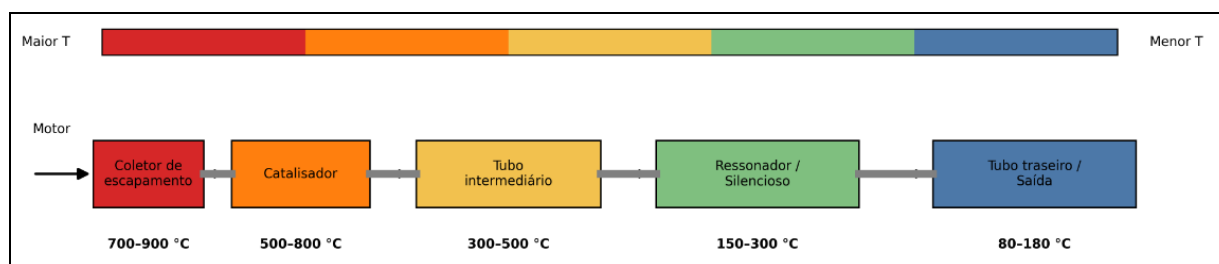
Fonte: Adaptado de Smith (2020).

Nas últimas décadas, a evolução da legislação ambiental e dos sistemas de controle de emissões passou a impor requisitos progressivamente mais rigorosos ao sistema de escapamento. No contexto brasileiro, as fases mais recentes do PROCONVE elevaram o grau de exigência quanto ao controle de poluentes e à durabilidade dos sistemas veiculares, reforçando a necessidade de materiais capazes de suportar, por longos períodos, a exposição a gases quentes e quimicamente ativos (ABNT, 2021; CONAMA, 2018). Dessa forma, o escapamento deixou de ser apenas um sistema de condução de gases e passou a ser entendido como um subsistema crítico do ponto de vista térmico, químico, mecânico e ambiental.

Do ponto de vista funcional, as condições operacionais do sistema de escapamento são particularmente severas. Durante o funcionamento do motor, os

componentes metálicos são expostos a ciclos térmicos repetitivos, gradientes de temperatura, condensação eventual de espécies químicas e à ação direta de compostos gerados na combustão, incluindo monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, etanol não queimado e gases orgânicos não metano (NMOG), entre os quais se destacam os aldeídos. Em motores abastecidos com etanol, essa condição torna-se ainda mais relevante em razão da maior formação de compostos oxigenados, como formaldeído e acetaldeído, os quais podem alterar a severidade química do meio ao qual os materiais do escapamento são submetidos (ABNT, 2021; Giechaskiel; Clairotte, 2021).

Figura 19 – Distribuição qualitativa das temperaturas ao longo do sistema de escapamento automotivo



Fonte: Adaptado de Martyr e Plint (2012).

A escolha dos materiais utilizados no sistema de escapamento deve, portanto, considerar simultaneamente resistência à corrosão, resistência à oxidação em altas temperaturas, estabilidade microestrutural, resistência mecânica, conformabilidade, soldabilidade e custo. Nesse contexto, os aços inoxidáveis assumiram posição de destaque na indústria automotiva, principalmente em substituição a aços carbono aluminizados e outros materiais de menor durabilidade. Entre os aços inoxidáveis mais empregados destacam-se os ferríticos, como o AISI 409, e os austeníticos, como o AISI 304, cuja aplicação depende do nível de exigência térmica e corrosiva de cada região do sistema de exaustão (Callister; Rethwisch, 2018; Sedriks, 1996).

Os aços inoxidáveis ferríticos, como o AISI 409, apresentam custo relativamente menor e desempenho satisfatório em aplicações de média severidade, sendo amplamente utilizados em tubos intermediários, carcaças e silenciadores. Já os aços inoxidáveis austeníticos, como o AISI 304, apresentam maior teor de cromo e níquel, oferecendo melhor resistência à corrosão e maior estabilidade em temperaturas elevadas, o que os torna mais adequados para regiões críticas do

sistema, como o coletor e zonas próximas ao conversor catalítico. Essa distinção é particularmente importante em estudos que envolvem emissões contendo aldeídos e outros compostos orgânicos oxigenados, já que a natureza química do meio pode favorecer mecanismos de degradação localizados e acelerar a perda de integridade superficial dos materiais (Fontana, 1986; Sedriks, 1996).

Além da corrosão, os sistemas de escapamento estão sujeitos a processos simultâneos de oxidação em alta temperatura, fadiga térmica, tensões residuais de fabricação e degradação em regiões soldadas. A ação cíclica da temperatura pode promover expansão e contração sucessivas dos componentes, favorecendo nucleação de trincas, destacamento de filmes de óxidos e perda de continuidade da camada passiva protetora dos aços inoxidáveis. Em paralelo, a presença de compostos aldeídicos e outras espécies provenientes dos NMOG pode intensificar a agressividade química do meio, principalmente em regiões onde há concentração de tensões, descontinuidades geométricas ou variações bruscas de temperatura. Segundo Llewellyn e Hudd (1994), uma parcela significativa dos danos observados em sistemas automotivos está associada à corrosão, enquanto outra parte decorre de fenômenos combinados de fadiga e degradação mecânica.

Sob essa perspectiva, a análise do sistema de escapamento não deve ser limitada apenas ao seu desempenho funcional imediato, mas deve abranger também a interação entre projeto, material, ambiente e condição operacional. Em aplicações automotivas modernas, essa abordagem integrada torna-se essencial, uma vez que a eficiência do sistema depende não apenas do atendimento aos requisitos normativos de emissões e ruído, mas também da capacidade do material em manter sua integridade ao longo da vida útil do veículo. Assim, a seleção criteriosa de materiais para sistemas de escapamento deve considerar o ambiente químico real de operação, incluindo a composição dos gases de exaustão, a presença de aldeídos, a temperatura de serviço e os requisitos de durabilidade e custo.

Nesse sentido, a compreensão da relação entre emissões veiculares, severidade corrosiva do meio e desempenho dos materiais metálicos representa etapa fundamental para o desenvolvimento de sistemas de escapamento mais eficientes, duráveis e ambientalmente sustentáveis. A adoção de ligas mais adequadas e a aplicação de metodologias de seleção de materiais baseadas em critérios técnico-econômicos configuram estratégias promissoras para mitigar os efeitos corrosivos e aumentar a confiabilidade dos componentes expostos aos gases

de exaustão, especialmente em veículos movidos a etanol e em condições de maior exigência regulatória e operacional (Ashby, 2011; Ferrante, 2009).

3.7 Corrosão em materiais metálicos exposto a gases de exaustão

A corrosão de materiais metálicos em sistemas de escapamento automotivo constitui um dos principais mecanismos de degradação responsáveis pela redução da vida útil dos componentes expostos aos gases de exaustão. Em termos gerais, a corrosão pode ser entendida como a deterioração de um material em decorrência de sua interação química ou eletroquímica com o meio ao qual está submetido, resultando em alterações microestruturais, perda de massa, redução de espessura e comprometimento das propriedades mecânicas e funcionais do componente (Fontana, 1986; Sedriks, 1996). Em sistemas de exaustão, essa degradação não ocorre de forma isolada, mas em associação com fenômenos de oxidação em alta temperatura, ciclos térmicos, condensação de espécies químicas agressivas e solicitações mecânicas decorrentes da vibração e do próprio funcionamento do veículo.

Nos sistemas de escapamento automotivo, o ambiente de exposição apresenta características particularmente severas. Os materiais empregados nesses componentes permanecem submetidos a temperaturas elevadas, variações térmicas repetitivas e contato contínuo com uma mistura gasosa complexa, composta por dióxido de carbono, vapor d'água, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, etanol não queimado e compostos orgânicos não metano (NMOG), incluindo aldeídos como formaldeído e acetaldeído. A presença simultânea dessas espécies pode alterar o potencial corrosivo do meio, sobretudo quando há formação de condensados, descontinuidades superficiais ou ruptura local da camada passiva protetora dos aços inoxidáveis (ABNT, 2021; Giechaskiel; Clairotte, 2021).

No caso dos aços inoxidáveis, a resistência à corrosão está fortemente associada à formação de uma película passiva rica em óxidos de cromo, estável e aderente, capaz de reduzir a velocidade de dissolução do metal em meios agressivos. Entretanto, a estabilidade dessa camada depende de fatores como composição química da liga, temperatura, teor de oxigênio no ambiente, presença de espécies redutoras ou oxidantes e ocorrência de defeitos microestruturais ou geométricos. Em condições de serviço severas, como aquelas observadas em

sistemas de escapamento automotivo, a camada passiva pode sofrer degradação local, favorecendo o surgimento de mecanismos como corrosão localizada, oxidação acelerada e perda progressiva da integridade superficial do material (Callister; Rethwisch, 2018; Sedriks, 1996).

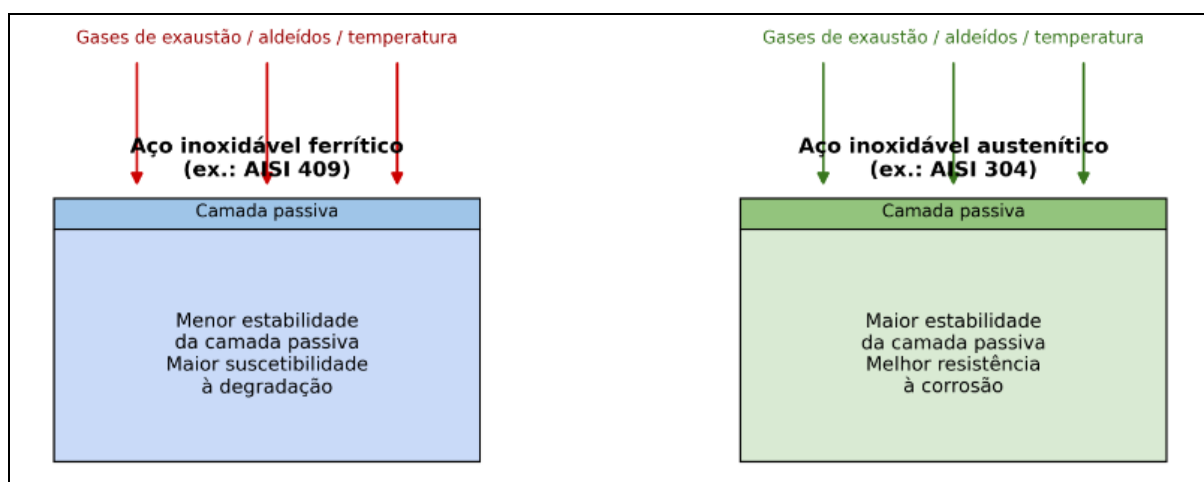
A influência da temperatura sobre os processos corrosivos merece destaque nesse contexto. Em geral, o aumento da temperatura acelera reações químicas e difusivas, favorecendo o crescimento de filmes de óxidos, a instabilidade da película passiva e o aumento da reatividade entre os gases de exaustão e a superfície metálica. Em sistemas automotivos, a combinação entre temperatura elevada e ciclos térmicos pode provocar expansão e contração sucessivas, contribuindo para o aparecimento de trincas superficiais, destacamento de óxidos e exposição de metal fresco ao meio agressivo. Esse comportamento torna-se ainda mais crítico em regiões próximas ao coletor de escapamento e ao conversor catalítico, onde as temperaturas de operação são mais elevadas (van Basshuysen; Schäfer, 2004; Martyr; Plint, 2012).

Além da temperatura, a composição química dos gases desempenha papel decisivo na severidade corrosiva do ambiente. Entre os constituintes dos NMOG, os aldeídos merecem atenção especial devido à sua natureza altamente reativa e à sua relevância nas emissões provenientes da combustão do etanol. Em motores flex abastecidos com esse combustível, compostos como formaldeído e acetaldeído podem ser emitidos em concentrações expressivas, sobretudo em determinadas condições de partida, aquecimento e operação transitória. Embora os mecanismos exatos de interação entre esses compostos e os aços inoxidáveis ainda dependam de aprofundamento experimental, a literatura indica que a presença de compostos orgânicos oxigenados pode favorecer processos de degradação química e intensificar a severidade do ambiente de exaustão, especialmente quando associados à umidade, à temperatura elevada e à exposição prolongada (Fontana, 1986; Giechaskiel; Clairotte, 2021).

Do ponto de vista microestrutural, a susceptibilidade à corrosão também varia conforme a classe do aço inoxidável empregada. Os aços ferríticos, como o AISI 409, possuem menor teor de elementos estabilizadores da passivação quando comparados a ligas austeníticas como o AISI 304, o que pode resultar em desempenho inferior em ambientes de maior agressividade química. Em contrapartida, os aços austeníticos apresentam maior teor de cromo e níquel,

favorecendo a formação de uma camada passiva mais estável e uma melhor resistência à corrosão geral e localizada. Essa diferença torna-se especialmente relevante em aplicações automotivas nas quais o material permanece em contato com gases quentes contendo espécies oxigenadas e compostos potencialmente agressivos ao longo de sua vida em serviço (Llewellyn; Hudd, 1994; Sedriks, 1996).

Figura 20 – Comparação conceitual entre a estabilidade da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos aplicados a sistemas de escapamento automotivo



Fonte: Elaboração própria, com base em Sedriks (1996).

Outro aspecto importante está relacionado à ocorrência de corrosão em regiões soldadas ou em zonas termicamente afetadas, comuns na fabricação de sistemas de escapamento. Nessas regiões, alterações microestruturais locais, tensões residuais e heterogeneidades químicas podem reduzir a resistência à corrosão e tornar o material mais susceptível à degradação localizada. Em sistemas submetidos a ciclos térmicos e à ação de gases agressivos, essas áreas podem atuar como pontos preferenciais para nucleação de falhas, comprometendo a confiabilidade do componente e acelerando sua deterioração (Callister; Rethwisch, 2018; Fontana, 1986).

Em termos de desempenho em serviço, a corrosão em sistemas de escapamento automotivo não deve ser interpretada apenas como uma perda de massa do material, mas como um fenômeno que afeta diretamente a funcionalidade do sistema. A redução de espessura dos tubos, a perfuração localizada, o enfraquecimento de juntas e suportes e a perda de resistência mecânica podem

alterar o escoamento dos gases, aumentar níveis de ruído, comprometer o desempenho de sistemas de pós-tratamento e gerar necessidade de substituição prematura dos componentes. Nesse sentido, a avaliação da corrosão torna-se fundamental não apenas sob a ótica metalúrgica, mas também do ponto de vista de confiabilidade estrutural, durabilidade e custo de manutenção.

Diante disso, a compreensão dos mecanismos de corrosão de materiais metálicos expostos aos gases de exaustão representa uma etapa indispensável para a seleção mais adequada de materiais em sistemas automotivos. A análise integrada entre ambiente químico, temperatura de operação, propriedades do material e condições reais de serviço permite estabelecer critérios mais robustos para a escolha de ligas metálicas com melhor desempenho em aplicações sujeitas à ação de NMOG. Sob essa perspectiva, o estudo da corrosão em aços inoxidáveis aplicados a sistemas de escapamento torna-se especialmente relevante em veículos abastecidos com etanol, nos quais a composição das emissões pode impor desafios adicionais à durabilidade dos componentes e à sustentabilidade do sistema como um todo.

3.8 Modelos Numericos para estimativa da taxa de corrosão

A estimativa da taxa de corrosão por meio de modelos numéricos constitui uma abordagem amplamente utilizada em estudos exploratórios e aplicados de engenharia de materiais, especialmente quando se busca correlacionar variáveis ambientais, químicas e operacionais com o desempenho de materiais metálicos em serviço. Em sistemas de escapamento automotivo, essa abordagem assume particular relevância, uma vez que os componentes estão submetidos simultaneamente a elevadas temperaturas, ciclos térmicos, diferentes concentrações de espécies químicas agressivas e tempos variáveis de exposição, dificultando a reprodução integral dessas condições por ensaios laboratoriais convencionais (Fontana, 1986; Sedriks, 1996).

