



ESTUDO DA VIABILIDADE DE UM SENSOR CAPACITIVO PARA MEDIÇÃO DA ADULTERAÇÃO DO AGENTE REDUTOR LIQUIDO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO AUTOMOTIVO (ARLA 32)

Jorsiele D. Cerqueira¹, Valéria L. da Silva² e Rodrigo C. Downs²

¹Senai Cimatec, E-mail: jorsiele.cerqueira@fieb.org.br;

² Senai Cimatec, E-mail: valeria.dasilva@fieb.org.br;

² Senai Cimatec, E-mail: rodrigodowns@gmail.com;

STUDY VIABILITY OF A CAPACITIVE SENSOR FOR MEASUREMENT AGENT ADULTERATION REDUCING LIQUID NITROGEN OXIDE AUTOMOTIVE (ARLA 32)

Resumo: *A adulteração na concentração do ARLA 32 (agente redutor líquido automotivo), além de causar aumento expressivo das emissões de óxidos de nitrogênio, NOx, na atmosfera podem também danificar o sistema SCR (Selective Catalytic Reduction, ou catalisador de redução seletiva), utilizado no controle de emissão de gases em motores ciclo diesel de veículos comerciais pesados, semipesados e ônibus produzidos à partir de janeiro de 2012 no Brasil. Este artigo aborda o estudo de viabilidade técnica do uso de um sensor capacitivo para detecção pelos usuários de uma possível adulteração na concentração ou deterioração da solução ARLA 32 nos postos de venda.*

Palavras-Chaves: *ARLA 32; Motores Diesel; Óxidos de Nitrogênio; Sensor Capacitivo.*

Abstract: *ARLA 32 (Diesel Exhaust Fluid) adulterations can increase the NOx emission beyond the regulated value as well as damage the SCR (Selective Catalytic Reduction) system that controls the emission in commercial heavy duty diesel vehicles produced after January 2012 in Brazil. This paper reports the results of a technical viability study for the use of an inexpensive capacitive sensor for end user detection of possible ARLA 32 adulteration at the point of sale.*

Keywords: *ARLA 32; Diesel Engines; Nitrogen Oxides; Capacitive Sensor.*



1. INTRODUÇÃO

Em janeiro de 2012 entrou em vigor a nova fase do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica e estabelecer exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados. No caso dos veículos pesados do ciclo diesel, a fase do PROCONVE atual é a 7, denominada mais especificamente como “P7”, onde a letra “P” caracteriza veículo pesado. O PROCONVE P7, através da resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) N° 403 de 11 de novembro de 2008, estabelece a redução da emissão tóxica de óxido de nitrogênio NO_x, proveniente de motores diesel, através da injeção de solução aquosa de uréia denominada de ARLA 32, no sistema de exaustão para converter os gases de oxido de nitrogênio NO_x em N₂ (nitrogênio) e água. [1-2] Por ser transparente e não ter cheiro, pode ser facilmente adulterada, comprometendo a redução de emissões realizada pela tecnologia de pós-tratamento de gases chamado de SCR (*Selective Catalyt Reduction*, ou catalisador de redução seletiva) e possivelmente danos ao sistema catalítico.

O ARLA 32 é uma solução aquosa de uréia numa concentração em massa de 32,5%, também conhecido no programa de redução na emissão de NO_x nos Estados Unidos por DEF (*Diesel Exhaust Fluid*) que foi padronizado por AUS 32 ou *AdBlue* na Europa. O programa brasileiro é baseado no instituído na Europa desde a década 1980, que ficou conhecida como a European Emission Standards (EURO). [3-4]

Este artigo aborda o estudo de viabilidade técnica do uso de um sensor capacitivo para detecção pelos usuários de uma possível adulteração na concentração ou deterioração da solução ARLA 32 nos postos de venda.

