

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

LUÍS AUGUSTO DE CAMPOS MACIEL

CONTROLE DE EMISSÕES EVAPORATIVAS DURANTE REABASTECIMENTOS

Um estudo para o Brasil

SÃO BERNARDO DO CAMPO

2015

LUÍS AUGUSTO DE CAMPOS MACIEL

CONTROLE DE EMISSÕES EVAPORATIVAS DURANTE REABASTECIMENTOS

Um estudo para o Brasil

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro
Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica. Área de concentração:
Mobilidade. Orientado pelo Prof. Dr. Cyro
Albuquerque Neto.

São Bernardo do Campo

2015

Maciel, Luís Augusto de Campos

Controle de emissões evaporativas durante reabastecimentos: um estudo para o Brasil / Luís Augusto de Campos Maciel. São Bernardo do Campo, 2015.

68 f. ill.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Cyro Albuquerque Neto.

1. Tanque de Combustível. 2. Emissões Evaporativas. 3. Abastecimento.
I. Albuquerque Neto, Cyro, orient. II. Título.

CDU 629.063.6



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Luís Augusto de Campos Maciel

Matrícula: 211305-8

Título do Trabalho: Controle de emissões evaporativas durante reabastecimentos um estudo para o Brasil.

Área de Concentração: Sistemas da Mobilidade

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof. Dr. Cyro Albuquerque Neto

Data da realização da defesa: 16/03/2015

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 16 de Março de 2015.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Cyro Albuquerque Neto

Ass.: _____

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Ass.: _____

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte Silva

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus pais, ao meu irmão e à minha mulher, Liliane, muito mais do que incentivadores.

Aos demais parentes e amigos, pelo exemplo que ainda deixam ou deixaram perpetuado.

A Lucky, Laika, Pietra e Thales.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta ou indireta de muitas pessoas. Manifesto gratidão a todas elas e de forma particular:

aos amigos Márcio Augusto Pellegrino, Wallace Gusmão Ferreira, Odilon Terreri Persequim e Leandro José Araújo Silva, pela união nas disciplinas;

ao amigo Flávio Roberto Fernandes, excelente Engenheiro Mecânico Automobilístico, pela amizade e por apresentar-me Olímpio de Melo Álvares Jr.;

ao Engenheiro Olímpio de Melo Álvares Jr., antigo membro da Cetesb e atualmente consultor, por haver proposto ideias edificantes para o desenvolvimento desta dissertação

ao Gerente do laboratório de emissões da Cetesb, Sr. Vanderlei Ferreira, por nos conceder visita às instalações e prestar esclarecimentos importantes;

ao Especialista em Emissões Gabriel Murgel Branco, criador do Proconve, quem pessoalmente contribuiu com material adicional;

ao Analista Daniel “Dan” Sanchez, por compartilhar sua experiência em testes de emissões no mercado norte-americano;

aos Engenheiros Celso de Carvalho e Eduardo Roma Burgos, por compartilharem a experiência brasileira;

ao MSc. Eng. Rodrigo Polkowski, pela relevante contribuição a respeito da impregnação de combustível em tanques plásticos;

ao Engenheiro Mecânico Automobilístico Gerson Moraes Menezes, por contribuir com conceitos importantes na ocasião do encerramento deste trabalho;

ao Prof. Dr. Cyro de Albuquerque Neto, meu orientador.

*“O sucesso é a soma de pequenos
esforços, repetidos dia sim e no
outro dia também.”*

Robert Collier
(1885 – 1950)