Nos estudos de corrosão, a taxa de degradação de um material pode ser expressa em função da perda de massa, da redução de espessura ou da profundidade de ataque ao longo do tempo. Entre essas possibilidades, a formulação baseada em perda de massa é uma das mais empregadas, pois permite estabelecer uma relação direta entre o comportamento corrosivo do material e os

parâmetros geométricos e físico-químicos envolvidos. De forma geral, a taxa de corrosão pode ser representada por uma equação do tipo:

$$\text{Taxa de Corrosão (mm/ano)} = \frac{K \times W}{A \times t \times D}$$

Onde:

- K : Constante de conversão (87.6 para mm/ano quando a densidade está em g/cm³ e a perda de massa em mg);
- W : Perda de massa (mg);
- A : Área exposta (cm²);
- T : Tempo de exposição (horas);
- D : Densidade do material (g/cm³).

Essa formulação é consolidada na literatura de corrosão e fornece uma base importante para a estimativa comparativa do desempenho de diferentes materiais em ambientes agressivos (Fontana, 1986; Jones, 1992).

Embora originalmente empregada em estudos com ensaios experimentais de perda de massa, essa equação também pode ser adaptada a abordagens numéricas quando a perda de massa não é medida diretamente, mas estimada a partir da composição do meio, da temperatura e da susceptibilidade do material. Em situações como a abordada no presente trabalho, nas quais o ambiente corrosivo está associado à presença de gases orgânicos não metano (NMOG), especialmente aldeídos oriundos da combustão do etanol, torna-se possível construir um modelo teórico que relacione a severidade química da atmosfera de exaustão com a perda de massa equivalente do material.

Nesse contexto, a severidade corrosiva do meio pode ser associada à concentração de compostos aldeídicos presentes nos gases de exaustão, com destaque para formaldeído e acetaldeído. Considerando que esses compostos apresentam participação relevante nas emissões de motores flex abastecidos com etanol e potencial de interação com superfícies metálicas expostas a altas temperaturas, sua contribuição pode ser incorporada ao modelo por meio de uma variável representativa da concentração total de aldeídos. Assim, admite-se:

$$C_{ald,tot} = C_{HCHO} + C_{CH_3CHO}$$

A partir dessa definição, a perda de massa equivalente do material pode ser estimada por uma relação simplificada entre concentração de aldeídos, área exposta, tempo de exposição e um coeficiente global de corrosão, que representa a sensibilidade do material ao meio analisado. Dessa forma, considera-se:

$$W = \beta \cdot C_{\text{ald,tot}} \cdot A \cdot t$$

em que W é a perda de massa equivalente, $C_{\text{ald,tot}}$ é a concentração total de aldeídos, A é a área exposta, t é o tempo de exposição e β é o coeficiente global de corrosão. Esse coeficiente sintetiza, de maneira simplificada, os efeitos da natureza química do gás, da temperatura do sistema e da resistência intrínseca do material. Assim, para materiais com maior susceptibilidade corrosiva, o valor de β tende a ser mais elevado, enquanto materiais com melhor resistência à corrosão apresentam coeficientes menores.

Substituindo-se a expressão da perda de massa equivalente na equação geral da taxa de corrosão, obtém-se:

$$CR = (K \cdot \beta \cdot C_{\text{ald,tot}} \cdot A \cdot t) / (A \cdot t \cdot D)$$

Que pode ser simplificada para:

$$CR = (K \cdot \beta \cdot C_{\text{ald,tot}}) / D$$

Essa forma simplificada evidencia que, para um determinado material e um dado ambiente corrosivo, a taxa de corrosão torna-se diretamente proporcional à concentração total de aldeídos e inversamente proporcional à densidade do material. Embora a densidade não seja, por si só, um parâmetro de resistência química, sua presença na formulação permite expressar a perda de espessura a partir da perda de massa, tornando o resultado comparável entre diferentes ligas metálicas.

A utilização desse tipo de modelo numérico é particularmente útil em estudos de pré-seleção de materiais, nos quais o objetivo não é reproduzir com exatidão absoluta todos os mecanismos de degradação, mas sim estabelecer uma comparação técnica consistente entre materiais candidatos submetidos a uma mesma condição de severidade química. No presente trabalho, essa abordagem foi

aplicada aos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304, amplamente utilizados em sistemas de escapamento automotivo, permitindo estimar a diferença de comportamento corrosivo entre uma liga ferrítica e uma liga austenítica em ambiente contendo NMOG.

Além da concentração dos aldeídos, a temperatura de exposição constitui variável de elevada relevância para a estimativa da taxa de corrosão. Em sistemas de escapamento, o aumento da temperatura tende a intensificar processos de oxidação, acelerar reações químicas superficiais e alterar a estabilidade da camada passiva dos aços inoxidáveis. Embora o modelo adotado neste trabalho não represente explicitamente uma equação termoquímica detalhada, a influência da temperatura encontra-se implicitamente incorporada ao coeficiente global de corrosão β , que foi considerado em consonância com a severidade térmica do ambiente analisado. Esse procedimento é compatível com abordagens exploratórias em que se busca integrar, em um parâmetro efetivo, o efeito combinado de múltiplas variáveis operacionais (Fontana, 1986; Sedriks, 1996).

Do ponto de vista metodológico, a principal vantagem desse modelo reside em sua capacidade de transformar dados experimentais de emissões em parâmetros comparáveis de desempenho de materiais. A partir das concentrações medidas por FTIR, tornou-se possível estabelecer uma estimativa quantitativa da severidade corrosiva do meio e, conseqüentemente, comparar os materiais quanto à sua suscetibilidade à corrosão em condições de exaustão. Essa estratégia permite integrar o tratamento de dados de emissões à análise de engenharia de materiais, constituindo uma ponte entre a caracterização química do gás e a seleção racional de ligas metálicas.

Por outro lado, deve-se reconhecer que modelos numéricos dessa natureza apresentam limitações inerentes à simplificação do fenômeno corrosivo. A corrosão em sistemas de escapamento automotivo envolve mecanismos simultâneos de oxidação, ataque localizado, influência microestrutural, efeitos de soldagem, ciclos térmicos e possíveis interações com condensados, fatores que não são individualmente resolvidos pela formulação apresentada. Ainda assim, para fins de análise comparativa e seleção preliminar de materiais, o modelo se mostra adequado, uma vez que permite capturar a tendência relativa de desempenho entre diferentes ligas em função das condições químicas determinadas experimentalmente.

Assim, os modelos numéricos para estimativa da taxa de corrosão utilizados neste trabalho não devem ser entendidos como substitutos absolutos dos ensaios laboratoriais de corrosão, mas como ferramentas analíticas de apoio à tomada de decisão em engenharia. Sua aplicação torna possível correlacionar composição das emissões, severidade corrosiva do ambiente e desempenho de materiais metálicos em sistemas de escapamento automotivo, fornecendo subsídios técnicos para a etapa subsequente de seleção de materiais com base em critérios de resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, densidade e custo.

3.9 Seleção de Materiais aplicadas a sistemas automotivos

A seleção de materiais constitui uma etapa estratégica no desenvolvimento de componentes automotivos, uma vez que o desempenho global de um produto depende diretamente da adequação entre propriedades do material, condições de serviço, processo de fabricação e custo. No setor automotivo, essa decisão assume caráter ainda mais crítico, pois os materiais devem atender simultaneamente a requisitos de resistência mecânica, durabilidade, estabilidade térmica, resistência à corrosão, processabilidade e viabilidade econômica, frequentemente sob condições severas de operação e elevada competitividade industrial (Ashby, 2011; Ferrante, 2009).

A crescente exigência por veículos mais eficientes, leves, duráveis e ambientalmente sustentáveis ampliou a importância da seleção racional de materiais na engenharia automotiva. Nas últimas décadas, a indústria passou a demandar componentes que apresentem melhor relação entre desempenho e custo, ao mesmo tempo em que atendam às restrições impostas por normas ambientais, segurança veicular, consumo energético e vida útil em serviço. Nesse contexto, a seleção de materiais deixou de ser uma escolha baseada apenas em tradição de uso ou disponibilidade industrial e passou a ser tratada como um problema de engenharia multicritério, no qual diferentes propriedades devem ser consideradas de forma integrada (Ashby, 2011; Callister; Rethwisch, 2018).

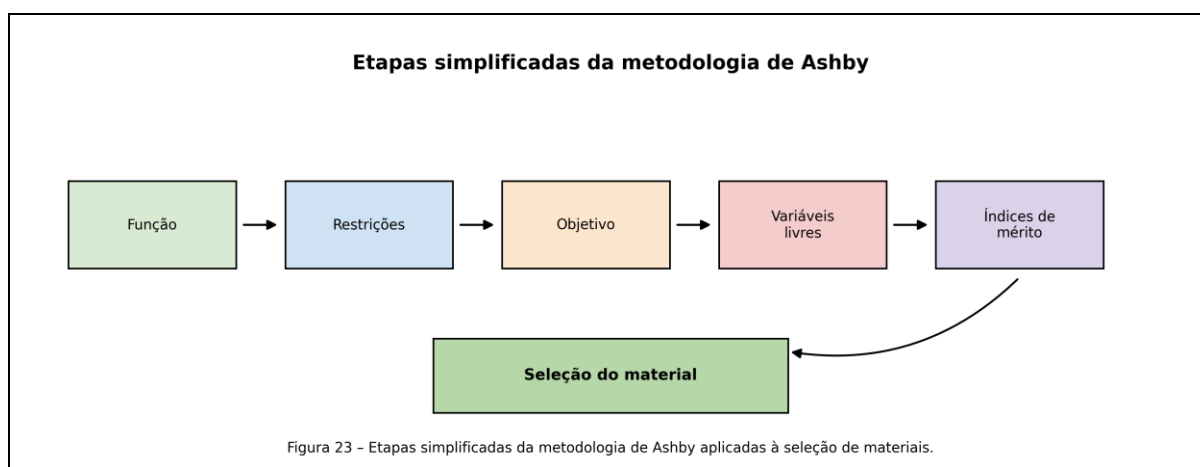
No caso específico dos sistemas de escapamento automotivo, a seleção de materiais é particularmente desafiadora. Esses componentes operam em contato com gases quentes, compostos quimicamente agressivos e ciclos térmicos frequentes, exigindo materiais com boa resistência à corrosão, resistência à

oxidação em altas temperaturas, estabilidade microestrutural, resistência mecânica e soldabilidade. Além disso, por se tratar de componentes fabricados em grande escala, o fator econômico exerce influência decisiva, o que exige equilíbrio entre custo e desempenho. Dessa forma, a escolha do material para aplicação em sistemas de escapamento deve considerar não apenas sua resistência em condições ideais, mas sobretudo seu comportamento em ambiente real de serviço, incluindo a composição dos gases emitidos e a severidade térmica da aplicação (Martyr; Plint, 2012; Sedriks, 1996).

Entre as abordagens sistemáticas mais consolidadas para a seleção de materiais destaca-se a metodologia proposta por Ashby, que organiza o processo de escolha a partir de quatro elementos fundamentais: função, restrições, objetivo e variáveis livres. Nessa metodologia, o problema de seleção é formulado a partir da função que o componente deve desempenhar, das restrições impostas ao projeto, do objetivo principal da seleção e das variáveis que podem ser modificadas, entre elas a escolha do material. A principal contribuição dessa abordagem está na possibilidade de transformar um problema complexo de seleção em uma análise racional baseada em índices de mérito, que relacionam propriedades relevantes do material de acordo com o objetivo do projeto (Ashby, 2011; Ferrante, 2009).

Os índices de mérito representam combinações algébricas entre propriedades que se deseja maximizar e propriedades que se deseja minimizar. Em aplicações estruturais, por exemplo, Ashby propõe índices clássicos como E/ρ , para maximizar rigidez específica, e σ/ρ , para maximizar resistência específica, onde E é o módulo de elasticidade, σ a resistência mecânica e ρ a densidade do material. Em problemas nos quais a corrosão e a estabilidade térmica são determinantes, como no presente estudo, o índice de mérito pode ser adaptado para refletir a relação entre resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, densidade e custo. Essa flexibilidade é uma das principais vantagens da metodologia, pois permite ajustar a análise às condições reais de operação e aos critérios de decisão adotados pelo projeto (Ashby, 2011).

Figura 21 – Etapas simplificadas da metodologia de Ashby aplicadas à seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo



Fonte: Elaboração própria, com base em Ashby (2011) e Ferrante (2009).

No ambiente automotivo, o uso dessa metodologia é especialmente útil porque diferentes componentes do veículo estão sujeitos a exigências específicas e, muitas vezes, conflitantes. Em sistemas de escapamento, por exemplo, a escolha do material deve conciliar resistência à corrosão, resistência à oxidação em alta temperatura, conformabilidade, soldabilidade e viabilidade econômica. Em aplicações dessa natureza, materiais de menor custo, como alguns aços ferríticos inoxidáveis, podem ser adequados em regiões de menor severidade térmica e química, enquanto ligas de maior desempenho, como aços austeníticos, podem ser mais apropriadas em regiões críticas do sistema, ainda que apresentem custo mais elevado. Assim, a seleção de materiais não deve ser vista como uma escolha absoluta, mas como uma decisão técnico-econômica orientada pelas condições locais de operação e pelos requisitos específicos de cada componente (Callister; Rethwisch, 2018; Ferrante, 2009).

No presente trabalho, a aplicação da metodologia de seleção de materiais parte do entendimento de que os gases orgânicos não metano (NMOG), particularmente os compostos aldeídicos oriundos da combustão do etanol, alteram a severidade química do ambiente de exaustão e influenciam diretamente o desempenho dos materiais empregados no sistema de escapamento. Dessa forma, a seleção do material mais adequado deve considerar, de forma integrada, a taxa de corrosão estimada para cada liga, sua resistência a altas temperaturas, sua densidade e seu custo relativo. Essa abordagem permite avançar da simples comparação qualitativa entre materiais para uma análise quantitativa fundamentada

em critérios objetivos e compatíveis com a realidade operacional dos sistemas de exaustão automotiva.

Para a aplicação dessa metodologia, inicialmente definem-se a função e as restrições do problema. Neste caso, a função corresponde à utilização do material em componentes do sistema de escapamento automotivo expostos a gases contendo NMOG. As restrições envolvem a capacidade de resistir à corrosão em ambiente contendo aldeídos, manter desempenho satisfatório em temperatura elevada, apresentar propriedades mecânicas compatíveis com a aplicação e permitir viabilidade industrial. O objetivo central consiste em selecionar o material que ofereça melhor desempenho global, combinando resistência à corrosão, resistência térmica e durabilidade, com densidade e custo compatíveis com a aplicação. As variáveis livres, por sua vez, estão associadas à escolha da liga metálica e, eventualmente, à sua aplicação em diferentes regiões do sistema de exaustão.

A partir dessa formulação, torna-se possível construir índices de mérito específicos para o problema estudado. Considerando que a corrosão foi estimada em termos de taxa de perda de espessura, a resistência à corrosão pode ser associada ao inverso da taxa de corrosão, permitindo a definição de um índice de mérito relacionado à corrosão específica, do tipo:

$$IM_{cor} \propto 1 / (CR \cdot \rho)$$

Nessa formulação, materiais com menor taxa de corrosão e menor densidade apresentam melhor desempenho relativo. De forma complementar, um índice relacionado ao desempenho térmico pode ser construído com base na estabilidade das propriedades mecânicas em temperatura elevada, permitindo incorporar à decisão a resistência do material ao ambiente térmico do escapamento. A combinação desses critérios torna a seleção mais robusta e mais coerente com as exigências reais da aplicação.

