

PCVE- PROGRAMA BRASILEIRO DE COMBUSTÍVEIS, TECNOLOGIAS VEICULARES E EMISSÕES

PLANO DE AÇÃO PROJETO ESPECIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM EMISSÕES VEICULARES

Tipo de Investimento	PROJETO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO / PESQUISA APLICADA
Título em Português	Especiação de Hidrocarbonetos em Emissões Veiculares
Coordenador	Graciela Arbillá de Klachquin
Duração	38 meses
Instituições de Pesquisa/Empresa	PETROLEO BRASILEIRO SA/PETROBRAS E UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO/UFRJ
Conveniente	FUNDAÇÃO COORDENAÇÃO DE PROJETOS, PESQUISAS E ESTUDOS TECNOLÓGICOS/COPPETEC
Executora Principal	LABORATÓRIO DE QUÍMICA ATMOSFÉRICA E POLUIÇÃO/LQAP/UFRJ
Nº de Credenciamento ANP	0622/2015
Linha de Pesquisa	Caracterização de compostos orgânicos voláteis (COVS) e estudo das reações dos precursores de ozônio
Data de início	27/12/2017
Objetivo Geral	Desenvolvimento de uma metodologia para a determinação dos hidrocarbonetos nas emissões de escapamento e evaporativas de origem veicular, de modo a avaliar o efeito da composição dos combustíveis automotivos na qualidade do ar.
Objetivos Específicos	<ul style="list-style-type: none">- Implementação e validação de uma metodologia, baseada em procedimentos reconhecidos internacionalmente, para a determinação dos hidrocarbonetos presentes nas emissões veiculares de escapamento e nas evaporativas.- Avaliação da reatividade e do potencial formador de ozônio dos hidrocarbonetos presentes nas emissões veiculares, buscando relação com a composição dos combustíveis testados.- Desenvolvimento de modelos cinéticos para comparação da reatividade das misturas de emissão e de ar ambiente de áreas urbanas.
Justificativa	<p>A emissão de hidrocarbonetos (HC) na atmosfera é uma área importante de interesse científico e tecnológico em todo o mundo, principalmente pela capacidade desses compostos de formarem ozônio troposférico e aerossóis orgânicos secundários (Finlaysson-Pitts e Pitts, 2000). O potencial poluidor dos HC é muito variável e depende da reatividade dos compostos individuais frente a oxidantes atmosféricos (principalmente radicais hidroxila) e aos mecanismos de reação, que são bastante complexos (Carter, 2010; 2017). Dessa forma, para poder controlar os processos de formação de ozônio e aerossóis orgânicos secundários na atmosfera, é imprescindível conhecer e controlar as emissões de hidrocarbonetos, principalmente daqueles compostos mais reativos.</p> <p>Em ambientes urbanos, os HC são emitidos principalmente por veículos automotores, tanto pelo escapamento como em processos de evaporação do combustível (emissões evaporativas). Mesmo com o desenvolvimento contínuo das tecnologias de controle das emissões veiculares, sua participação ainda é preponderante na poluição do ar (Li et al., 2015), de forma que é importante conhecer como as diferentes formulações de combustíveis automotivos afeta a composição dos HC emitidos na combustão (escapamento veicular) e os que emanam dos veículos por evaporação. No entanto, o conhecimento das espécies de HC emitidos pela frota brasileira é ainda bastante limitado, pelo fato de haver dezenas de compostos presentes nas emissões veiculares e também pelos métodos de coleta e determinação serem complexos, onerosos e de difícil</p>

implementação.

Para a coleta e análise de HC ambiental, já existe uma metodologia bem estabelecida. A Agência do Meio Ambiente dos Estados Unidos (US-EPA) tem desenvolvido métodos usando canisters (botijões de aço inox) e cartuchos adsorvedores e cromatografia a gás, com detecção por espectrometria de massas para a identificação e quantificação dos compostos (US-EPA, 1999). Os métodos TO-15 e TO-17, para coleta com canisters e cartuchos, respectivamente, e dessorção térmica para transferência das amostras (US EPA, 1999) são os mais aceitos atualmente por sua versatilidade, reprodutibilidade, limite de detecção compatível com as amostras de interesse e critérios de qualidade rigorosos. No que pese esses métodos serem os recomendados por importantes agências ambientais como a CARB (California Air Resources Board), há a limitação de eles serem voltados unicamente para a coleta ambiental e análise do HC presente na atmosfera.