1.1. Redução de Emissão Veicular de Motores Ciclo Diesel.

Os motores diesel são atraentes devido à sua alta potência, menor consumo de combustível e também baixa emissão de gás carbônico CO₂. Uma das características indesejáveis desses motores é a geração dos gases óxido e dióxido de nitrogênio, respectivamente NO e NO₂, durante a combustão. [5]

O sistema SCR (*Selective Catalytic Reduction*, ou catalisador de redução seletiva) é um sistema de pós-tratamento de gases desenvolvido para reduzir as emissões de NO_x dos motores ciclo diesel aos níveis estabelecidos pelo PRONCOVE P7 que faz uso do reagente ARLA 32. A função do ARLA 32 é fornecer amônia para o catalizador através de seu aquecimento. A amônia (NH₃), por sua vez, reagirá com os gases O₂, NO e NO₂ no catalizador para gerar N₂ e H₂O conforme mostrado esquematicamente na figura abaixo figura 1. [6-7-8]

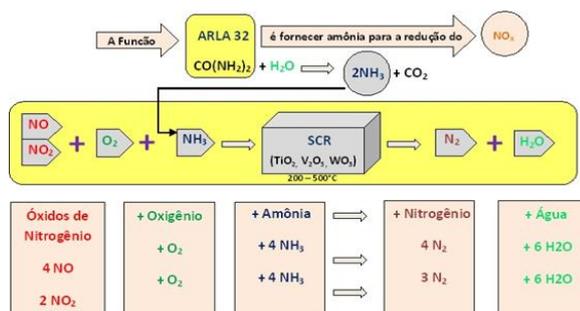


Figura 1 – Processo de redução catalítica seletiva. Fonte: adaptado de [9-10].



Os gases de combustão passam por um processo de pré-oxidação ao sair do motor, onde os hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado não queimado são oxidados como é mostrado na figura 2. Uma bomba controlada por um sistema eletrônico de dosagem injeta ARLA 32, armazenado num reservatório separado, no fluxo de gás de escape quente, onde a solução aquosa de uréia é decomposta em NH_3 (amônia) e CO_2 . Em seguida, no sistema SCR, o NH_3 reage com a mistura NO/NO_2 para formar nitrogênio e água (vapor), que são então descartados para a atmosfera. ^[11-12] Apesar da amônia (NH_3) ser usada como agente de redução, devido a sua agressividade e toxicidade, ela não é armazenada diretamente. O uso de uma solução aquosa de uréia (ARLA) é mais seguro e facilmente convertido em amônia no momento necessário.

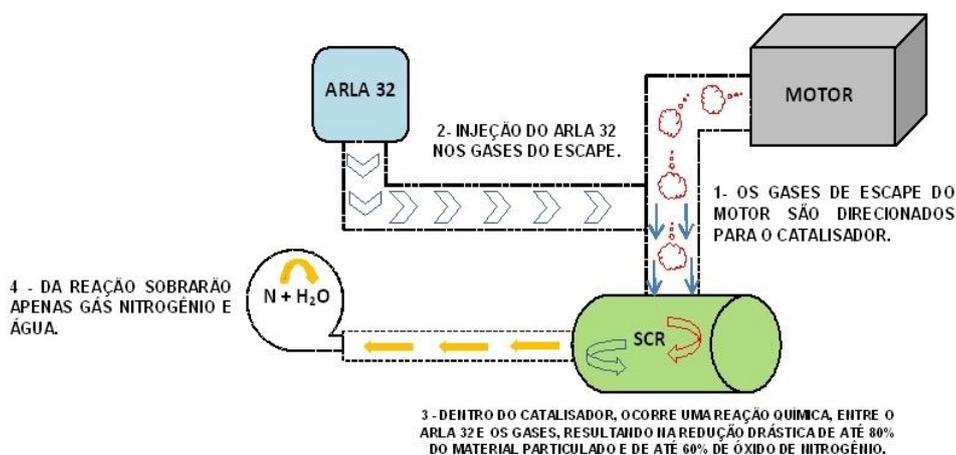


Figura 2 – Etapas de redução catalítica seletiva. Fonte: autores.