Quadro 2 – Critérios de seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo

Critério	Relevância para a aplicação
Resistência à corrosão	Minimiza perda de espessura e falhas prematuras
Resistência a altas temperaturas	Garante estabilidade em serviço
Densidade	Influencia massa e desempenho veicular
Custo	Impacta a viabilidade industrial
Soldabilidade	Influencia fabricação e montagem
Durabilidade	Relaciona-se à vida útil do componente

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sob essa perspectiva, a metodologia de Ashby mostra-se particularmente adequada ao presente estudo, pois permite integrar resultados experimentais de emissões, estimativas numéricas de corrosão e propriedades de materiais em um único processo de decisão. Em vez de limitar a análise à comparação isolada entre ligas, essa abordagem fornece uma estrutura racional para justificar tecnicamente a escolha de materiais alternativos para sistemas de escapamento automotivo. Além disso, possibilita incorporar à análise fatores econômicos, aspecto essencial em aplicações industriais de grande escala, nas quais o melhor material não é necessariamente o de maior desempenho absoluto, mas sim aquele que apresenta a melhor relação entre custo e desempenho em serviço.

Dessa forma, a seleção de materiais aplicada ao setor automotivo, especialmente em sistemas de escapamento expostos a NMOG e aldeídos, deve ser entendida como um processo de engenharia orientado por critérios técnico-econômicos e fundamentado em dados experimentais e modelos analíticos. A utilização da metodologia de Ashby no contexto deste trabalho fornece suporte conceitual para a etapa de comparação entre o desempenho dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304, bem como para a proposição de materiais alternativos mais adequados às condições de operação analisadas. Assim, a abordagem adotada não apenas contribui para a compreensão do problema de corrosão em sistemas de exaustão, mas também oferece subsídios para decisões mais racionais no desenvolvimento de componentes automotivos mais duráveis, eficientes e compatíveis com os desafios ambientais e industriais atuais.

4 MATERIAIS E METODOS

4.1 Descrição Geral do Trabalho Desenvolvido

O presente trabalho foi desenvolvido com abordagem aplicada, de natureza quantitativa e caráter exploratório, tendo como foco a correlação entre as emissões de gases orgânicos não metano (NMOG) provenientes da combustão de etanol hidratado em motores flex e os potenciais efeitos corrosivos desses compostos sobre materiais metálicos empregados em sistemas de escapamento automotivo. A pesquisa foi estruturada de modo a integrar a caracterização experimental das emissões, o tratamento numérico dos dados, a estimativa da taxa de corrosão e a aplicação de metodologias de seleção de materiais, de forma a propor alternativas mais adequadas para o setor automotivo.

Do ponto de vista metodológico, o estudo foi conduzido em quatro etapas principais. A primeira consistiu na obtenção experimental dos dados de emissões em ensaios realizados em dinamômetro de motores, utilizando etanol hidratado como combustível e analisadores de gases baseados em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Nessa etapa, foram identificadas e quantificadas as principais espécies gasosas presentes nos gases de exaustão, com ênfase nos compostos orgânicos não metano e, em especial, nos aldeídos formaldeído e acetaldeído.

A segunda etapa correspondeu ao tratamento dos dados experimentais e à adaptação de uma formulação normativa, com base na NBR 6601, para o cálculo do NMOG em condições de ensaio em dinamômetro de motores. Essa adaptação foi necessária em razão das diferenças entre o ambiente de ensaio de motor e os procedimentos originalmente aplicados a veículos leves completos, permitindo a obtenção de uma metodologia compatível com a realidade experimental adotada neste trabalho e assegurando maior reprodutibilidade no processamento dos resultados.

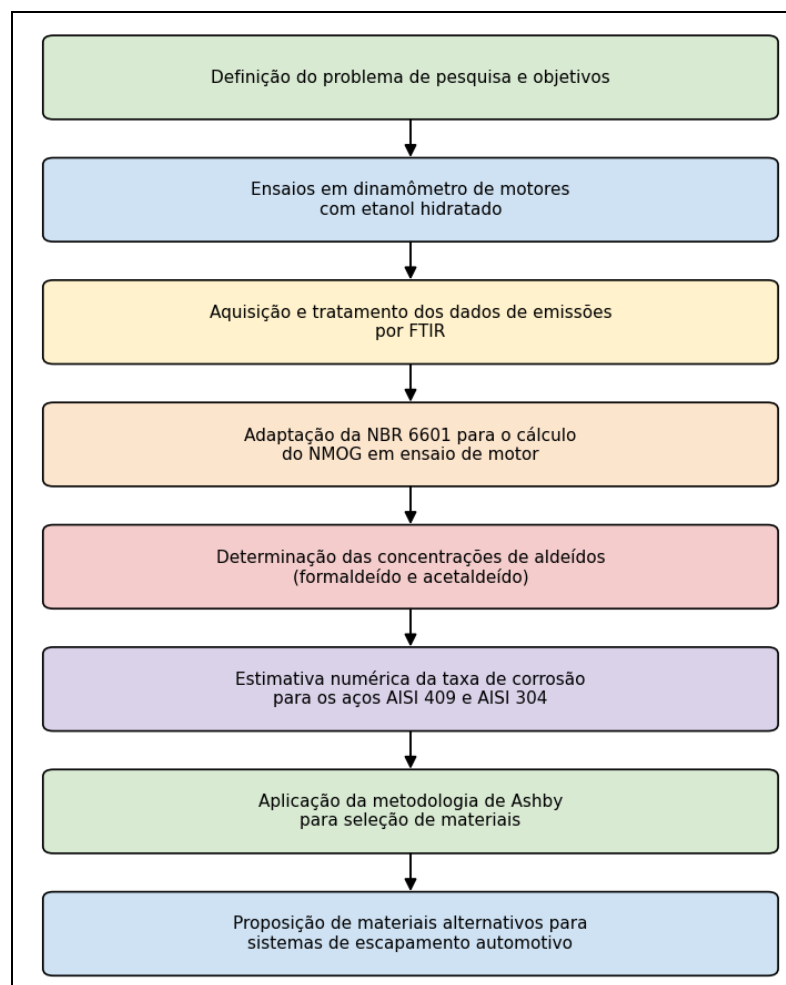
Na terceira etapa, os dados de emissões foram utilizados como variáveis de entrada para um modelo numérico de estimativa da taxa de corrosão, baseado em perda de massa equivalente e na severidade química associada à concentração dos compostos aldeídicos presentes no gás de exaustão. Nessa fase, consideraram-se parâmetros como concentração de formaldeído e acetaldeído, temperatura do

sistema, densidade dos materiais e coeficientes globais de corrosão, de modo a comparar o comportamento teórico dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 frente às condições de operação analisadas. A partir dessa abordagem, buscou-se construir uma relação entre composição química das emissões e desempenho dos materiais em ambiente de exaustão automotiva.

A quarta etapa consistiu na aplicação da metodologia de seleção de materiais proposta por Ashby, considerando critérios de resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, densidade e custo. Com base nos resultados obtidos na etapa anterior, foram formulados índices de mérito capazes de subsidiar a comparação entre os materiais avaliados e de orientar a proposição de alternativas mais adequadas para sistemas de escapamento automotivo. Dessa forma, a pesquisa não se limitou à análise isolada das emissões ou da corrosão, mas procurou integrar esses resultados em um processo de decisão voltado à otimização da escolha de materiais.

Assim, o delineamento geral da pesquisa foi construído de forma sequencial e integrada, partindo da caracterização experimental das emissões e avançando até a análise aplicada de desempenho de materiais. Essa estrutura metodológica permitiu associar dados reais de motores flex abastecidos com etanol à avaliação do comportamento corrosivo de ligas metálicas e à seleção racional de materiais, oferecendo uma abordagem compatível com os objetivos propostos neste estudo e com as demandas atuais de durabilidade, desempenho e sustentabilidade no setor automotivo.

Figura 22 – Fluxograma do Estudo



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.2 Material

Para a realização dos ensaios, foi selecionado o motor da família Global Small Engine (GSE), popularmente conhecidos como *FireFly*, fabricados por montadora localizada no estado de Minas Gerais. De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA, 2022), os veículos *flex* representam aproximadamente 90% dos automóveis licenciados em 2021 no Brasil, justificando assim a escolha de motores *flex* para a análise das emissões de gases orgânicos não metano (NMOG).

O Motor N3 (Figura 23) é um motor Firefly a combustão FLEX que está presente nos modelos na versão 1.0 litro dos veículos comercializados nacionalmente. O motor possui três cilindros com 77 cv de potência. O torque máximo são de 10,9 m.kgf que aparece a 3.250 rpm, sua dimensão de pistão e

cilindro são de 333 cm³ cada e o deslocamento chega a 999 cm³, conforme informado pelo Engenheiro Automotivo Gerson Borini.

Figura 23 – Motores GSE N3



Fonte: Adaptado Fortunatti (2021).

Os ensaios utilizarão etanol hidratado (EHC) como combustível, fornecido pela VIBRA ENERGIA, cujas propriedades físico-químicas foram previamente determinadas e estão descritas no Quadro 3. A escolha do etanol como combustível baseia-se no contexto da matriz energética brasileira e na crescente adoção de biocombustíveis no setor automotivo, o que reforça a relevância da caracterização dos gases aldeídos emitidos durante a combustão.

Quadro 3 – Propriedades Etanol Hidratado

Odor e limite de odor:	Característico, Limite de odor: 180 ppm
pH	6,0 – 8,0
Ponto de fusão / ponto de congelamento	- 117°C
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	77°C
Ponto de fulgor	15°C (vaso fechado)
Taxa de evaporação	Não disponível.
Inflamabilidade (sólido, gás)	Produto inflamável.
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Superior: 19 % Inferior: 3,3 %
Pressão de vapor	5,8 KPa a 20°C
Densidade de vapor	1,6 (ar = 1)
Densidade relativa	0,8 (água a 4°C = 1)
Solubilidade	Miscível em água, éter etílico, acetona e clorofórmio. Solúvel em benzeno.
Coeficiente de partição – n – octanol / água	Log Kow, -0,32
Temperatura de auto-ignição	363°C
Temperatura de decomposição	Não disponível.
Viscosidade	1,20 cP à 20°C

Fonte: Vibra Energia (2023).

Os sistemas de escapamento automotivo são amplamente compostos por aços inoxidáveis, em razão de suas propriedades intrínsecas de resistência à corrosão e altas temperaturas, características essenciais para componentes expostos a gases agressivos oriundos da combustão (Smith, 2021; Doe, 2023). Neste estudo, serão analisados os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304, materiais selecionados estrategicamente para a aplicação dos cálculos da taxa de corrosão.

A composição química e as propriedades mecânicas desses materiais são apresentadas na Tabela 5, servindo como base para o cálculo da taxa de corrosão em função da concentração dos gases emitidos durante a combustão do etanol nos motores flex.

Tabela 5 – Características Aço Inoxidável

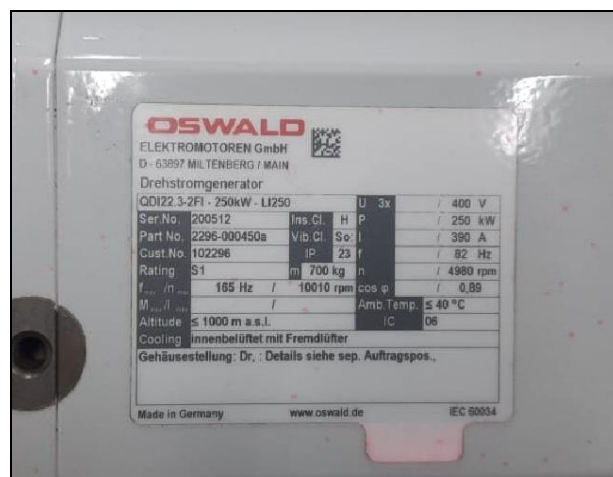
Composição / Propriedades	Aço Inoxidável 409	Aço inoxidável 304
	Ferrítico	Austenítico
Cromo (Cr)	10,5 – 11,75 %	18,0 – 20,0 %
Níquel (Ni)	≤ 0,5 %	8,0 – 10,5 %
Carbono (C)	≤ 0,08 %	≤ 0,08 %
Manganês (Mn)	≤ 1,0 %	≤ 2,0 %
Silício (Si)	≤ 1,0%	≤ 1,0 %
Fósforo (P)	≤ 0,045 %	≤ 0,045 %
Enxofre (S)	≤ 0,03 %	≤ 0,03 %
Ferro (Fe)	Base	Base
Resistência a Tração	380 – 450 MPa	505 – 735 MPa
Limite de Escoamento	170 – 240 MPa	215 – 275 MPa
Alongamento	20 – 25 %	40 – 60 %
Dureza:	190 HB	92 HRB

Fonte: International Stainless Steel Forum (2019).

4.3 Equipamentos

A preparação utilizada neste estudo envolve a aplicação do dinamômetro modelo DYNAS3 LI 250, fabricado pela Horiba, especificamente projetado para a mensuração de variáveis relacionadas à partida do motor. Este equipamento consiste em uma máquina CA com acionamento variável, sendo amplamente empregado em ensaios de motores devido à sua versatilidade e precisão nos registros de dados operacionais. As especificações técnicas detalhadas do equipamento estão apresentadas na Figura 24 (Horiba, 2023).

Figura 24 – Especificações Técnicas



Fonte: Adaptado de Horiba (2023).

Para análise dos gases NMOG, será utilizado o equipamento AVL SESAM i60 FT SII (Figura 25) que possui um sistema de medição de gases de escape Fourier-Transform InfraRed (FTIR), que é capaz de medir mais de 20 componentes de gás simultaneamente (Quadro 4), incluído óxido nitroso e amônia. O software de operação é o touchscreen iGEM SESAM).

Figura 25 – Equipamento AVL SESAM i60 FT SII



Fonte: AVL (2023).

Quadro 4 – Lista de Gases

Componentes a serem Analisados	Limites de detecção (ppm)	Observação
CO	0 – 100.000	Conforme Proncove L8
CO ₂	0 – 200.000	Conforme Proncove L8
NO _x	0 – 10.000	Conforme Proncove L8
C ₂ H ₅ OH (EtOH)	0 – 20.000	NBR 6601
CH ₃ CHO (MeCHO)	0 – 3.000	NBR 6601
NO ₂	0 – 1.000	-
NO	0 – 10.000	-
H ₂ O	0 – 250.000	-
N ₂ O	0 – 1.000	-
NH ₃	0 – 1.000	-
CH ₄	0 – 3.000	-
C ₂ H ₂	0 – 1.000	-
C ₂ H ₄	0 – 1.000	-
C ₂ H ₆	0 – 1.000	-
C ₃ H ₆	0 – 1.000	-
C ₃ H ₈	0 – 1.000	-
C ₄ H ₆	0 – 1.000	-
IC ₅	0 – 1.000	-
NC ₅	0 – 1.000	-
NC ₈	0 – 1.000	-
AHC	0 – 1.000	-
CH ₃ OH (MeOH)	0 – 1.000	-
HCHO	0 – 1.000	NBR 6601
COS	0 – 200	-
SO ₂	0 – 1.000	-
HNCO	0 – 300	-
HCN	0 – 500	-
HCOOH	0 – 1.000	-
HCG	0 – 10.000	-
HCD	0 – 10.000	-
HCE	0 – 10.000	-
NMHC	0 – 10.000	-

Fonte: AVL (2023).

O Equipamento possui uma leitura de aquisição de dados de 5 Hz para todos os gases, o que permite uma leitura em tempo real, sendo ideal para investigação

aprofundada de processos. Todos os componentes são medidos em uma única varredura usando a mesma sonda de amostra na mesma célula de gás de medição e são perfeitamente síncronos e alinhados no tempo.