RESUMO

Mundialmente, os níveis das emissões gasosas por veículos movidos a motores de combustão interna têm diminuído consideravelmente. Porém, esta forma de emissão não é a única fonte de poluição atmosférica causada por veículos; há também as emissões evaporativas de combustíveis, bem mais discretas, mas nem por isso menos danosas. Tanto na rede de distribuição de derivados de petróleo como nos automóveis em si, sistemas de controle das emissões evaporativas dos combustíveis continuam desempenhando papel secundário no contínuo trabalho de tornar os automóveis menos impactantes ao meio-ambiente. Embora praticamente invisível aos olhos humanos, a emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) contribui para a formação de ozônio na baixa atmosfera, além de afetar a saúde de frentistas e demais pessoas que manuseiam combustíveis com muita frequência. Ao prejudicar lavouras, por exemplo, através da penetração do ozônio troposférico nas folhas das plantas, os COVs também demonstram afetar a economia e o meio-ambiente de um modo geral. Atualmente, as emissões evaporativas de COVs já superam as emissões gasosas, e o instante em que isto ocorre de forma mais acentuada é no ato do abastecimento de um automóvel. Ao abrir-se o bocal do tanque de combustível, vapores já existentes no tanque estão livres para escaparem à atmosfera. Quando combustível é bombeado para dentro do tanque, o volume de líquido aumenta dentro deste, e COVs lá existentes são forçados a fluírem para o ambiente externo. A adoção de um sistema O.R.V.R. (*“On-board Refueling Vapor Recovery”* ou Recuperação a Bordo dos Vapores no Reabastecimento), como já existente nos Estados Unidos, pode praticamente eliminar a liberação de tais vapores. Percebe-se, porém, que o sistema O.R.V.R. resolve apenas o problema quando instalado de fábrica em automóveis novos; para impedir o lançamento de COVs em veículos já existentes, é necessária a adoção de dispositivos de captação dos vapores em postos de abastecimento. Mais ao final do trabalho, uma análise do desperdício é apresentada – com base no resultado de testes feitos nos Estados Unidos e no Brasil – sob a perspectiva individual e também sob a perspectiva de toda a nação, para que se possa avaliar os custos destas ações para a indústria automobilística e para a rede de distribuição de combustíveis, bem como os benefícios ambientais e sociais.

Palavras-chave: Tanque de Combustível. Emissões Evaporativas. Abastecimento.

ABSTRACT

Gaseous emissions from internal combustion engines were dramatically reduced worldwide during the last decades. However, gaseous emissions are not the only kind of atmospheric pollution caused by vehicles; also occurs evaporative emissions from fuels, not much evident, but equally or more harmful. Both in gas/petrol infrastructure distribution as well as in the cars themselves, evaporative control systems still playing a secondary role in the objective to make vehicles more environmentally friends. In spite to be difficult to see it, the emission of Volatile Organic Compounds (VOCs) contributes to generate ozone at the lower atmosphere. Besides, VOCs affects the health of all people who often handles fuel. Since the tropospheric ozone penetrates in leaves, it causes damages to the environment as well as to the harvests, and consequently to the economy of nations. VOCs emissions currently exceed gaseous ones, and the moment it notably occurs is during vehicle refuelings. Once the fuel cap is open, already existent vapors are now free to escape to the atmosphere. Volume of fuel increases inside the tank when fuel is pumped to it, blowing even more VOCs to the environment. The adoption of an “*On-board Refueling Vapor Recovery*” system (O.R.V.R.), as already effective in United States, can simply block the source of this emission. However, O.R.V.R. system solves the problem when factory installed in new vehicles; to avoid VOCs emissions in already existent fleet, it is necessary to adopt stationery vapor traps in all gas/petrol stations. An evaluation of waste – from both individual and nationwide stand points – is placed in the end, in order to compare costs and benefits. This comparison may be useful for automotive industry and for fuels network distribution; benefits are applied environmentally and socially.