O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) estabelece a portaria regulamentando os parâmetros para a certificação e inspeção de qualidade do ARLA 32, através da referência na *International Organization for Standardization* (ISO 22241). O ARLA 32 pode ser comprado em postos de combustíveis em embalagens fechadas e lacradas, mas também a granel. Como não possui nenhum odor característico ou cor, uma possível adulteração pode passar despercebida. A compra de embalagens fechadas e lacradas é mais segura por não estar diretamente acessível a violação por adulterante, entretanto as condições do armazenamento podem levar a degradação das suas propriedades ativas na redução do NO_x . ^[13-14-15]

O sistema OBD (Onbord Diagnose) é um sistema de diagnóstico eletrônico de presença obrigatória pela resolução CONAMA, que, entre outras funções verifica constantemente e monitora os sistemas de injeção, admissão de ar e gases de escape, para manter os limites de emissões pré-estabelecidos ao longo de toda a vida útil do veículo. O OBD gerencia, por exemplo, o nível do tanque de ARLA 32 e se os gases a emissão de poluentes está dentro do permitido pelas normas regulatórias. Quando houver eventuais falhas que possam vir afetar as emissões, como a falta do ARLA 32 ou concentração de NO_x além do permitido, o OBD acusa e emite sinal luminoso no painel, e emite mensagem de reparo para que o motorista regularize, caso o contrário o torque do motor será diminuído gradativamente até parar no prazo de 48h. ^[16]

A diluição ou contaminação do ARLA 32 pode afetar o desempenho do sistema SCR e os custos de manutenção como mostrado na figura 3. A maior ameaça de



contaminação é a diluição da água, mas sem as ferramentas adequadas que assegurem a segurança e confiabilidade da solução, é quase impossível saber se a mesma foi diluída e está dentro dos padrões. Um sensor de baixo custo, como um sensor capacitivo, que pudesse detectar adulteração do ARLA 32 nos postos de venda, seria de grande utilidade ao consumidor por evitar possíveis demoras por redução do torque do motor assim com danos potencialmente custosos ao sistema SCR. ^[17]

Pureza do Arla32		Efeitos da Contaminação
Mistura de Diesel com Arla32 Arla32 + Alumínio	⇒	Dano fatal aos sistema de dosagem
Adição de água normal ao Arla32	⇒	Redução da conversão de Nox Formação de depósitos no injetor
Excesso de Biureto	⇒	Formação de depósitos no injetor
Temperatura	⇒	<-11,5°C Cristalização >30°C Hidrolise
Proteger contra luz solar	⇒	Evitar o aparecimento de algas

Figura 3 – Fatores que afetam a qualidade do ARLA32. Fonte: adaptado de [10,17].

1.2. Sensor Capacitivo

Um sensor capacitivo analógico pode ser utilizado para monitorar alterações no meio dielétrico. Num capacitor de placas planas e paralelas imerso no fluido, a capacitância é dada pela equação 1 abaixo:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1)$$

onde C é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo dada por $8,854 \times 10^{-12}$ F/m, ϵ_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica do meio. Já A é a área das placas e d a distância entre as placas. ^[18]

Dessa forma, uma mudança no meio, modificará também a constante dielétrica e consequentemente a capacitância do sensor capacitivo. A figura 4 abaixo, mostra o comportamento da constante dielétrica para uma solução aquosa de uréia em função da sua concentração a 25°C. Este gráfico utilizou os dados obtidos por Wyman (1933)¹⁹. Como mostra a figura 4 a uréia aumenta o valor da constante dielétrica da água de 78,5 para ~92,7 quando diluída a uma concentração de 32.5% de peso, ou seja, o valor nominal da concentração do ARLA 32. A figura 4.b mostra os dados da figura 4.a normalizados com relação ao valor da constante dielétrica para a concentração de 32,5%. Uma diluição do ARLA em 50% acarretaria uma redução na constante dielétrica de ~7%, pequeno, mas detectável.