4.4 Procedimento experimental para caracterização das emissões

Os ensaios experimentais foram realizados em Sala de prova de Motores, utilizando um motor ciclo Otto flexfuel da família GSE FireFly, instalado em bancada dinamométrica Horiba DYNAS3 LI 250. O motor foi abastecido exclusivamente com etanol hidratado combustível (EHC), conforme especificação vigente da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Durante os ensaios, o motor foi operado em condição estabilizada de funcionamento, permitindo a obtenção de concentrações representativas dos compostos presentes nos gases de exaustão. Os gases emitidos foram coletados diretamente na linha de escapamento e conduzidos ao analisador por meio de linha aquecida, de forma a minimizar fenômenos de condensação e preservar a composição da amostra gasosa.

A caracterização química das emissões foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), equipamento capaz de identificar e quantificar simultaneamente diferentes espécies químicas presentes na corrente gasosa. Foram monitorados formaldeído (HCHO), acetaldeído (CH₃CHO), etanol não queimado (C₂H₅OH), metano (CH₄), hidrocarbonetos totais (THC) e demais compostos relevantes para o cálculo do NMOG.

Foram realizados dez ensaios experimentais independentes, cada um com duração de 90 s. A campanha experimental foi dividida em dois grupos de condições iniciais do sistema de pós-tratamento. No primeiro grupo, composto por cinco ensaios, o catalisador apresentava temperatura inicial de aproximadamente 15 °C. No segundo grupo, também composto por cinco ensaios, a temperatura inicial do catalisador era de aproximadamente 23 °C. Durante cada ensaio, as concentrações das espécies químicas presentes nos gases de exaustão foram monitoradas continuamente por meio do sistema FTIR.

A adoção de duas condições iniciais de temperatura teve como objetivo avaliar a influência do estado térmico do sistema de exaustão sobre a formação dos compostos monitorados, especialmente os aldeídos presentes na fração NMOG.

Para cada ensaio, foram obtidos os valores médios de concentração das espécies químicas de interesse, constituindo a base de dados utilizada na adaptação do cálculo do NMOG, na construção do índice de severidade corrosiva (IRSC) e na estimativa numérica da taxa de corrosão dos materiais avaliados.

Previamente à realização dos ensaios, foram estabelecidas as condições operacionais do motor e verificados os parâmetros necessários ao correto funcionamento do sistema de medição. Essa etapa incluiu a preparação do motor, a conferência das condições do combustível, a estabilização do sistema de exaustão e a checagem dos equipamentos de aquisição de dados. O objetivo foi garantir que os sinais obtidos apresentassem consistência e repetibilidade, minimizando interferências associadas a variações não controladas do sistema experimental.

Após a aquisição experimental, os dados foram exportados para planilhas eletrônicas e submetidos a procedimentos de verificação de consistência, remoção de valores discrepantes e organização das variáveis de interesse. As concentrações médias de formaldeído, acetaldeído, etanol, metano e hidrocarbonetos totais foram então utilizadas na adaptação da metodologia de cálculo do NMOG, bem como no desenvolvimento do índice de severidade corrosiva e na estimativa numérica da taxa de corrosão dos materiais avaliados.

4.5 Cálculo adaptado do NMOG

Nesse contexto, com o intuito de tornar o cálculo de NMOG mais coerente considerando o cenário deste estudo, uma otimização dos cálculos de NMOG, previstos na norma NBR 6601, foi proposta.

A primeira alteração realizada nos cálculos é em relação a Equação 4, a qual não é mais representativa, uma vez que ela abrange o cálculo do NMHC total incluindo a distância percorrida e as emissões para cada fase, visto que os testes foram realizados em dinamômetro motor não sendo possível mensurar a distância percorrida.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \rightarrow \text{Emissões por fases} \leftarrow \end{array} \right] \\
 NMHC = 0,43 \times \left(\frac{NMHC_{fase1} + NMHC_{fase2}}{D_{fase1} + D_{fase2}} \right) + 0,57 \times \left(\frac{NMHC_{fase2} + NMHC_{fase3}}{D_{fase2} + D_{fase3}} \right) \\
 \left[\begin{array}{c} \rightarrow \text{Considera a distância} \\ \text{percorrida das fases} \leftarrow \end{array} \right]
 \end{array}
 \end{array}$$

Desta forma, a Equação 4 foi suprida e a Equação 5 foi considerada, esta resume o cálculo do NMHC para uma fase apenas.

$$NMHC_M = v_{ed} \times d_{THC} \times \left\{ \left[THC_e - THC_d \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] - Fr_{CH_4} \times \left[CH_{4e} - CH_{4d} \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \right\} \times 10^{-6}$$

A razão de diluição (RD), obtida pela Equação 7, não foi considerada, uma vez que esse fator é referente às análises feitas no sistema de amostragem em volume constante, sampling (CVS), onde o gás de exaustão é diluído no ar ambiente. Neste estudo, o volume da amostra será obtido por meio do cálculo dos gases de exaustão brutos, sem diluição. Tendo em vista que a amostra não passará por um venturi, ou seja, não é possível ter a vazão exata. O volume será obtido por meio do tempo de teste e vazão de cada equipamento, estes últimos obtidos por meio dos manuais dos equipamentos. Portanto, já que não haverá o RD, não será necessário aplicá-lo na fórmula.

$$\begin{array}{c}
 NMHC_M = v_{ed} \times d_{THC} \times \left\{ \left[THC_e - THC_d \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] - Fr_{CH_4} \times \left[CH_{4e} - CH_{4d} \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \right\} \times 10^{-6} \\
 \begin{array}{c} \searrow \quad \swarrow \\
 RD = \frac{CO_{2ES}}{CO_{2e} + (HC_e + CO_e) \times 10^{-4}} \quad (7)
 \end{array}
 \end{array}$$

Posteriormente, foi inserido o tempo de duração do teste nesta fórmula. Com isso, os resultados passaram a ser expressos em gramas por segundo [g/s]. Dito isso, a equação referente ao cálculo de NMHC total foi reformulada para a seguinte apresentação:

$$NMHC = \frac{v_e \times d_{THC} \times [(THC) - Fr_{CH_4} \times (CH_4)] \times 10^{-6}}{t} \quad (12)$$

Onde:

- t : intervalo temporal de análise do teste [s].

Os hidrocarbonetos totais, do inglês total hydrocarbons (THC), e o metano (CH_4) foram inseridos apenas uma vez na equação. Da mesma forma, o cálculo da emissão de etanol não queimado, formaldeído e acetaldeído foram alterados e considerados somente os gases do tubo de escapamento.

A massa de etanol emitida pelo veículo em cada fase do ciclo é dada pela Equação 9, esta foi suprimida pela Equação 8, que calcula a emissão ponderada de etanol (ETOH). Além disso, assim como realizado anteriormente, a razão de diluição (RD) não foi considerada, já que o fator é referente às análises feitas no sistema de amostragem de volume constante.

$$M_e = V_{e_d} \times d_e \times \left[C_{ee} - C_{ed} \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-6} \quad (13)$$

Assim, a equação 8, para o cálculo de ETOH, foi alterada para a seguinte forma:

$$ETOH = \frac{v_e \times d_{ETOH} \times (ETOH_e) \times 10^{-6}}{t}$$

De forma semelhante, para o cálculo Aldeídos (HCHO e CH_3CHO), a Equação 11 foi suprimida

$$M_i = V_{e_d} \times d_i \times \left[C_i - C_{id} \times \left(1 - \frac{1}{RD} \right) \right] \times 10^{-6}$$

E a Equação 10 foi alterada para as seguintes formas para HCHO e CH_3CHO .

$$\text{HCHO} = \frac{v_e \times d_{\text{HCHO}} \times (\text{HCHO}_e) \times 10^{-6}}{t} \quad (14)$$

$$CH_3CHO = \frac{v_e \times d_{CH_3CHO} \times (CH_3CHO_e) \times 10^{-6}}{t} \quad (15)$$

As fórmulas adaptadas foram compiladas no Quadro 5 seguinte para melhor visualização e interpretação.

Quadro 5 – Fórmulas para cálculo do NMOG adaptadas da norma NBR 6601 considerando tempo

A	Hidrocarbonetos não metano (NMHC)	$\frac{v_e \times d_{THC} \times [(THC) - Fr_{CH_4} \times (CH_4)] \times 10^{-6}}{t}$
B	Etanol (ETOH)	$\frac{v_e \times d_{ETOH} \times (ETOH_e) \times 10^{-6}}{t}$
C	Formaldeído (HCHO)	$\frac{v_e \times d_{HCHO} \times (HCHO_e) \times 10^{-6}}{t}$
D	Acetaldeído (CH ₃ CHO)	$\frac{v_e \times d_{CH_3CHO} \times (CH_3CHO_e) \times 10^{-6}}{t}$
E	Hidrocarboneto não metano não oxigenados (NONMHC)	$A - d_{THC} \times \left(2 \times \frac{ETOH}{d_{ETOH}} \times Fr_{ETOH} + \frac{HCHO}{d_{HCHO}} \times Fr_{HCHO} + 2 \times \frac{CH_3COH}{d_{CH_3COH}} \times Fr_{CH_3COH} \right)$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, considerando a seguinte estrutura para a otimização do cálculo do NMOG foi considerada:

$$NMOG = E \times \frac{MIR_{NONMHC_{comb}}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + B \times \frac{MIR_{ETOH}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + C \times \frac{MIR_{HCHO}}{MIR_{NMOG_{A22}}} + D \times \frac{MIR_{CH_3CHO}}{MIR_{NMOG_{A22}}}$$

4.6 Índice de severidade corrosiva

A construção de um índice de severidade corrosiva foi adotada neste trabalho com o objetivo de sintetizar, em um parâmetro único, a agressividade do ambiente gasoso ao qual os materiais do sistema de escapamento automotivo estão expostos. Essa abordagem foi desenvolvida para permitir a correlação entre os resultados experimentais de emissões, obtidos nos ensaios em dinamômetro de motores, e a análise comparativa do comportamento dos aços inoxidáveis avaliados, constituindo uma etapa intermediária entre o tratamento dos dados de emissões e a estimativa numérica da taxa de corrosão.

A necessidade de construção desse índice decorre do fato de que a severidade corrosiva do meio de exaustão não depende exclusivamente da presença de um único composto, mas do efeito combinado de diferentes espécies químicas, de sua concentração relativa e das condições térmicas de operação do sistema. No caso específico deste estudo, os compostos aldeídicos presentes nos gases orgânicos não metano (NMOG), especialmente formaldeído e acetaldeído, foram considerados os principais contribuintes para a agressividade química do meio, em razão de sua relevância nas emissões de motores flex abastecidos com etanol e de seu potencial de interação com superfícies metálicas expostas a temperaturas elevadas (Fontana, 1986; Giechaskiel; Clairotte, 2021; Sedriks, 1996).

Dessa forma, o índice de severidade corrosiva foi formulado a partir da concentração dos aldeídos monitorados experimentalmente, associada à condição térmica do sistema de escapamento. A lógica adotada parte do entendimento de que a presença simultânea de compostos reativos e temperatura elevada tende a intensificar os processos de degradação superficial, favorecendo a ruptura da camada passiva, a oxidação acelerada e o aumento da susceptibilidade corrosiva dos materiais. Assim, o índice foi construído para representar, de maneira simplificada e comparável, a ação conjunta da composição química do gás e da temperatura de exposição.

Inicialmente, foi definida a concentração total de aldeídos como a soma das concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidas nos ensaios de emissões, segundo a expressão:

$$C_{ald,tot} = C_{HCHO} + C_{CH_3CHO}$$

Em que $C_{ald,tot}$ representa a concentração total de aldeídos, C_{HCHO} a concentração de formaldeído e C_{CH_3CHO} a concentração de acetaldeído.

Essa formulação permitiu consolidar em um único parâmetro a contribuição dos principais compostos aldeídicos identificados experimentalmente, viabilizando sua utilização nas etapas subsequentes do modelo.

Quadro 6 – Variáveis empregadas na construção do índice de severidade corrosiva

Parâmetro	Descrição	Unidade
C_{HCHO}	Concentração de formaldeído	ppm
C_{CH_3CHO}	Concentração de acetaldeído	ppm

C_ald,tot	Concentração total de aldeídos	ppm
f_T	Fator térmico de ponderação	adimensional
IRSC	Índice de Risco de Severidade Corrosiva	adimensional

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dessa definição, foi proposto o Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), expresso como uma função da concentração total de aldeídos e de um fator térmico representativo da condição de exposição do material no sistema de escapamento. De forma geral, o índice foi considerado como:

$$\text{IRSC} = \text{C_ald,tot} \cdot \text{f_T}$$

em que IRSC representa o índice de risco de severidade corrosiva, C_ald,tot é a concentração total de aldeídos e f_T corresponde ao fator térmico adotado para representar a influência da temperatura do sistema sobre a agressividade do meio. Nessa formulação, quanto maior a concentração de aldeídos e quanto mais severa a condição térmica, maior o valor do índice e, conseqüentemente, maior a severidade corrosiva atribuída ao ambiente de exaustão.

Para fins deste trabalho, o fator térmico foi tratado como um parâmetro adimensional de ponderação, definido de forma a incorporar qualitativamente o efeito da temperatura sobre os mecanismos de corrosão e oxidação dos materiais metálicos. Essa escolha metodológica foi adotada porque, embora a temperatura exerça influência direta sobre a cinética de degradação dos materiais, o objetivo do índice não foi reproduzir integralmente o fenômeno termoquímico, mas sim introduzir, no processo de avaliação comparativa, um termo capaz de representar a intensificação da severidade corrosiva em condições de maior exigência térmica. Dessa forma, o IRSC foi concebido como um índice de natureza comparativa, adequado à análise exploratória proposta nesta pesquisa.

A utilização do IRSC permitiu organizar os resultados experimentais em níveis relativos de severidade corrosiva, servindo de base para a interpretação da agressividade química dos gases de exaustão e para a comparação entre os materiais avaliados. Em termos práticos, o índice funcionou como um parâmetro intermediário entre a caracterização das emissões e a modelagem da taxa de corrosão, uma vez que forneceu uma medida sintética da condição ambiental à qual

os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 foram considerados expostos. Com isso, foi possível integrar variáveis originalmente obtidas em escalas distintas, como concentração de gases e condição térmica, em uma mesma lógica de análise.

Do ponto de vista da interpretação dos resultados, valores mais elevados de IRSC foram associados a condições de maior potencial de degradação dos materiais, indicando ambientes mais severos para aplicação em sistemas de escapamento automotivo. Por outro lado, valores menores do índice corresponderam a condições de menor agressividade relativa. Essa classificação permitiu, posteriormente, relacionar o ambiente químico às taxas de corrosão estimadas e à aplicação da metodologia de seleção de materiais, reforçando o papel do índice como ferramenta integradora dentro da abordagem metodológica adotada.

Ressalta-se que o IRSC não foi concebido como um parâmetro absoluto de corrosão, nem como substituto de ensaios específicos de degradação em laboratório. Sua função, no escopo desta dissertação, consistiu em fornecer uma métrica comparativa de severidade do ambiente de exaustão, compatível com os dados experimentais disponíveis e com o modelo numérico de estimativa da taxa de corrosão desenvolvido. Nesse sentido, o índice mostrou-se metodologicamente adequado à proposta do trabalho, pois permitiu transformar dados experimentais de emissões em um parâmetro interpretativo diretamente útil para a avaliação dos materiais e para a etapa de seleção via metodologia de Ashby.

Assim, a construção do índice de severidade corrosiva representou uma etapa essencial da metodologia, ao possibilitar a integração entre composição química das emissões, condição térmica de exposição e desempenho esperado dos materiais metálicos no sistema de escapamento automotivo. A adoção desse índice contribuiu para tornar mais robusta a análise comparativa entre os aços inoxidáveis estudados, além de fornecer suporte técnico para a proposição de materiais alternativos mais adequados às condições de operação consideradas nesta pesquisa.