Keywords: Fuel Tank. Evaporative Emissions. Refueling.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE QUADROS	13
LISTA DE ABREVIATURAS	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Relevância da Pesquisa	18
1.2 Objetivos da Pesquisa.....	21
1.3 Estrutura do Trabalho.....	21
2 EMISSÕES DE POLUENTES POR FONTES MÓVEIS	22
2.1 Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis	22
2.2 Histórico do Controle de Emissões	23
2.3 As Emissões Evaporativas	24
2.4 O Aperfeiçoamento de Componentes.....	27
2.4.1 Tanque.....	27
2.4.2 Tampa do Bocal de Abastecimento.....	30
2.4.3 Gargalo.....	31
2.4.4 Cânister	31
2.4.5 Retorno de combustível.....	32
2.5 O Sistema O.R.V.R. em Detalhes	33
2.5.1 Tanque.....	33
2.5.2 Tampa do Bocal de Abastecimento.....	34
2.5.3 Gargalo	34
2.5.4 Cânister	35
2.6 O Sistema de Captura de Vapor pela Rede de Distribuição.....	35
2.6.1 História dos Postos de Combustíveis:	35
2.6.2 Arranjo Esquemático de um Posto Sem Coleta de Vapores.....	36
2.6.3 Arranjo Esquemático de um Posto Com Coleta de Vapores.....	37
2.7 Prós e Contras de Cada Sistema	37
2.7.1 Pontos Favoráveis ao Sistema O.R.V.R.:	38
2.7.2 Pontos Contrários à Implementação do Sistema O.R.V.R.:	38
2.7.3 Pontos Favoráveis à Captura de COVs nos Postos:	38
2.7.4 Pontos Desfavoráveis à Captura de COVs nos Postos:	39

2.7.5	Benefícios Adicionais	39
2.7.6	Custos	40
2.7.7	A Experiência de Outro País que Adotou o ORVR	42
3	METODOLOGIA	44
3.1	Instalações	44
3.2	Veículo Para Teste	44
3.3	Procedimento.....	45
	1º Passo: Drenar e Abastecer o Tanque para 10% de sua Capacidade.....	45
	3º Passo: Conectar a Manta Aquecedora e o Termopar	46
	4º Passo: Aquecer o Tanque do Veículo até a Temperatura Desejada	46
	5º Passo: Inserir a Pistola de Abastecimento.....	46
	6º Passo: Fechar a SHED e Ligar Ventiladores.....	46
	7º Passo: Obter uma Leitura Inicial da Amostra Usando FID.....	47
	8º Passo: Reabastecer o Tanque até 95% de sua Capacidade	47
	9º Passo: Checar Quanto a Derramamentos e Desligamento da Bomba.....	47
	10º Passo: Obter uma Leitura Final da Amostra Usando FID.....	47
	11º Passo: Desconectar a Manta Aquecedora e o Termopar	47
	12º Passo: Remover o Veículo da SHED.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Resultados	49
4.2	Uma Outra Abordagem	50
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
5.1	Exergia: conceitos	54
5.2	Uso da exergia para a análise	55
5.3	Após o ORVR ser Implementado Pela Nova Frota.....	56
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	61
	ANEXO I.....	65
	ANEXO II.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Frentista do Projeto “Cidadão Capaz”, da Rede de Postos Petrobras.....	18
Figura 02 – Dinamômetro de chassis para testes de emissões gasosas.....	24
Figura 03 - Ciclo padrão de emissões dos EUA.....	25
Figura 04 – Câmara SHED fechada e aberta.....	26
Figura 05 – Tanque de Chapas de Aço.....	28
Figura 06 – Tanque de Polietileno de Alta Densidade.....	29
Figura 07 A– Tampa do bocal de abastecimento tipo baioneta.....	30
Figura 07 B – Tampa do bocal de abastecimento tipo rosca.....	31
Figura 08 – Comparação dos principais componentes a bordo com e sem O.R.V.R.	33
Figura 09 – “Capless” (automóvel sem tampa do bocal de abastecimento).....	34
Figura 10 – Arranjo esquemático de um posto sem coleta de COVs.....	36
Figura 11 – Arranjo esquemático de um posto com coleta de COVs.....	37
Figura 12 – Luva para manuseio de combustíveis em SHED.....	44
Figura 13 – Trator elétrico usado em laboratórios de emissões.....	45
Figura 14 – Desenho da posição da manta aquecedora sob o veículo dentro da SHED.....	46
Figura 15 – Cânister completamente purgado e após a adsorção de COVs.....	51
Figura 16 – Vista de Santiago entre as Cordilheiras dos Andes e da Costa.....	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Efeito da adição de etanol na pressão de vapor da gasolina	20
Quadro 2 – Levantamento de custos para adequação dos postos	41
Quadro 3 – Formação de ozônio em função da concentração de COVs	42
Quadro 4 – Comportamento de um cânister durante seu envelhecimento.....	50
Quadro 5 – Outras fontes de MP10 em Santiago.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