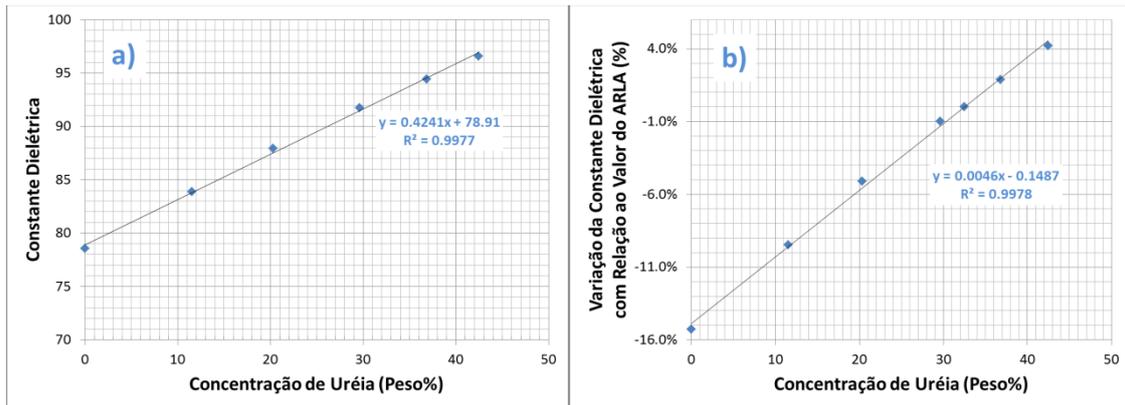


Figura 4 - (a). Constante dielétrica de uma solução aquosa em função da concentração de uréia baseada nos dados de Wyman (1933)¹⁹; (b) Mudança percentual da constante dielétrica da solução com relação ao valor para concentração de 32,5%. Fonte: autores

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Sistema Experimental

Para avaliar a viabilidade de se utilizar um sensor capacitivo para detecção da adulteração de ARLA 32, foi montado um circuito RC em série com um sensor capacitivo de placas planas e paralelas, conforme a figura 5. Foram utilizadas duas formulações para os testes de conceito, detectando a diferença de fase e a diferença de potencial. Um gerador de função (Tektronix, modelo AFG3022B) foi utilizado como fonte de tensão alternada $v_0 = V_0 \sin \omega t$ e um osciloscópio multicanal (Tektronix, modelo DPO4104B-L) com pontas de prova (Tektronix, modelo TPP1000) foi utilizado para medir a tensão no capacitor $v_c = V_c \sin(\omega t - \varphi)$ e comparar com v_0 .

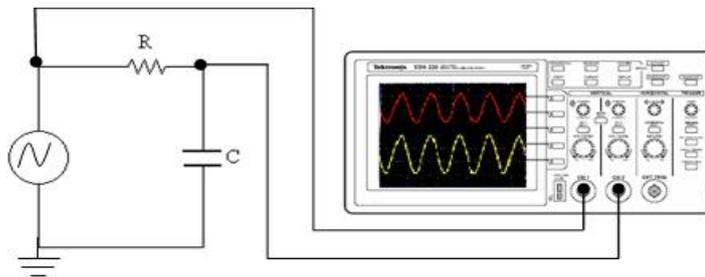


Figura 5 – Circuito RC utilizado no experimento. Fonte: autores.