Através do presente projeto pretende-se desenvolver um método de coleta de amostras específico para emissões veiculares e adaptar o método analítico já implementado para a caracterização das espécies desse tipo de emissões, que no escapamento apresentam concentrações muito maiores que em amostras de ar urbano. O conhecimento da composição dos HC emitidos pelos veículos e dos mecanismos que regem sua participação na formação de poluentes secundários na atmosfera poderão fornecer subsídios importantes na busca por soluções efetivas para seu controle.

Ressalta-se que o projeto de P&D proposto contribuirá para o desenvolvimento do Programa Brasileiro de Combustíveis, Tecnologias Veiculares e Emissões (PCVE), do qual participam o Ministério de Minas e Energia - MME, o Ministério do Meio Ambiente - MMA, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, a PETROBRAS e a Associação Brasileira de Engenharia Automotiva - AEA.

Referências:

CARTER, W. P. L., 2010. Development of the SAPRC-07chemical mechanism. Atmospheric Environment, 44, 5324-5335.

CARTER, W.P.L. The Saprc-99 Chemical Mechanism and Updated VOC Reactivity Scales. 2017. Disponível em <http://www.cert.ucr.edu/~carter>. Acesso em Junho de 2017.

FINLAYSSON-PITTS, B. J., PITTS, JR., J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, 2000.

LI, L.; GE, Y.; WANG, M.; LI, J.; ZIHANG, P.; YANAN, S.; ZHANG, L.; 2015. Effect of gasoline/metanol blends on motorcycle emissions: exhaust and evaporative emissions. Atmospheric Environment, 102, 79-85.

US EPA, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, 1999. Disponível em:

<http://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf> Acesso em 26/01/2016.

Resultados Esperados

Descrição	Tipo
Desenvolvimento e implementação de metodologia experimental para a determinação dos hidrocarbonetos presentes nas emissões veiculares de escapamento e evaporativas.	Método
Serão obtidos dados de emissões de escapamento e evaporativas, usando veículos nacionais abastecidos com gasolina e etanol, que serão utilizados para a avaliação do impacto da emissão dos hidrocarbonetos de origem veicular na qualidade do ar.	Conhecimento Produzido

Benefícios do projeto/aplicação na indústria

O projeto proposto permitirá conhecer melhor as espécies de hidrocarbonetos emitidos pela frota nacional, melhorando assim o entendimento sobre o papel da composição dos combustíveis automotivos na poluição do ar.

Tais informações beneficiarão a Indústria do petróleo e os fabricantes de veículos automotores, uma vez que as informações levantadas poderão subsidiar a escolha de soluções para a mitigação do impacto ambiental dos hidrocarbonetos com melhor custo-benefício ambiental, evitando investimentos no parque de refino e/ou na indústria automobilística que possam ser pouco efetivos.

Também gestores governamentais podem ser beneficiados, na medida em que o projeto fornecerá resultados que podem auxiliar na escolha de políticas públicas e legislações que efetivamente protejam o Meio Ambiente.

Como benefício para as instituições de P&D envolvidas, assinala-se que o projeto propiciará o aumento e difusão da capacitação de pesquisadores e técnicos numa área pouco desenvolvida da Academia nacional, em um ambiente colaborativo entre instituições de pesquisa e a Petrobras.

Metodologia

Desenvolvimento da metodologia:

Em uma etapa inicial, será desenvolvida e validada a metodologia de determinação de HC no gás de escapamento veicular. Essa determinação será realizada a partir de uma adaptação do método TO-15, que foi desenvolvido pela Agência Ambiental do Estado Unidos, com o objetivo de atender às exigências da legislação (US-EPA 1999). Esse método estabelece os procedimentos gerais para a coleta de HC usando canisters e sua determinação utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e termodessorção para injeção das amostras (CG-EM-DT).