4.7 Metodologia de Ashby

A etapa final da metodologia consistiu na aplicação da metodologia de seleção de materiais proposta por Ashby, com o objetivo de comparar o desempenho dos materiais avaliados e subsidiar a proposição de alternativas mais

adequadas para sistemas de escapamento automotivo expostos a emissões contendo gases orgânicos não metano (NMOG). Essa abordagem foi adotada por permitir a integração entre propriedades dos materiais, condições de serviço e requisitos do projeto, transformando o problema de escolha do material em uma análise racional baseada em critérios quantitativos de desempenho (Ashby, 2011; Ferrante, 2009).

No contexto deste trabalho, os conceitos da metodologia de seleção de materiais proposta por Ashby foram utilizados como referência para a comparação de materiais candidatos à aplicação em sistemas de escapamento automotivo. Considerando as condições de operação avaliadas, foram selecionados para análise os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304, amplamente empregados ou tecnicamente viáveis para componentes submetidos a gases de exaustão.

A função atribuída ao material foi resistir às condições de operação do sistema de escapamento, caracterizadas pela exposição contínua aos gases provenientes da combustão do etanol e por temperaturas elevadas de serviço. As restrições consideradas envolveram a necessidade de resistência à corrosão em ambiente contendo aldeídos, estabilidade térmica, integridade mecânica durante a operação e aplicabilidade industrial no setor automotivo.

O objetivo da análise consistiu em comparar o desempenho dos materiais frente às condições de severidade corrosiva identificadas experimentalmente. Para isso, foi empregado o índice de mérito proposto neste trabalho (IM_{cor}), que relaciona a taxa de corrosão estimada e a densidade do material, permitindo uma avaliação integrada entre durabilidade e eficiência em massa.

Com base nos valores calculados de taxa de corrosão e no índice de mérito adotado, foi realizada uma análise comparativa entre os materiais avaliados, permitindo identificar aquele com melhor desempenho para as condições estudadas. Dessa forma, os conceitos da metodologia de Ashby foram utilizados como suporte à interpretação dos resultados e à comparação dos materiais, sem a pretensão de realizar uma seleção completa a partir de um banco abrangente de materiais. A partir dessa formulação, foram definidos os critérios de comparação dos materiais, tomando-se como base os resultados experimentais e numéricos obtidos nas etapas anteriores da pesquisa. Os principais critérios considerados foram: taxa de corrosão estimada, comportamento em altas temperaturas, densidade e custo relativo. A taxa de corrosão foi utilizada como parâmetro representativo da resistência do material

ao ambiente químico do escapamento, sendo tratada como variável central na comparação entre as ligas. O desempenho em altas temperaturas foi considerado em função da exigência térmica do sistema de exaustão, enquanto a densidade foi incluída por sua influência sobre a massa do componente. O custo relativo foi incorporado por sua relevância industrial e por seu impacto direto na viabilidade de aplicação do material em escala automotiva.

Quadro 7 – Critérios adotados na aplicação da metodologia de Ashby

Critério	Parâmetro utilizado	Justificativa
Resistência à corrosão	Taxa de corrosão estimada	Representa a susceptibilidade do material ao ambiente químico
Resistência térmica	Desempenho em alta temperatura	Necessária para operação no sistema de escapamento
Densidade	Massa específica da liga	Relaciona-se à massa do componente
Custo	Custo relativo do material	Influencia a viabilidade industrial
Durabilidade	Interpretação integrada dos critérios	Relaciona-se à vida útil esperada

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nesses critérios, foi formulado um índice de mérito relacionado à resistência à corrosão específica, tomando-se como referência a lógica proposta por Ashby para problemas de seleção multicritério. Considerando que a corrosão foi estimada em termos de taxa de perda de espessura, a resistência à corrosão foi associada ao inverso da taxa de corrosão. Dessa forma, o índice de mérito de corrosão foi definido conforme a expressão:

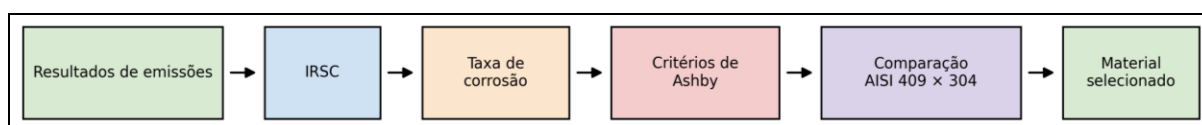
$$IM_{cor} \propto 1 / (CR \cdot \rho)$$

Em que IM_{cor} representa o índice de mérito associado à resistência à corrosão específica, CR corresponde à taxa de corrosão estimada e ρ representa a densidade do material. Nessa formulação, materiais com menor taxa de corrosão e menor densidade apresentam maior índice de mérito, sendo, portanto, mais favoráveis sob o ponto de vista da aplicação em sistemas de escapamento.

De forma complementar, o desempenho térmico foi considerado qualitativamente a partir da estabilidade da liga em condições de operação do

escapamento, especialmente em regiões sujeitas a temperaturas mais elevadas. Embora este trabalho não tenha desenvolvido um índice térmico independente com base em ensaios de alta temperatura, a resistência térmica foi incorporada ao processo de seleção como critério técnico adicional, uma vez que o material selecionado deve ser capaz de manter integridade estrutural e funcional ao longo do serviço. Assim, a metodologia adotada contemplou tanto a análise quantitativa da severidade corrosiva quanto a avaliação qualitativa da adequação térmica das ligas candidatas.

Figura 26 – Aplicação simplificada da metodologia de Ashby na seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo



Fonte: Elaborado pelo autor.

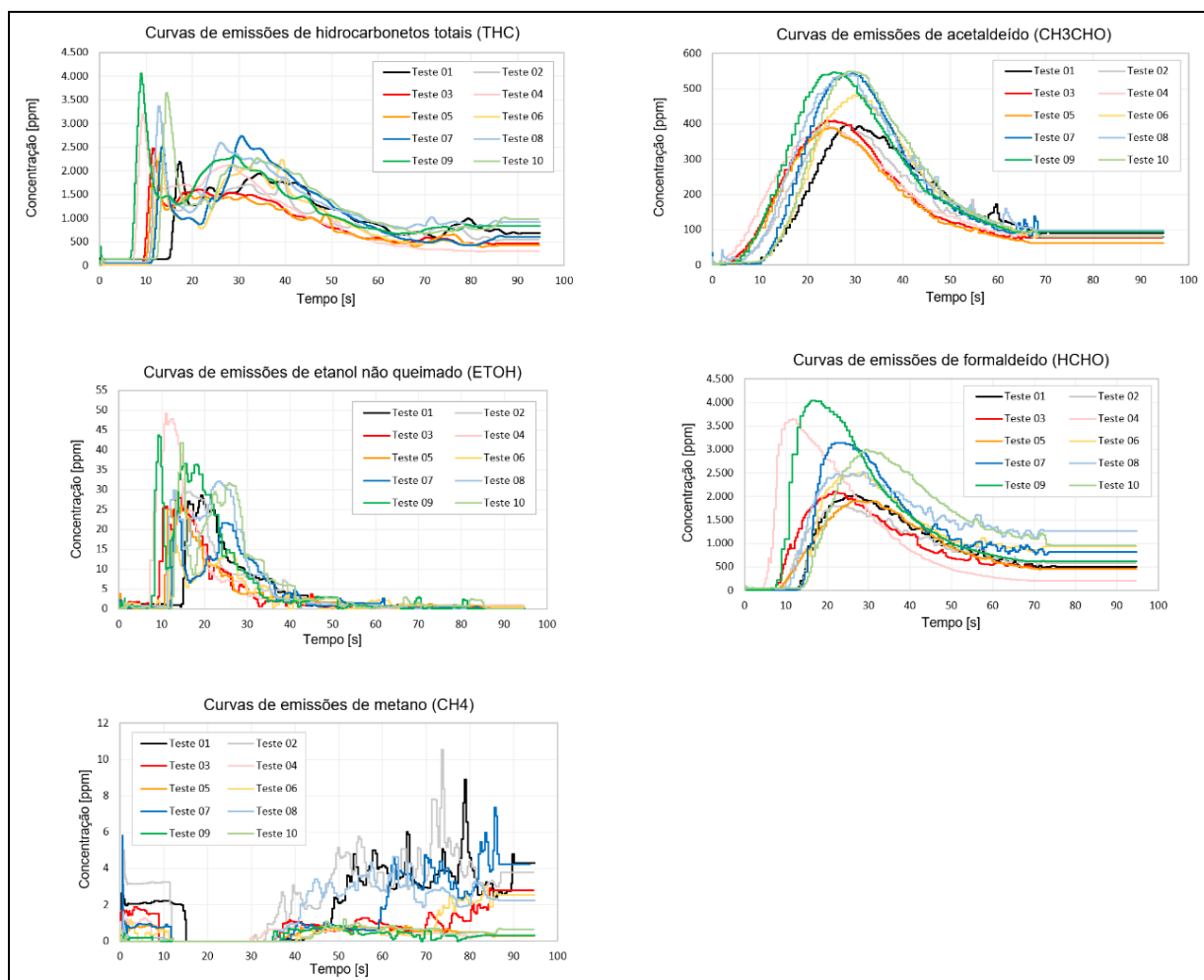
A aplicação dessa abordagem permitiu comparar os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 sob uma mesma base metodológica. O aço AISI 409, por se tratar de uma liga ferrítica amplamente utilizada em sistemas de escapamento automotivo, foi considerado como referência de uso corrente, sobretudo por apresentar custo mais reduzido e boa aplicabilidade industrial. O aço AISI 304, por sua vez, foi considerado como material de comparação devido ao seu melhor desempenho esperado em resistência à corrosão e maior estabilidade da camada passiva em ambientes quimicamente mais agressivos. A análise conjunta entre taxa de corrosão estimada, densidade e resistência térmica permitiu verificar que, embora o AISI 409 apresente vantagem econômica, o AISI 304 tende a oferecer desempenho superior sob condições de maior severidade química, especialmente na presença de compostos aldeídicos em maiores concentrações.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização das Emissões do Motor N3 e Calculo do NMOG

As curvas de emissão de concentração (ppm) em função do tempo para os compostos THC, ETOH, CH₄, CH₃CHO e HCHO são apresentadas Figura 27.

Figura 27 – Resultados SESAM FTIR



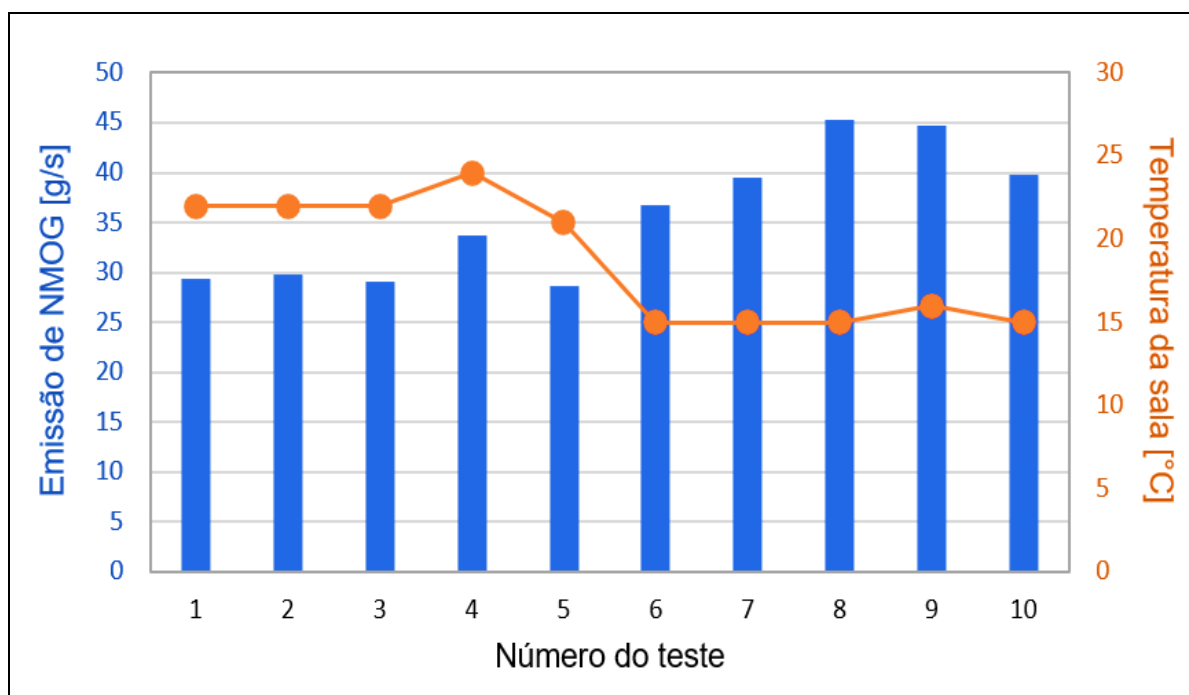
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como os picos maiores de emissões são observados nos primeiros segundos, conforme já esperado, entre 10 a 30 segundos. A única exceção observada é em relação a curva do CH₄. As análises por FTIR apresentam como vantagem a possibilidade de detecção de valores mínimos, alta precisão de sensibilidade e medição de muitos poluentes simultaneamente. Entretanto, pode-se ter dificuldade para a detecção de hidrocarbonetos. Autores mostram que emissões

de escapamento de veículos, medidas pelo equipamento FTIR, mesmo quando avaliadas diretamente no tubo de escapamento ou em túnel de diluição, fornecem resultados comparáveis aos obtidos por outras técnicas analíticas amplamente consolidadas. Entretanto, para a quantificação de hidrocarbonetos, desvios mais significativos podem ser observados em função das limitações inerentes aos métodos de medição e da complexidade da composição química da corrente gasosa (Clairotte et al., 2012; Villanueva et al., 2018). Ainda, sugere-se que as medidas de CH_4 , nos instantes iniciais estejam abaixo do limite de detecção do equipamento, que dependendo da configuração e operação do equipamento, podem variar entre 1 a 10 ppm. Contudo, essa discrepância não prejudica o cálculo de NMOG, uma vez que seus valores são muito baixos em relação aos dos demais compostos e pouco afetará o resultado final.

Após a extração dos resultados de emissão, um cálculo de NMOG foi realizado para cada um dos dez ensaios e os seus valores foram plotados na Fig. 3. Como visto, os valores de emissão apresentaram pouca discrepância. Para o caso dos testes com referência a 15 °C, a variação foi de 15%. Já para os ensaios realizados a 22 °C de referência, uma variação de 19% foi observada.

Figura 28 – Valores de emissão de NMOG e temperatura da sala durante os testes



Fonte: Elaborado pelo Autor.

De uma forma geral, os resultados são considerados satisfatórios para a análise pretendida neste trabalho. As diferenças apresentadas pelas emissões de NMOG podem ser atribuídas ao tempo necessário para o conversor catalítico aquecer, assim como o ar ambiente e os fluidos de arrefecimento do motor.

Outro parâmetro apresentado na Fig. 3 é a temperatura da sala durante os testes. Como visto, as emissões de NMOG possuem relação inversa à temperatura do ar ambiente: quanto maior a temperatura da sala, menor a emissão; quanto menor a temperatura, maior a emissão. Tal resultado era esperado, uma vez que a emissão de NMOG está diretamente relacionada à temperatura do sistema de pós-tratamento e do catalisador veicular, especialmente durante a fase de partida a frio do motor. Nessa condição, a baixa temperatura do catalisador reduz sua eficiência de conversão, favorecendo a emissão de compostos orgânicos parcialmente oxidados, incluindo aldeídos e outros componentes do NMOG (Heywood, 2018; Johnson, 2009).. Isso porque, nos momentos iniciais da partida o catalisador ainda não atingiu sua temperatura ideal de funcionamento, o que reduz sua eficiência na conversão de poluentes. Em temperaturas baixas o motor demora ainda mais para atingir a temperatura de operação e consequentemente o catalisador aquece mais lentamente. Dessa forma, em climas frios o controle de NMOG é ainda mais desafiador. Além disso, especialmente em temperaturas ambientes mais baixas, a eficiência da combustão do etanol é reduzida devido à sua menor volatilidade e ao calor de vaporização mais elevado. Estudos indicam ainda que as emissões de etanol não queimado são mais elevadas nos primeiros segundos após a partida do motor, diminuindo à medida que o motor e o catalisador atingem suas temperaturas ideais de operação. Além do etanol não queimado, a combustão incompleta durante a partida a frio também aumenta as emissões de aldeídos, como o acetaldeído e o formaldeído.