Neste circuito, a amplitude da tensão aplicada e do capacitor estão relacionadas pela equação 2:

$$\frac{v_c(t)}{v_0(t)} = \sqrt{\frac{1}{(2\pi fRC)^2 + 1}} \quad (2)$$

Enquanto a defasagem no sensor capacitivo é dada pela equação 3:

$$\tan \varphi = -(2\pi fRC)^{-1} \quad (3)$$

Pelo fato da capacitância alterar de acordo com a constante dielétrica, a fase e a razão v_c/v_0 também mudarão. Para identificar a melhor faixa de operação do sensor, os ensaios foram realizados em uma faixa de frequência que variou desde 1kHz à 1MHz.



2.2. Sensor Capacitivo

O sensor capacitivo utilizado para o desenvolvimento experimental foi composto por duas placas planas e paralelas, sendo que, Fenolite foi o material utilizado para confecção como mostrado na figura 6. Fios de 1mm de diâmetro foram soldados na ponta das placas para conexão do sensor com o circuito. As dimensões do capacitor foram 10,2cm de altura por 4,4cm de largura. As placas foram montadas sobre um espaçador de 1,8mm. A capacitância deste sensor imerso em água ($\epsilon_r=78$, a 25°C conforme Tabela 1) pode ser calculada pela equação 1 resultando em 1,73nF. As placas foram cobertas com fita adesiva de Polipropileno para evitar a oxidação das mesmas e eliminar o possível efeito de condução de cargas elétricas.

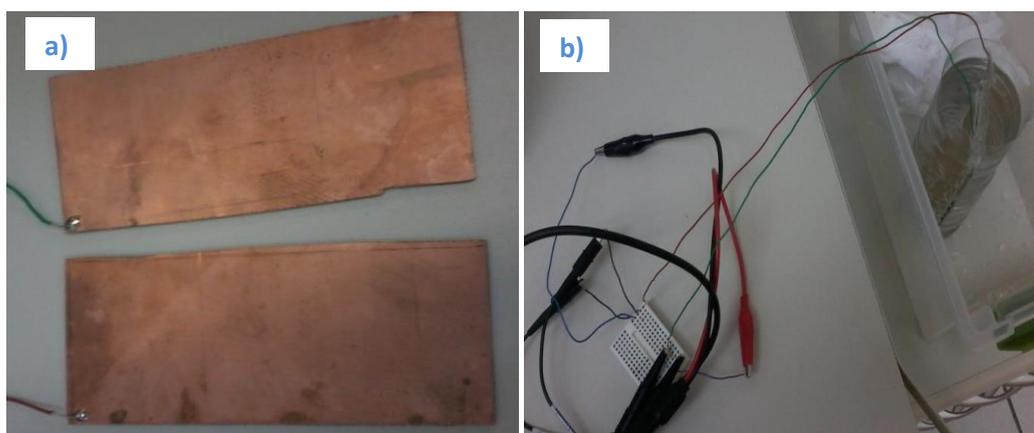


Figura 6 – Sensor Capacitivo (a). Placas planas paralelas de Fenolite utilizadas para construção do sensor; (b). Placas planas paralelas imersa na solução nos testes. Fonte: autores.

2.3. Amostras

Os testes feitos para mensuração da variação da capacitância foram realizados com amostras, tais como, água potável, ARLA 32 dentro do prazo de validade e ARLA 32 vencida. Foram calculados valores usando capacitores cerâmicos com capacitância próxima em testes reais com a água, após terem sido feitos esses cálculos foi utilizado um gerador de função e um osciloscópio para obter os valores medidos e ao comparar com os esperados, validar as formulações utilizadas.

No decorrer dos testes as amostras de ARLA 32 foram diluídas em água potável para coleta das variações da capacitância. Sendo que a água potável foi escolhida pela fácil acessibilidade e baixo custo, tendo grande probabilidade de ser utilizada como adulterante. Além disso, foram investigados também a resposta do sensor para amostras de ARLA 32 fora do prazo de validade por mais de 6 meses.