No presente projeto, as amostras serão introduzidas à pressão atmosférica nos canisters (botijões de aço inox eletropolidos internamente e posteriormente submetidos a um tratamento químico para passivação), previamente submetidos a vácuo, permitindo uma coleta passiva, sem o uso de uma bomba auxiliar. Após a coleta, a válvula do canister será fechada e o mesmo será transportado ao laboratório para análise.

A análise será realizada transferindo um volume conhecido diretamente do canister, através de um sistema concentrador multi-adsorvente. A eliminação da água será realizada durante a etapa de concentração da amostra. Após essa etapa, a amostra será dessorvida termicamente, concentrada na entrada da coluna para iniciar a etapa de separação cromatográfica. A identificação e quantificação dos HC são realizadas por espectrometria de massas em modo de monitoramento seletivo de íons (MSI), usando padrões certificados para a identificação e quantificação dos compostos. Serão determinados os compostos orgânicos não oxigenados, com cadeias na faixa C2-C12 (2 a 12 átomos de carbono).

Campanhas de determinação da composição das emissões de escapamento e evaporativas:

Os ensaios de emissões veiculares serão realizados no Laboratório de Ensaio Veiculares do Centro de Pesquisas da PETROBRAS, seguindo as normas ABNT/NBR 6601 e NBR 120263 para a coleta e análise das emissões do total de hidrocarbonetos (THC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx) e dióxido de carbono (CO₂) e aldeídos no gás de escapamento. Durante as 3 fases do ensaio, os gases de escapamento do veículo são diluídos e coletados de forma contínua em sacos de amostragem, assim como o ar da sala de testes, que serve como "branco" da análise. Neste projeto, amostras armazenadas nesses sacos serão coletadas para analisar a composição das emissões em termos de hidrocarbonetos em cada etapa do teste. Essa verificação é importante porque a distribuição e concentração de compostos emitidos depende da fase do teste.

A medição das emissões evaporativas será efetuada conforme a norma ABNT 11481, usando uma câmara selada para coleta dos gases provenientes da evaporação do combustível nos veículos de teste. O ensaio é dividido na fase fria e na fase quente (após o ciclo FTP 75) e serão coletadas amostras em ambas as fases.

Todavia, antes das coletas veiculares propriamente ditas, será realizada uma campanha para ajuste das condições de trabalho, coletando gases de emissões de escapamento no Laboratório de Emissões Veiculares do CENPES. Nessa etapa serão, também, avaliadas as incertezas das determinações.

Após a otimização da metodologia, serão realizadas seis campanhas de coleta: três para determinar emissões de escapamento no Laboratório de Emissões Veiculares do CENPES e três para determinar emissões evaporativas (laboratório a ser definido em São Paulo). Após a coleta das amostras, os canisters serão levados para o laboratório da UFRJ e analisados no prazo máximo de uma semana, nas condições otimizadas na etapa anterior. Todas as determinações serão realizadas por triplicata, para uma maior confiabilidade dos resultados.

Análise dos resultados:

Serão determinados em torno de 52 compostos, conforme a disponibilidade dos padrões certificados. Os resultados experimentais serão tratados estatisticamente para obtenção dos valores médios e desvio padrão. Os valores obtidos para as diferentes campanhas serão comparados através de uma análise de variância (teste não-paramétrico de Kruskal Wallis) e estatística multivariada. Todas as análises estatísticas serão realizadas usando códigos escritos em linguagem computacional R, linguagem livre desenvolvido para a realização de análise estatística e construção de figuras.