5.2 Construção do índice de severidade corrosiva

No presente estudo, os compostos aldeídicos formaldeído e acetaldeído foram adotados como principais marcadores da severidade química do ambiente, em razão de sua relevância entre os gases orgânicos não metano (NMOG) emitidos durante a combustão do etanol hidratado em motores flex. Os resultados experimentais mostraram que a concentração de acetaldeído variou entre 300 e 400

ppm, enquanto o formaldeído apresentou concentrações mais elevadas, na faixa de 1500 a 4500 ppm. Esses resultados evidenciam a predominância do formaldeído na composição aldeídica do gás de exaustão, indicando que esse composto exerce contribuição mais significativa para a agressividade química do meio analisado.

A partir desses dados, foi definida a concentração total de aldeídos ($C_{ald,tot}$) como a soma das concentrações de formaldeído e acetaldeído, conforme a Equação 1:

$$C_{ald,tot} = C_{HCHO} + C_{CH_3CHO}$$

Aplicando-se essa formulação aos valores experimentais obtidos, foram determinados os cenários de menor e maior severidade química observados nos ensaios. Para a condição mínima, correspondente a 1500 ppm de formaldeído e 300 ppm de acetaldeído, obteve-se:

$$C_{ald,tot,min} = 1500 + 300 = 1800 \text{ ppm}$$

Para a condição máxima, correspondente a 4500 ppm de formaldeído e 400 ppm de acetaldeído, obteve-se:

$$C_{ald,tot,max} = 4500 + 400 = 4900 \text{ ppm}$$

Esses valores mostram que a concentração total de aldeídos no ambiente de exaustão variou entre 1800 e 4900 ppm, evidenciando uma amplitude significativa de severidade química entre os ensaios realizados. Essa variação reforça a importância de considerar a composição dos gases emitidos na avaliação do desempenho dos materiais do sistema de escapamento, sobretudo quando se busca relacionar emissões reais de motores flex ao comportamento corrosivo de ligas metálicas.

Tabela 6 – Concentração total de aldeídos e índice de severidade corrosiva

Cenário	Formaldeído (ppm)	Acetaldeído (ppm)	$C_{ald,tot}$ (ppm)	f_T	IRSC
Mínimo	1500	300	1800	1,0	1800

Máximo	4500	400	4900	1,0	4900
--------	------	-----	------	-----	------

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a concentração total de aldeídos definida, foi então formulado o Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), conforme a Equação 2:

$$\text{IRSC} = C_{\text{ald,tot}} \cdot f_T$$

em que f_T representa o fator térmico de ponderação, introduzido para incorporar qualitativamente a influência da temperatura sobre a severidade do ambiente corrosivo. A adoção desse fator justifica-se pelo fato de que a temperatura elevada, típica dos sistemas de escapamento automotivo, tende a intensificar mecanismos de oxidação, acelerar reações de superfície e comprometer a estabilidade da camada passiva dos aços inoxidáveis, especialmente em meios contendo espécies químicas reativas (Martyr; Plint, 2012; Sedriks, 1996).

Para fins de aplicação comparativa, o fator térmico foi tratado neste trabalho como um parâmetro adimensional, assumindo valor unitário na condição de referência adotada para os cálculos. Dessa forma, o IRSC passou a coincidir numericamente com a concentração total de aldeídos, preservando, contudo, sua interpretação como índice integrado de severidade química e térmica. Assim, foram obtidos os seguintes valores: IRSC mínimo = 1800 e IRSC máximo = 4900.

A interpretação desses resultados indica que a condição de maior emissão de aldeídos apresentou um índice de severidade corrosiva aproximadamente 2,7 vezes superior à condição mínima. Esse resultado é relevante, pois mostra que pequenas variações relativas nas concentrações individuais de acetaldeído e, principalmente, aumentos mais expressivos no formaldeído, produzem elevação significativa da severidade corrosiva do ambiente de exaustão. Em outras palavras, o formaldeído mostrou-se o principal responsável pela elevação do IRSC, o que está em consonância com sua predominância entre os aldeídos quantificados experimentalmente.

Do ponto de vista da discussão dos resultados, o IRSC mostrou-se uma ferramenta útil para converter dados experimentais de emissões em um parâmetro comparativo de agressividade do meio. Em vez de analisar isoladamente as concentrações de cada composto, o índice permitiu organizar os resultados em

níveis relativos de severidade, facilitando a comparação entre cenários de operação e servindo de base para a etapa seguinte de estimativa da taxa de corrosão. Essa abordagem também permitiu integrar variáveis originalmente obtidas em escalas distintas, como composição química e condição de exposição, em uma mesma lógica interpretativa.

Além disso, a construção do IRSC revelou-se metodologicamente consistente com os objetivos do trabalho, pois criou uma ponte entre a caracterização das emissões e a seleção de materiais. Ao sintetizar a severidade química do ambiente em um índice comparável, tornou-se possível relacionar diretamente os resultados experimentais dos ensaios em dinamômetro ao desempenho esperado dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 no sistema de escapamento automotivo. Dessa forma, o índice não apenas auxiliou a interpretação dos dados de emissões, mas também forneceu suporte técnico para a modelagem da corrosão e para a aplicação da metodologia de Ashby na seleção de materiais.

Ressalta-se, contudo, que o IRSC foi concebido como um índice de natureza comparativa e exploratória, e não como parâmetro absoluto de corrosão. Sua função, no escopo desta dissertação, consistiu em representar de forma sintética a severidade do ambiente de exaustão com base nos compostos mais relevantes para a pesquisa, permitindo a análise relativa entre diferentes condições experimentais. Mesmo com essa limitação, o índice mostrou-se adequado para a finalidade proposta, pois capturou de forma clara a influência da composição aldeídica sobre a agressividade potencial do meio.

Assim, os resultados obtidos para o Índice de Risco de Severidade Corrosiva confirmam que o ambiente de exaustão de motores flex abastecidos com etanol apresenta variações importantes de agressividade química, fortemente influenciadas pela concentração de formaldeído e acetaldeído. A construção desse índice constituiu, portanto, uma etapa essencial da análise, ao fornecer um parâmetro integrador que conecta emissões, severidade do meio e desempenho esperado dos materiais metálicos avaliados neste trabalho.

Com base nos valores de IRSC obtidos, procedeu-se à estimativa numérica da taxa de corrosão dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304, conforme apresentado no item 5.3.

5.3 Taxa de Corrosão

A partir dos valores obtidos para o Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), procedeu-se à estimativa numérica da taxa de corrosão dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304, com o objetivo de comparar o comportamento dessas ligas quando expostas ao ambiente de exaustão proveniente da combustão de etanol hidratado em motores flex. Essa etapa foi conduzida com base no modelo numérico apresentado no Capítulo 4, no qual a taxa de corrosão foi relacionada à concentração total de aldeídos, à densidade do material e a um coeficiente global de corrosão representativo da susceptibilidade da liga ao meio analisado.

Considerando os resultados experimentais obtidos por FTIR, a concentração total de aldeídos variou entre 1800 ppm, na condição de menor severidade, e 4900 ppm, na condição de maior severidade. Como discutido no item 5.3, esses valores corresponderam, respectivamente, aos cenários mínimo e máximo de agressividade química do ambiente de exaustão. Dessa forma, a estimativa da taxa de corrosão foi realizada para ambas as condições, permitindo analisar o comportamento dos materiais sob diferentes níveis de severidade corrosiva.

A formulação adotada para a estimativa da taxa de corrosão foi expressa por:

$$CR = (K \cdot \beta \cdot C_{ald,tot}) / D$$

em que CR representa a taxa de corrosão em mm/ano, K é a constante de conversão, β corresponde ao coeficiente global de corrosão do material, $C_{ald,tot}$ é a concentração total de aldeídos e D é a densidade da liga metálica considerada. Para os cálculos deste estudo, foram adotadas as densidades típicas de 7,75 g/cm³ para o aço inoxidável AISI 409 e 8,00 g/cm³ para o aço inoxidável AISI 304. Além disso, foram considerados coeficientes globais de corrosão distintos para cada material, de modo a refletir sua diferença esperada de desempenho frente ao ambiente químico analisado.

Para o aço inoxidável AISI 409, os resultados indicaram taxas de corrosão estimadas variando de aproximadamente 0,040 mm/ano na condição de menor severidade a 0,11 mm/ano na condição de maior severidade. Esses valores evidenciam que o aumento da concentração de aldeídos no gás de exaustão influencia diretamente a intensificação da taxa de corrosão estimada, demonstrando

a sensibilidade dessa liga às variações da severidade química do meio. Em termos relativos, a elevação da concentração total de aldeídos de 1800 para 4900 ppm produziu aumento expressivo da taxa de corrosão, confirmando a relação proporcional entre a agressividade do ambiente e o nível de degradação previsto pelo modelo.

Para o aço inoxidável AISI 304, os valores estimados foram inferiores aos observados para o AISI 409 em ambas as condições analisadas. A taxa de corrosão calculada variou de aproximadamente 0,018 mm/ano na condição de menor severidade para 0,048 mm/ano na condição de maior severidade. Esse comportamento indica maior resistência da liga austenítica ao ambiente de exaustão contendo compostos aldeídicos, o que está de acordo com sua composição química e com a maior estabilidade esperada da camada passiva formada em sua superfície. Embora o aumento da concentração de aldeídos também tenha produzido elevação da taxa de corrosão para o AISI 304, a magnitude dessa variação foi menor em comparação com o aço ferrítico.

Tabela 7 – Taxas de corrosão estimadas para os aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304

Cenário	C_ald,tot (ppm)	CR AISI 409 (mm/ano)	CR AISI 304 (mm/ano)
Mínimo	1800	0,040	0,018
Máximo	4900	0,11	0,048

Fonte: Elaborado pelo autor.

A comparação entre os dois materiais mostra que, nas condições avaliadas, o aço inoxidável AISI 409 apresentou taxa de corrosão aproximadamente 2,2 a 2,3 vezes superior à do AISI 304. Esse resultado é particularmente relevante para a análise do desempenho de materiais aplicados a sistemas de escapamento automotivo, pois indica que, embora ambos os materiais sejam tradicionalmente empregados nesse tipo de aplicação, sua resposta ao ambiente contendo NMOG e aldeídos não é equivalente. Em termos práticos, os resultados sugerem que o AISI 304 apresenta maior robustez em condições de maior severidade química, ao passo que o AISI 409 tende a ser mais sensível ao aumento da concentração de compostos aldeídicos.

Do ponto de vista da discussão, esse comportamento pode ser interpretado a partir das diferenças metalúrgicas entre as duas ligas. O aço inoxidável AISI 409, de natureza ferrítica, possui menor teor de elementos estabilizadores da passivação quando comparado ao AISI 304, o que tende a reduzir sua resistência à corrosão em ambientes mais agressivos. Já o AISI 304, de estrutura austenítica e com maior teor de cromo e níquel, apresenta maior capacidade de formar e manter uma camada passiva estável, o que contribui para seu melhor desempenho frente à exposição a compostos orgânicos oxigenados e condições térmicas mais severas. Assim, os resultados numéricos obtidos neste trabalho são coerentes com o comportamento esperado dessas ligas em serviço.

Outro aspecto importante observado foi a forte influência da composição aldeídica, especialmente do formaldeído, sobre a taxa de corrosão estimada. Como o formaldeído apresentou concentração significativamente superior à do acetaldeído nos ensaios realizados, sua contribuição para a concentração total de aldeídos e, conseqüentemente, para o aumento da severidade corrosiva do meio foi predominante. Dessa forma, o crescimento das taxas de corrosão entre os cenários mínimo e máximo pode ser associado principalmente ao aumento da concentração de formaldeído no gás de exaustão. Esse resultado reforça a relevância da caracterização detalhada das emissões na avaliação do desempenho de materiais metálicos em sistemas de escapamento.

Embora os valores obtidos sejam derivados de um modelo numérico simplificado, sua interpretação é tecnicamente relevante, pois permite estabelecer uma comparação consistente entre os materiais sob as mesmas condições de exposição. Nesse sentido, o modelo não foi utilizado como substituto direto de ensaios laboratoriais de corrosão, mas como ferramenta analítica para estimar tendências relativas de comportamento entre ligas metálicas candidatas à aplicação. Essa abordagem mostrou-se adequada ao escopo da pesquisa, uma vez que possibilitou integrar dados reais de emissões a uma análise de desempenho de materiais orientada à seleção de ligas mais adequadas.

Assim, os resultados da estimativa da taxa de corrosão indicam que o ambiente de exaustão de motores flex abastecidos com etanol pode representar condição significativamente mais severa para ligas ferríticas como o AISI 409 quando comparadas a ligas austeníticas como o AISI 304. A partir dessa constatação, torna-se possível avançar para a etapa seguinte da análise, na qual os

resultados de corrosão são incorporados à metodologia de Ashby para a seleção de materiais, conforme apresentado no item 5.5.

Com base nas diferenças observadas entre as taxas de corrosão estimadas para as ligas avaliadas, procedeu-se à aplicação da metodologia de Ashby para a seleção do material mais adequado ao sistema de escapamento automotivo, conforme apresentado no item 5.5.

5.3 Seleção de Materiais

Com base nos resultados experimentais de emissões, na construção do Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC) e na estimativa numérica da taxa de corrosão, procedeu-se à aplicação da metodologia de Ashby para a seleção do material mais adequado ao sistema de escapamento automotivo nas condições analisadas neste estudo. Essa etapa teve como objetivo transformar os resultados obtidos nas fases anteriores em critérios objetivos de decisão, permitindo comparar o desempenho dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 sob uma mesma base metodológica.

A aplicação da metodologia partiu da definição dos elementos fundamentais do problema de seleção. A função atribuída ao material foi sua utilização em componentes do sistema de escapamento automotivo submetidos à ação de gases de exaustão contendo compostos aldeídicos, em ambiente de elevada temperatura. As restrições envolveram a necessidade de resistência à corrosão, estabilidade em altas temperaturas, integridade estrutural mínima e viabilidade de aplicação industrial. O objetivo consistiu em identificar o material com melhor desempenho global, conciliando resistência à corrosão, resistência térmica, densidade e custo. As variáveis livres corresponderam às ligas metálicas candidatas à aplicação, representadas neste trabalho pelos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304.

A partir dessa formulação, foram definidos os critérios de comparação dos materiais com base nas condições reais de severidade química identificadas nos ensaios. Os parâmetros centrais para a análise foram a taxa de corrosão estimada, o comportamento esperado em altas temperaturas, a densidade da liga e seu custo relativo. Entre esses critérios, a taxa de corrosão assumiu papel principal, por representar diretamente a susceptibilidade do material ao ambiente químico caracterizado pelos compostos aldeídicos emitidos durante a combustão do etanol.

A resistência em alta temperatura foi considerada como critério complementar, dada a exposição contínua dos componentes do escapamento a ciclos térmicos e a regiões de temperatura elevada. A densidade foi incluída por sua influência sobre a massa do componente, enquanto o custo relativo foi considerado por sua relevância para a viabilidade industrial da aplicação.

Com base na lógica proposta por Ashby, foi então formulado um índice de mérito relacionado à resistência à corrosão específica, expresso por:

$$IM_{cor} \propto 1 / (CR \cdot \rho)$$

Em que IM_{cor} representa o índice de mérito associado à resistência à corrosão específica, CR corresponde à taxa de corrosão estimada e ρ representa a densidade do material. Nessa formulação, materiais com menor taxa de corrosão e menor densidade apresentam maior valor de índice de mérito, sendo, portanto, mais favoráveis para a aplicação proposta.