3. RESULTADOS

3.1. Teste do Sistema

Para utilização do sensor capacitivo construído para o projeto foi necessário antes de tudo validar as medidas e o cálculos das fases. Para tal utilizou-se um capacitor cerâmico de valor 1,57nF, próximo ao valor da capacitância calculada para o sensor na



água (1,73nF). Os resultados da fase calculada e medida para o capacitor cerâmico assim como para o sensor imerso em água potável (da torneira) é mostrado na figura 7 para frequências de 10kHz a 1MHz. A boa concordância obtida entre os valores medidos e calculados para o capacitor cerâmico validam nossos cálculos e as medições da fase. A pequena diferença notada entre esses valores pode ser atribuída à incerteza do valor do capacitor especificada em $\pm 10\%$ (tipo K). O sensor imerso na água se comporta como um capacitor de 1,57nF até frequências de $\sim 400\text{kHz}$ quando começa a divergir.

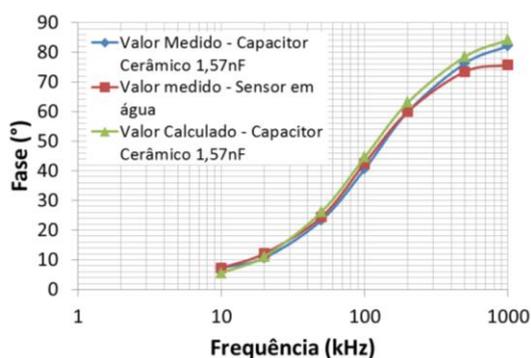


Figura 7 – Calibração do sistema com o sensor capacitivo. Fonte: autores.

3.2. Comportamento do ARLA 32

A razão entre os potenciais e a defasagem do sensor foi medida para vários fluidos e é mostrada nas figuras 8.a e 8.b respectivamente. Os resultados mostram que existe uma diferença mensurável tanta para o potencial medido quanto para a fase entre o ARLA 32 e a água. No entanto não há diferença visível como é observado na figura 8 entre ARLA nova, ARLA envelhecida (validade vencida em mais de 6 meses) e ARLA diluída em 50% com água potável (da torneira). Esses três últimos casos apresentam a mesma resposta que a ARLA nova.

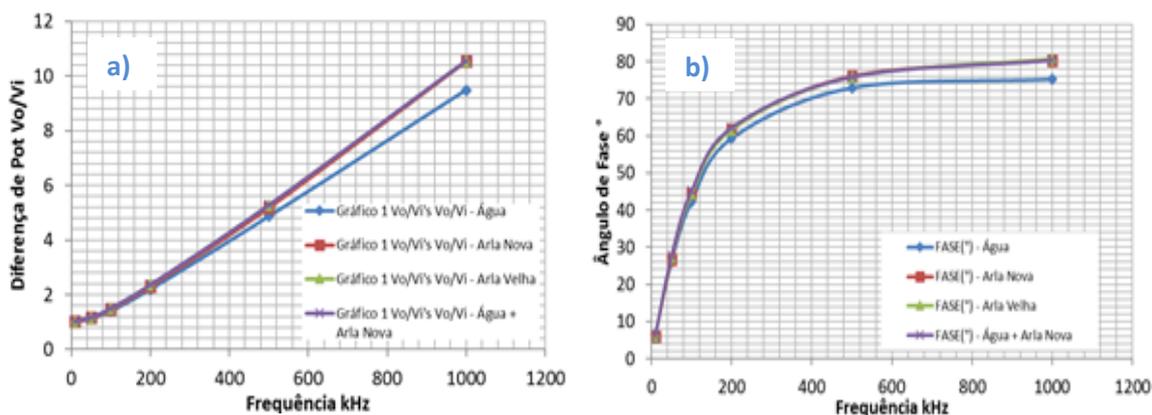


Figura 8 - (a). Diferença de fase obtido em várias misturas; (b) Diferença de potencial em várias misturas. Fonte: autores.