Posteriormente será avaliada a reatividade dos compostos individuais, considerando os coeficientes de velocidade de reação com o radical hidroxila, assim como os coeficientes de reatividade propostos por Carter (2010; 2017). Esses dados permitirão conhecer o tempo médio de permanência dos compostos na atmosfera e, dessa forma, avaliar possíveis eventos de transporte de poluentes e danos à saúde das pessoas e meio ambiente em geral. Além disso, o estudo de reatividade permitirá avaliar o processo de formação de ozônio em diversos cenários de concentração de óxidos de nitrogênio e condições ambientais (meteorológicas e topográficas).

Finalmente os resultados serão comparados com dados ambientais obtidos pelo laboratório da UFRJ e disponíveis na literatura, estabelecendo a relação entre as emissões diretas e a composição da atmosfera urbana.

	<p>Referências CARTER, W. P. L., 2010. Development of the SAPRC-07chemical mechanism. Atmospheric Environment, 44, 5324-5335. CARTER, W.P.L. The Saprc-99 Chemical Mechanism and Updated VOC Reactivity Scales. 2017. Disponível em http://www.cert.ucr.edu/~carter. Acesso em Junho de 2017. MELO, T. C. C. Incerteza de Medição em Ensaio de Emissões Veiculares - Proposta de Metodologia de Cálculo. http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/TadeuMelo2.pdf US EPA, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, 1999. Disponível em: http://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf Acesso em 26/01/2016.</p>							
<p>Principais Segmentos da Economia Beneficiados pelo Projeto</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="453 479 932 510">Seção</th> <th data-bbox="936 479 1412 510">Divisão</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="453 517 932 607">Indústrias de Transformação</td> <td data-bbox="936 517 1412 607">Fabricação de Coque, de Produtos Derivados do Petróleo e de Biocombustíveis</td> </tr> <tr> <td data-bbox="453 613 932 683">Atividades Profissionais, Científicas e Técnicas</td> <td data-bbox="936 613 1412 683">Pesquisa e Desenvolvimento Científico</td> </tr> </tbody> </table>		Seção	Divisão	Indústrias de Transformação	Fabricação de Coque, de Produtos Derivados do Petróleo e de Biocombustíveis	Atividades Profissionais, Científicas e Técnicas	Pesquisa e Desenvolvimento Científico
Seção	Divisão							
Indústrias de Transformação	Fabricação de Coque, de Produtos Derivados do Petróleo e de Biocombustíveis							
Atividades Profissionais, Científicas e Técnicas	Pesquisa e Desenvolvimento Científico							
<p>Informações Adicionais/Específicas</p>	<p>O presente projeto dá continuidade à parceria entre o CENPES e o Laboratório de Química Atmosférica e Poluição da UFRJ, o que desde o ano 2000 tem permitido o estudo da qualidade do ar urbano e o desenvolvimento de diversos métodos experimentais e de modelagem.</p> <p>Em particular, salienta-se que através do Termo de Cooperação 0050.0069547.11.9 (2011-2016) foi implementada e validada uma metodologia para a determinação de COVs em ambientes urbanos e a simulação das concentrações de ozônio usando modelos de qualidade do ar.</p> <p>Desta forma, o presente projeto permitirá estender esses conhecimentos para a determinação das espécies de HC nas emissões veiculares, otimizando e ampliando o uso dos recursos e os conhecimentos previamente adquiridos.</p>							
<p>Atividades</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pesquisa bibliográfica • Compra de materiais, contratação de serviços de manutenção e adequações no laboratório • Desenvolvimento de metodologia de coleta de amostra de gases de escapamento • Desenvolvimento de metodologia para determinação de HC C4 - C12 no escapamento veicular • Realização de campanha de determinação de emissões HC C4-C12 de escapamento em 3 veículos com etanol e gasolina • Instalação de nova coluna cromatográfica e ajustes para possibilitar a determinação de HC C2-C3 • Realização de campanha de determinação de emissões HC C2-C3 de escapamento em 3 veículos com etanol • Desenvolvimento de metodologia para determinação completa de HC C2-C12 no escapamento veicular • Realização de campanha de determinação de emissões HC C2-C12 de escapamento em 3 veículos com gasolina e etanol • Realização de campanha de determinação de emissão evaporativa de HC em 1 veículo 							