Utilizando-se os valores médios de taxa de corrosão estimados no item 5.4, foram adotados para comparação os seguintes parâmetros: para o aço inoxidável AISI 409, densidade de 7,75 g/cm³ e taxa de corrosão média aproximada de 0,075 mm/ano, obtida a partir da faixa de 0,040 a 0,11 mm/ano; para o aço inoxidável AISI 304, densidade de 8,00 g/cm³ e taxa de corrosão média aproximada de 0,033 mm/ano, correspondente à faixa de 0,018 a 0,048 mm/ano. A partir desses valores, verifica-se que o produto $CR \cdot \rho$ é significativamente menor para o aço inoxidável AISI 304, resultando em índice de mérito de corrosão superior ao do AISI 409.

Em termos qualitativos, essa diferença indica que, embora o AISI 304 apresente densidade ligeiramente superior, sua taxa de corrosão significativamente menor compensa essa desvantagem, tornando-o mais adequado sob o ponto de vista da resistência à corrosão específica. Esse resultado é coerente com a análise anterior, que mostrou maior susceptibilidade corrosiva do AISI 409 em ambiente contendo formaldeído e acetaldeído, especialmente em condições de maior severidade química. Assim, a aplicação do índice de mérito proposto confirmou, de forma quantitativa, a superioridade do AISI 304 em relação ao AISI 409 no cenário estudado.

Além da resistência à corrosão, a análise considerou o desempenho em altas temperaturas como critério técnico complementar. Embora esse parâmetro não

tenha sido expresso por um índice independente no presente estudo, sua consideração mostrou-se necessária em função das condições de operação do sistema de escapamento automotivo. Em regiões mais próximas ao coletor e ao conversor catalítico, onde a temperatura de serviço é mais elevada, a maior estabilidade da camada passiva e o melhor desempenho térmico esperado do AISI 304 reforçam sua adequação para aplicação em pontos críticos do sistema. Em contrapartida, o AISI 409, embora mais suscetível à corrosão, pode ainda representar uma alternativa tecnicamente aceitável em regiões menos severas do escapamento, especialmente quando o critério econômico assume maior peso na decisão.

Do ponto de vista econômico, deve-se reconhecer que o aço inoxidável AISI 409 possui vantagem relativa por apresentar menor custo de aquisição quando comparado ao AISI 304. No entanto, os resultados obtidos indicam que essa vantagem inicial pode ser parcialmente compensada pela maior taxa de corrosão estimada e, conseqüentemente, pela menor durabilidade potencial do material em condições de maior severidade química. Dessa forma, a aplicação da metodologia de Ashby mostrou-se particularmente útil ao evidenciar que o melhor material não é necessariamente o de menor custo unitário, mas sim aquele que apresenta a melhor relação entre desempenho em serviço e viabilidade industrial.

Tabela 8 – Comparação entre os materiais avaliados pela metodologia de Ashby

Material	Densidade (g/cm³)	Taxa de corrosão média (mm/ano)	Tendência do índice IM_cor	Desempenho relativo
AISI 409	7,75	0,075	Menor	Inferior
AISI 304	8,00	0,033	Maior	Superior

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise integrada dos resultados permite afirmar que o aço inoxidável AISI 304 apresentou o melhor desempenho global para aplicação em sistemas de escapamento automotivo nas condições consideradas neste trabalho. Sua menor taxa de corrosão estimada, associada à melhor estabilidade esperada em altas temperaturas, resultou em índice de mérito superior ao do AISI 409, justificando tecnicamente sua seleção como material mais adequado para regiões de maior severidade do sistema. Por outro lado, o AISI 409 mostrou-se mais limitado sob

condições de elevada agressividade química, embora ainda possa ser considerado em aplicações menos críticas, nas quais a exigência de resistência à corrosão seja menor e o custo tenha maior peso na decisão.

Assim, a aplicação da metodologia de Ashby permitiu consolidar os resultados desta dissertação em uma proposta racional de seleção de materiais, integrando dados experimentais de emissões, índices de severidade corrosiva e estimativas numéricas de corrosão em um processo de decisão compatível com a realidade do setor automotivo. A partir dessa abordagem, foi possível não apenas comparar o desempenho dos materiais avaliados, mas também justificar quantitativamente a escolha da liga mais adequada para as condições analisadas, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas de escapamento mais duráveis, eficientes e alinhados às exigências ambientais e industriais atuais.

Os resultados da aplicação da metodologia de Ashby confirmaram que a seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo deve considerar, de forma integrada, a severidade química do ambiente, o comportamento corrosivo das ligas e os critérios técnico-econômicos de aplicação.

5.4 Discussão de resultados

A análise dos resultados obtidos permitiu avaliar a relação entre as emissões provenientes da combustão do etanol hidratado, a severidade química do ambiente de exaustão e o desempenho de materiais metálicos empregados em sistemas de escapamento automotivo. A abordagem adotada integrou dados experimentais de emissões, cálculo adaptado do NMOG, construção do Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), estimativa da taxa de corrosão e análise comparativa de materiais, possibilitando uma avaliação conjunta de fenômenos normalmente tratados de forma isolada na literatura.

Os ensaios experimentais indicaram emissões de NMOG entre 28 e 45 mg/s durante os períodos monitorados. Entre os compostos analisados, observou-se predominância do formaldeído em relação ao acetaldeído, com concentrações variando entre 1500 e 4500 ppm para formaldeído e entre 300 e 400 ppm para acetaldeído. Esse comportamento é consistente com estudos que apontam o etanol como importante precursor da formação de compostos carbonílicos durante a combustão, especialmente em condições de partida a frio e aquecimento do sistema

de pós-tratamento (HEYWOOD, 2018; NOGUEIRA et al., 2014). A predominância do formaldeído observada neste trabalho também está de acordo com resultados reportados por Corrêa e Arbilla (2008), que identificaram concentrações significativas desse composto em emissões provenientes de combustíveis oxigenados.

A relevância desses resultados não se limita ao aspecto ambiental. Segundo Sedriks (1996) e Revie e Uhlig (2023), a presença contínua de espécies químicas reativas em ambientes de elevada temperatura pode favorecer processos de degradação superficial, afetando a estabilidade dos filmes passivos responsáveis pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Nesse contexto, as concentrações de formaldeído e acetaldeído determinadas experimentalmente foram utilizadas para compor o Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), concebido como uma ferramenta comparativa para representar a agressividade potencial do ambiente gasoso.

Embora o IRSC não possua equivalente direto na literatura, sua formulação permitiu estabelecer uma conexão entre os resultados de emissões e a avaliação de materiais, convertendo dados químicos em um parâmetro comparativo de severidade. Dessa forma, o índice possibilitou a organização dos diferentes cenários experimentais em níveis relativos de agressividade, fornecendo uma base para a etapa subsequente de estimativa da taxa de corrosão.

Os resultados da modelagem indicaram taxas de corrosão estimadas entre 0,040 e 0,11 mm/ano para o aço inoxidável AISI 409 e entre 0,018 e 0,048 mm/ano para o aço inoxidável AISI 304. A diferença observada entre os materiais é coerente com o comportamento descrito na literatura para essas ligas. O AISI 304 apresenta maiores teores de cromo e níquel, favorecendo a formação de uma camada passiva mais estável e resistente à degradação química quando comparada à observada no AISI 409, cuja microestrutura ferrítica apresenta menor resistência à corrosão em ambientes agressivos (DAVIS, 2022; SEDRIKS, 1996).

A comparação entre as ligas mostrou que o AISI 409 apresentou taxas de corrosão aproximadamente duas vezes superiores às estimadas para o AISI 304. Embora os valores obtidos decorram de uma modelagem numérica exploratória e não de ensaios diretos de corrosão, a tendência observada é compatível com aplicações industriais de sistemas de exaustão, nas quais ligas ferríticas são frequentemente empregadas em regiões menos severas, enquanto aços

austeníticos são utilizados em componentes submetidos a maiores exigências térmicas e químicas (OUTOKUMPU, 2023).

A análise comparativa dos materiais foi complementada pela utilização do índice de mérito IMcor, que incorporou simultaneamente a taxa de corrosão estimada e a densidade dos materiais. Essa abordagem permitiu avaliar não apenas a durabilidade potencial das ligas, mas também aspectos relacionados à eficiência em massa, frequentemente considerados em projetos automotivos. Os resultados indicaram desempenho superior do AISI 304, sugerindo que o ganho em resistência à corrosão supera a pequena diferença de densidade observada entre os materiais analisados.

Do ponto de vista científico, a principal contribuição deste trabalho está na integração entre dados experimentais de emissões e avaliação de desempenho de materiais. Enquanto a literatura normalmente aborda emissões veiculares, corrosão e seleção de materiais em contextos independentes, a metodologia proposta estabelece uma conexão entre essas áreas por meio da utilização de parâmetros derivados diretamente da composição química dos gases de exaustão. Essa abordagem é particularmente relevante para o contexto brasileiro, no qual a ampla utilização do etanol como combustível resulta em perfis de emissão distintos daqueles observados em motores predominantemente abastecidos com gasolina.

Entretanto, os resultados devem ser analisados à luz das limitações da metodologia empregada. A estimativa da taxa de corrosão foi baseada em um modelo numérico de caráter comparativo, não substituindo ensaios experimentais específicos de corrosão. Da mesma forma, o IRSC foi desenvolvido como indicador relativo de severidade e não como medida absoluta da agressividade do meio. Adicionalmente, fatores como condensação de espécies químicas, heterogeneidades microestruturais, efeitos de soldagem, tensões residuais e gradientes térmicos ao longo do sistema de escapamento não foram explicitamente considerados. Essas limitações não invalidam as tendências observadas, mas indicam oportunidades para futuras validações experimentais e refinamentos do modelo.

De maneira geral, os resultados obtidos indicam que as emissões provenientes da combustão do etanol hidratado podem contribuir para o aumento da severidade química do ambiente de exaustão, especialmente devido à presença de aldeídos em concentrações expressivas. A metodologia proposta permitiu relacionar

esse comportamento ao desempenho dos materiais avaliados, indicando o AISI 304 como alternativa mais adequada que o AISI 409 para condições de maior exigência corrosiva.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- a) Os ensaios experimentais permitiram caracterizar as emissões gasosas provenientes da combustão de etanol hidratado em motores flex, evidenciando a presença significativa de compostos orgânicos não metano e, em especial, de aldeídos. Os resultados mostraram emissões de NMOG na faixa de 28 a 45 mg/s em ensaios de 90 s, correspondendo a massas totais emitidas entre 2,52 e 4,05 g por teste, confirmando a relevância desses compostos para a análise da severidade química do ambiente de exaustão.
- b) Entre os compostos aldeídicos monitorados, verificou-se predominância do formaldeído em relação ao acetaldeído, com concentrações variando entre 1500 e 4500 ppm para o formaldeído e entre 300 e 400 ppm para o acetaldeído. Esse comportamento demonstrou que o formaldeído exerceu contribuição mais significativa para a composição aldeídica do gás de exaustão e, conseqüentemente, para a severidade corrosiva do meio analisado.
- c) A adaptação da formulação normativa com base na NBR 6601 mostrou-se adequada para o cálculo do NMOG em condições de ensaio em dinamômetro de motores, permitindo o tratamento reprodutível dos dados experimentais e a conversão dos resultados de emissões em parâmetros aplicáveis à análise subsequente de corrosão e seleção de materiais.
- d) A construção do Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC) permitiu sintetizar, em um parâmetro comparativo, a agressividade química do ambiente de exaustão. Os valores de concentração total de aldeídos variaram entre 1800 e 4900 ppm, resultando em índices de severidade que evidenciaram diferença expressiva entre as condições mínima e máxima de agressividade. A condição mais severa apresentou valor aproximadamente 2,7 vezes superior à condição mínima, confirmando a forte influência da composição aldeídica sobre o potencial corrosivo do ambiente.
- e) A estimativa numérica da taxa de corrosão indicou comportamento distinto entre os materiais avaliados. Para o aço inoxidável AISI 409, as taxas

estimadas variaram de aproximadamente 0,040 a 0,11 mm/ano, enquanto para o aço inoxidável AISI 304 os valores situaram-se entre 0,018 e 0,048 mm/ano. Esses resultados demonstraram maior susceptibilidade corrosiva do AISI 409 frente ao ambiente contendo aldeídos, ao passo que o AISI 304 apresentou melhor desempenho em todas as condições analisadas.

- f) A comparação entre as ligas revelou que o AISI 409 apresentou taxa de corrosão aproximadamente 2,2 a 2,3 vezes superior à do AISI 304, indicando que a diferença de composição química e de estabilidade da camada passiva entre os materiais foi determinante para o comportamento observado. Esse resultado reforçou a hipótese de que ligas austeníticas, como o AISI 304, tendem a apresentar maior resistência ao ambiente químico gerado pela combustão do etanol em motores flex.
- g) A aplicação da metodologia de Ashby permitiu transformar os resultados experimentais e numéricos em critérios objetivos de seleção de materiais. Considerando a resistência à corrosão, a resistência em altas temperaturas, a densidade e o custo relativo, o índice de mérito formulado indicou superioridade do aço inoxidável AISI 304 em relação ao AISI 409, justificando quantitativamente sua seleção como material mais adequado para regiões críticas do sistema de escapamento automotivo.
- h) Embora o AISI 409 apresente vantagem econômica em termos de custo de aquisição, os resultados mostraram que sua maior taxa de corrosão e menor robustez frente à severidade química do ambiente de exaustão limitam sua aplicabilidade em condições mais agressivas. Por outro lado, o AISI 304 apresentou melhor equilíbrio entre resistência à corrosão, estabilidade térmica e desempenho global, configurando-se como a alternativa mais adequada para aplicações sob maior exigência química e térmica.
- i) A principal contribuição deste trabalho reside na integração entre caracterização de emissões, tratamento numérico de dados, estimativa da taxa de corrosão e seleção de materiais, estabelecendo uma abordagem metodológica capaz de relacionar diretamente a composição real dos gases emitidos por motores flex ao desempenho de materiais metálicos em sistemas de escapamento. Essa integração amplia a compreensão dos efeitos dos NMOG sobre os materiais automotivos e fornece subsídios técnicos para decisões de engenharia mais consistentes.

- j) Do ponto de vista aplicado, os resultados obtidos demonstraram que a seleção de materiais para sistemas de escapamento automotivo deve considerar, de forma integrada, a composição química das emissões, a severidade corrosiva do ambiente e os critérios técnico-econômicos de aplicação. Nesse sentido, a metodologia proposta mostrou-se útil para apoiar a escolha racional de materiais mais adequados à realidade de veículos abastecidos com etanol.