Esse resultado é diferente do esperado baseado nos dados de Wyman (1933)¹⁹. No entanto, é preciso lembrar de que os experimento de Wyman assim como de outros encontrados na literatura fazem uso de água deionizada. Uma possível adulteração do ARLA por diluição usaria água da torneira e não a água deionizada que é mais cara e



menos acessível. Dessa forma, os resultados sugerem que a utilização de um sensor capacitivo não é viável para detecção de adulteração do ARLA 32 por água assim como expiração do prazo de validade

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, a viabilidade de uso de um sensor capacitivo para uso na detecção de adulteração de ARLA 32 foi avaliada e os resultados obtidos mostram que o sensor capacitivo utilizado apresenta a mesma resposta em ARLA e ARLA diluído com água potável (da torneira) assim como ARLA fora do prazo de validade. Sendo assim, esta técnica não é indicada para a detecção de adulteração de ARLA 32 e outras técnicas devem ser investigadas.

6. REFERÊNCIAS

- ¹ CONAMA–**Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução Conama nº 18, de 6 de maio. Brasília: DOU 17.06.1986.
- ² CONAMA–**Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução Conama nº 403, de 11 de novembro. Brasília: DOU 12.11.2008.
- ³ DIN 70070–**Diesel engines - NOx-Reduction agent AUS 32** – Quality requirements and test methods. Deutsches Institut für Normung.
- ⁴ ISO 22241-1 **Diesel Engines – NOx Reduction Agent AUS-32. Part 1: Quality requirements**.
- ⁵ JOHNSON, T. V. **Diesel emission control in review**. Detroit: SAE International, 2008.
- ⁶ IBAMA–**Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**. Instrução Normativa Ibama nº 23, de 11 de julho. Brasília: DOU 12.08.2009.
- ⁷ INMETRO–**Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial**. Portaria Inmetro nº 447, de 22 de novembro. Brasília: DOU 24.11.2010.
- ⁸ KOTZ, J. C., TREICHEL, P. M., & WEAVER, G. C. **Química geral e reações químicas** - Volume 1. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
- ⁹ SKALSKA, K; MILLER, S.J; LEDAKOWICZ, S. **Trends in NOx abatement: A review 2010**, 3976–3989, 408.
- ¹⁰ LEAL, G., **Seminário ARLA 32 e Seu Papel no Controle da Poluição do Ar**, AEA – Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, SP, 11/08/2009.
- ¹¹ Hamada, H.; Haneda, M. **Applied Catalysis A: General 2012**, 421-422, 1.
- ¹² VENTURA, M.L., **Seminário Emissões de Veículos a Diesel – Ações para Atendimento aos Novos Limites do Proconve – Fase P7: As Tecnologias Necessárias**, NETZ Automotiva. São Paulo, 27/10/2009.
- ¹³ ISO 22241-3 **Diesel Engines – NOx Reduction Agent AUS-32. Part 3: Packaging, transportation and storage**.
- ¹⁴ ISO 22241-4 **Diesel Engines – NOx Reduction Agent AUS-32. Part 4: Refilling interface**.
- ¹⁵ KOLLAMTHODI, S. **Technical and non-technical options to reduce emissions of air pollutants from road transport**. Defra, 2005.
- ¹⁶ CONAMA–**Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução Conama nº 354, de dezembro de 2004. Brasília: DOU 14/12/2004.
- ¹⁷ SIMÃO, V., **Programa de Avaliação da conformidade do ARLA 32**, 4th INTEGER EMISSIONS SUMMIT BRAZIL, INTEGER, maio de 2014, SP.
- ¹⁸ HALLIDAY, David, RESNIK Robert, KRANE, Denneth S. **Física 3**, volume 2, 5 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 384 p.
- ¹⁹ WYMAN, J. Jr. **Dielectric Constants: Ethanol-Diethyl Ether and Urea-Water Solutions between 0 and 50°** Volume 55. 1933. 4149 p.