Por fim, destaca-se que esta pesquisa adotou uma abordagem numérica e comparativa para a estimativa da corrosão, o que representa uma ferramenta relevante para estudos exploratórios e para a pré-seleção de materiais. Entretanto, recomenda-se, como continuidade do trabalho, a realização de ensaios experimentais específicos de corrosão em laboratório, bem como a avaliação de outras ligas metálicas e revestimentos protetivos, de modo a aprofundar a validação dos resultados e ampliar as possibilidades de aplicação industrial. Ainda assim, os resultados apresentados nesta dissertação demonstram que o ambiente de exaustão de motores flex abastecidos com etanol possui severidade química suficiente para influenciar significativamente o desempenho dos materiais empregados, e que a utilização de abordagens integradas de análise pode contribuir de forma efetiva para o desenvolvimento de sistemas de escapamento mais duráveis, eficientes e compatíveis com as exigências ambientais contemporâneas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesta dissertação e nas delimitações metodológicas adotadas, recomenda-se que trabalhos futuros explorem os seguintes aspectos:

- a) Realização de ensaios experimentais de corrosão em laboratório, utilizando corpos de prova dos aços inoxidáveis AISI 409 e AISI 304 expostos a atmosferas controladas contendo formaldeído, acetaldeído e outros compostos representativos do NMOG, com o objetivo de validar experimentalmente as tendências observadas nos modelos numéricos desenvolvidos neste trabalho;
- b) Avaliação de materiais alternativos e revestimentos protetivos para sistemas de escapamento automotivo, incluindo outras ligas inoxidáveis, aços revestidos e materiais com proteção superficial, ampliando a base comparativa de seleção de materiais para ambientes de maior severidade química e térmica;
- c) Aprimoramento do modelo numérico de estimativa da taxa de corrosão, por meio da incorporação de variáveis adicionais, como tempo acumulado de exposição, distribuição térmica ao longo do sistema, presença de condensados, efeitos de soldagem e características microestruturais dos materiais;
- d) Investigação do comportamento das emissões em outras condições operacionais do motor, como partidas a frio, regimes transitórios, diferentes rotações, cargas e formulações de combustível, visando compreender de forma mais ampla a influência das condições de operação na composição do NMOG e na severidade corrosiva do ambiente de exaustão;
- e) Aplicação da metodologia em ensaios com veículos completos, de modo a complementar os resultados obtidos em dinamômetro de motores e aproximar a análise das condições reais de uso do sistema de escapamento automotivo;
- f) Aperfeiçoamento do Índice de Risco de Severidade Corrosiva (IRSC), com a introdução de fatores de ponderação mais refinados e a incorporação de outras espécies químicas presentes no gás de exaustão, ampliando o

potencial de aplicação do índice em estudos futuros de durabilidade de materiais;

- g) Ampliação da aplicação da metodologia de Ashby, incluindo bancos de dados mais abrangentes, mapas de seleção de materiais e critérios adicionais, como soldabilidade, conformabilidade, disponibilidade industrial e impacto ambiental ao longo do ciclo de vida do material.

De modo geral, os desdobramentos sugeridos demonstram que o tema abordado nesta dissertação apresenta potencial de continuidade tanto do ponto de vista científico quanto aplicado, podendo contribuir para o avanço do conhecimento em emissões veiculares, corrosão de materiais e seleção de ligas metálicas para sistemas de escapamento automotivo.

REFERÊNCIAS

ADACHI, Masayuki *et al.* Automotive emission analyses using FTIR spectrophotometer. **SAE Technical Paper**, n. 920723, p. 1-10, 1992.

ADACHI, Masayuki. Emission measurement techniques for advanced powertrains. **Measurement Science and Technology**, v. 11, n. 10, p. 113-129, 2000.

AMANN, Charles. The passenger car and the greenhouse effect. **SAE Technical Paper**, n. 902099, p. 1-20, 1990.

ASHBY, Michael. **Materials selection in mechanical design**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11481**: Veículos rodoviários automotores leves – Medição da emissão evaporativa. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12026**: Veículos rodoviários automotores leves – Determinação emissão de aldeídos e cetonas contidos no gás de escapamento, por cromatografia líquida – Método DNPH. Rio de Janeiro: ABNT, 2021a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15598**: Veículos rodoviários automotores leves – Determinação de etanol não queimado contido no gás de escapamento, por cromatografia gasosa – Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6601**: veículos rodoviários automotores leves – determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro: ABNT, 2021b.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Anuário da indústria automobilística brasileira**. São Paulo: ANFAVEA, 2022.

ATKINS, Richard. **An introduction to engine testing and development**. Warrendale: SAE International, 2009.

AVL. **Press Release**: AVL PLUtron™ - The Future of Fuel Consumption Measurement. [S.l.]: AVL, 2022a. Disponível em: <https://www.avl.com/-/avl-plutron-the-future-of-fuel-consumption-measurement>. Acesso em: 13 dez. 2022.

AVL. **Plutronize Beyond Limits**. [S.l.]: AVL, 2022b. Flyer. Disponível em: https://www.avl.com/documents/10138/4886009/n39717_PLUtron_Solutionsheet_E_web%5B1%5D.pdf/404c2688-7a23-4045-ba3f-0d87f34e1954. Acesso em: 13 dez. 2022.

AVL. **AVL SESAM i60 FT SII**: Future proof emission compliance. [S.l.]: AVL, 2022c. Disponível em: <https://www.avl.com/-/avl-sesam-i60-ft-multi-component-exhaust-measurement-system>. Acesso em: 12 dez. 2022.

BERGEK, Anna; BERGGREN, Christian. The impact of environmental policy instruments on innovation: A review of energy and automotive industry studies. **Ecological Economics**, v. 106, p. 112-123, 2014.

BOSCH, Robert. **Manual de tecnologia automotiva**. São Paulo: Blücher, 2005.

BUTLER, James *et al.* On-Line Characterization of Vehicle Emissions by FT-IR and Mass Spectrometry. **SAE Technical Paper**, n. 810429, p. 1-12, 1981.

CALIFORNIA STATE DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH. **Technical Report of California Standards for Ambient Air Quality and Motor Vehicle Exhaust**. Berkeley: CDPH, 1960.

CALLISTER, William; RETHWISCH, David. **Materials science and engineering: an introduction**. 10. ed. Hoboken: Wiley, 2018.

CLAIROTTE, Michaël; VALVERDE, Víctor; BONNEMAINS, Thomas; et al. Comparative assessment of real-time FTIR analysis and conventional techniques for gaseous emissions from light-duty vehicles. *Atmospheric Measurement Techniques*, v. 5, n. 12, p. 3139–3157, 2012.

CLARKSON, Diana; MIDDLETON, John. The California control program for motor vehicle created air pollution. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 12, n. 1, p. 22-28, 1962.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº 492, de 20 de dezembro de 2018**. Estabelece as fases PROCONVE L7 e L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE para veículos automotores leves novos. Brasília, DF: CONAMA, 2018.

DAVIS, J. R. *Stainless Steels*. Materials Park: ASM International, 2022.

DE OLIVEIRA JUNIOR, Fernando *et al.* Heating Ethanol, the 3rd Generation. **SAE Technical Paper**, n. 2017-36-0247, p. 1-9, 2017.

DELTA FIAT. **Motores Firefly da Fiat**: conheça seus diferenciais. Juiz de Fora: Delta Fiat, 2021. Disponível em: <https://blog.deltafiat.com.br/motores-firefly/>. Acesso em: 10 dez. 2022.

DETTMER-WILDE, Katja; ENGEWALD, Werner. **Practical gas chromatography**: A comprehensive reference. Berlin: Springer, 2014.

DI RATTALMA, Marco. **The dieselgate**: a legal perspective. Cham: Springer, 2017.

DO NASCIMENTO, Ronaldo *et al.* **Cromatografia gasosa**: aspectos teóricos e práticos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

ELVERS, Barbara; SCHÜTZE, Andrea. **Handbook of fuels**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2022.

ETAS. **ES420 Thermo Module Portfolio**. Stuttgart: ETAS, 2022c. Disponível em: https://www.etas.com/en/products/es420_thermo_module_8_ch.php. Acesso em: 13 dez. 2022.

ETAS. **ES59x Universal Interface Modules Portfolio**. Stuttgart: ETAS, 2022d. Disponível em: <https://www.etas.com/en/products/es59x.php>. Acesso em: 15 dez. 2022.

ETAS. **ES63x Lambda Modules Portfolio**. Stuttgart: ETAS, 2022e. Disponível em: <https://www.etas.com/en/products/es63x.php>. Acesso em: 13 dez. 2022.

ETAS. **ES930 Multi-IO Module Portfolio**. Stuttgart: ETAS, 2022f. Disponível em: https://www.etas.com/en/products/es930_multi_io_module.php. Acesso em: 14 dez. 2022.

ETAS. **ETAS ES420.1 Thermo Module User Guide**. Stuttgart: ETAS, 2022a. Disponível em: https://www.etas.com/download-center-files/products_ES400/etas-es420.1-user-guide-r11-en-202110.pdf. Acesso em: 13 dez. 2022.

ETAS. **ETAS ES63x Lambda modules**. Stuttgart: ETAS, 2022b. Disponível em: https://www.etas.com/download-center-files/products_ES600/etas-es63x-flyer-en-20210720.pdf. Acesso em: 14 dez. 2022.

ETTRE, Leslie. Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993). **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 4, p. 819-872, 1993.

FANALI, Salvatore *et al.* **Liquid chromatography: fundamentals and instrumentation**. Kandersteg: Elsevier, 2013.

FERRANTE, Maurizio. **Seleção de materiais**. São Carlos: EdUFSCar, 2009.

FONTANA, Mars. **Corrosion engineering**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

FORTUNATTI, Leo. Motor 1.3 turbo da Stellantis: os detalhes do motor nacional mais moderno. **UOL**, São Paulo, 20 mar. 2021. Seção Motor1.com. Disponível em: <https://motor1.uol.com.br/news/494964/motores-turbo-stellantis-diferencas-tecnicas/>. Acesso em: 10 dez. 2022.

GEHRKE, Charles; WIXOM, Robert; BAYER, Ernst. **Chromatography-A Century of Discovery 1900-2000: The Bridge to The Sciences/Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2001.

GENTA, Giancarlo *et al.* **The motor car: past, present and future**. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2014.

GIAKOUMIS, Evangelos. **Driving and engine cycles**. Athens: Springer, 2017.

GIECHASKIEL, Barouch; CLAIROTTE, Michaël. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for measurements of vehicle exhaust emissions: a review. **Applied Sciences**, Basel, v. 11, n. 16, p. 7416, 2021.

GIERCZAK, Christine. *et al.* FTIR: fundamentals and applications in the analysis of dilute vehicle exhaust. **Measurement of Atmospheric Gases**, v. 1433, p. 315-328, 1991.

GRIFFITHS, Peter; DE HASETH, James. **Fourier transform infrared spectrometry**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

GRUBLER, Arnulf; WILSON, Charlie. **Energy technology innovation**. New York: Cambridge University Press, 2014.

HAACK, Larry; LACOURSE, Diane; KORNISKI, Thomas. Comparison of Fourier transform infrared spectrometry and 2, 4-dinitrophenylhydrazine-impinger techniques for the measurement of formaldehyde in vehicle exhaust. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 68-72, 1986.

HAAGEN-SMIT, Arie. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1342-1346, 1952.

HALDERMAN, James; MARTIN, Tony. **Hybrid and alternative fuel vehicles**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2011.

HARRIS, Daniel. **Explorando a Química Analítica**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HELLER, Beate *et al.* Performance of a new system for emission sampling and measurement (SESAM). **SAE Transactions**, v. 900275, p. 126-136, 1990.

HERGET, William *et al.* Progress in the prototype development of a new multicomponent exhaust gas sampling and analyzing system. **SAE Technical Paper**, n. 840470, p. 1-12, 1984.

JOHNSON, Timothy V. Review of Vehicular Emissions Trends. **SAE International Journal of Engines**, v. 2, n. 1, p. 1154–1167, 2009

JONES, Denny. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1992.

KABASIN, Daniel *et al.* Heated Injectors for Ethanol Cold Starts. **SAE Technical Paper**, n. 2009-01-0615, p. 1-8, 2009.

LLEWELLYN, David; HUDD, Roger. **Steels: metallurgy and applications**. 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.

MAHLE. **Engine testing**. Stuttgart: MAHLE, 2022. Disponível em: <https://www.br.mahle.com/en/products-and-services/services/engine-testing/>. Acesso em: 8 dez. 2022.

MARTYR, Anthony; PLINT, Michael. **Engine testing: the design, building, modification and use of powertrain test facilities**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012.

MENDES, Francisco. **Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MEYER, Veronika. **Practical high-performance liquid chromatography**. 5. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2010.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resoluções do Conama**: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Brasília: MMA, 2012.

NOGUEIRA, Thiago; DOMINUTTI, Patricia; CARVALHO, Luiz Roberto F.; FORNARO, Adalgiza; ANDRADE, Maria de Fátima. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in the atmosphere of São Paulo, Brazil: influence of vehicular emissions and ethanol use. *Atmospheric Environment*, v. 98, p. 203–210, 2014.

NEVES, Guilherme *et al.* Incremental Cost of Emission Reduction Technologies for A-and B-segment Vehicles Equipped with PFI/TGDI Flex Fuel 1.0 L Engines to Meet Brazilian Emissions Standard PROCONVE L8. **Brazilian Society of Automotive Engineering**, n. 264846218, p. 1-19, 2021.

OUTOKUMPU. Automotive Exhaust Systems – Stainless Steel Solutions. Helsinki: Outokumpu Oyj, 2023.

PAULWEBER, Michael; LEBERT, Klaus. **Powertrain instrumentation and test systems**: development – hybridization - electrification. Wiesbaden: Springer, 2016.

PONTOPPIDAN, Michael; BONFIGLIOLI, Silvério; MONTANARI, Gino. Analysis of the Capabilities of the new innovative Ethanol Low-Temperature Mixture Preparation Device ECS. **SAE Technical Paper**, n. 2008-36-0080, p. 1-14, 2008.

RAHMAN, Ashrafur *et al.* State-of-the-Art of Establishing Test Procedures for Real Driving Gaseous Emissions from Light-and Heavy-Duty Vehicles. **Energies**, v. 14, n. 14, p. 4195, 2021.

RAJPUT, R. K. **A textbook of internal combustion engines**. 3rd ed. Patiala: Laxmi Publications, 2016.

RAO, Amba Prasad; SHARMA, Karthikeya. **Engine Emission Control Technologies**: Design Modifications and Pollution Mitigation Techniques. Florida: Apple Academic Press, 2020.

REVIE, R. Winston; UHLIG, Herbert H. *Uhlig's Corrosion Handbook*. 4. ed. Hoboken: Wiley, 2023.

SCHÄFER, Fred; VAN BASSHUYSEN, Richard. **Reduced emissions and fuel consumption in automobile engines**. Warrendale: SAE International, 1995.

SEDRIKS, John. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.

SHARP, Bob. Fiat adere aos 3 cilindros e apresenta novo motor de quatro. **AUTOentusiastas**, [s.l.], 18 set. 2016. Disponível em: <https://autoentusiastas.com.br/2016/09/fiat-rende-aos-cilindros-apresenta-novo-motor-quatro/>. Acesso em: 10 dez. 2022.

SILVA, Katia Cristine da Costa. **Estudo de emissões legisladas, álcool não queimado e potencial de formação de ozônio de um veículo leve bicomcombustível**. 2014. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2014.

SKOOG, Douglas *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SMITH, Brian. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SPEIGHT, Lames. **Encyclopedia of Renewable Energy**. Hoboken: Wiley, 2022.

SPRINGER, George; PATTERSON, Donald. **Engine emissions: pollutant formation and measurement**. New York: Plenum Press, 1973.

STAAB, Joachim *et al.* First experiences in testing a new multicomponent exhaust gas sampling and analyzing system. **SAE Transactions**, v. 94, n. 851659, p. 410-417, 1985.

STAAB, Joachim; KLINGENBERG, Horst; SCHÜRMANN, Dieter. Strategy for the development of a new multicomponent exhaust emissions measurement technique. **SAE Transactions**, n. 830437, p. 212-248, 1983.

TOCCI, Ronald; WIDMER, Neal. **Sistemas digitais: princípios e aplicações**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

VAN BASSHUYSEN, Richard; SCHÄFER, Fred. **Internal combustion engine handbook: basics, components, systems, and perspectives**. Warrendale: SAE International, 2004.

VILLANUEVA, Francisco; NOTARIO, Antonio; ADAME, José A.; *et al.* Measurement of vehicle exhaust emissions using FTIR spectroscopy: evaluation and comparison with conventional analytical methods. *Atmospheric Environment*, v. 184, p. 1–10, 2018

ZWEIDINGER, Ruth; CREWS, William; BRADDOCK, James. Comparison of three analytical methods for the determination of methanol in vehicle evaporative and exhaust samples. **SAE Technical Paper**, n. 930377, p. 1-15, 1993.