3CV: Centro de Control y Certificación Vehicular, agência ambiental e de segurança veicular do Chile;

Å: Angstrom, medida equivalente a um décimo de um bilionésimo de 1 metro, ou um décimo de um milionésimo de um milímetro, ou ainda 0,1 nm (nanômetro);

AEA: Associação Brasileira de Engenharia Automotiva;

COVs: Compostos Orgânicos Voláteis;

E22: gasolina com 22% de etanol em média;

EEC: European Economic Community;

EPA: Environmental Protection Agency, Agência ambiental dos Estados Unidos;

Estágio I: controle de emissões evaporativas, nos EUA, entre as refinarias de petróleo para os caminhões de distribuição de combustível e dos caminhões para os postos;

Estágio II: controle de emissões evaporativas, nos EUA, entre os postos e os veículos que realizam abastecimento;

Euro 2, Euro 3: níveis de emissões na Europa para veículos leves (convencionou-se usar números romanos apenas para os níveis Euro aplicados a veículos pesados);

HCNM: Hidrocarbonetos Não-Metano;

Inmetro: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;

JAMA: Japan Automobile Manufacturers Association, Inc.;

L1 – L6: fases do Proconve (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) aplicadas a veículos leves (< 3500 kg de PBT);

M85: gasolina com 85% de metanol;

MECA: Manufacturers of Emission Controls Association;

MIR: Maximum Incremental Reactivity;

MP2.5: Material particulado com tamanho de 2,5 Å;

MP10: Material particulado com tamanho de 10 Å;

NMHC: Non-Methane Hydrocarbons;

ORVR: On-board Refueling Vapor Recovery;

P1 – P7: fases do Proconve, porém aplicadas a veículos pesados (> 3500 kg de PBT);

PBEV: Programa Brasileiro de Etiquetagem Veicular;

PBT: Peso Bruto Total Veicular, correspondente ao peso do veículo em ordem de marcha juntamente com a carga que é capaz de transportar;

PEAD: polietileno de alta densidade;

PPB: parts per billion ou partes por bilhão;

PPDA: Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica da Região Metropolitana de Santiago, Chile;

Proconve: Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores;

SHED: Sealed Housing for Emission Determination, uma câmara selada para medição de emissões evaporativas;

VOCs: Volatile Organic Compounds.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, em praticamente todo o planeta, sistemas de ignição e injeção eletrônicos substituíram respectivamente distribuidores e carburadores em automóveis de passageiros e veículos comerciais leves. Combinados a sistemas de pós-tratamento de gases poluentes, como conversores catalíticos, as emissões gasosas – aquelas oriundas da queima de combustível por veículos movidos a motores de combustão interna – caíram substancialmente. Como resultado, necessitamos reunir dezenas de carros atualmente produzidos para que tenhamos o mesmo teor de gases tóxicos produzidos por um único veículo de algumas décadas atrás, já que tais emissões foram reduzidas a uma fração do que eram. Porém, as emissões gasosas não são a única forma de poluição atmosférica causada por veículos; há também as emissões evaporativas de combustíveis, bem mais discretas, mas nem por isso menos danosas.

As emissões evaporativas de um veículo são todos os COVs (Compostos Orgânicos Voláteis) emitidos pelo veículo em si e não derivados da combustão; em modelos a gasolina, a maior parte dessas emissões se deve a perdas de hidrocarbonetos oriundos do sistema de combustível (MARTINI et al., 2012). Elas ocorrem sob pressão e temperatura ambientes; enquanto a evaporação do álcool etílico (etanol) é o próprio etanol, a gasolina tem evaporação fracionada (SZWARC et al., 2012), ou seja, as moléculas mais leves de hidrocarbonetos transformam-se de líquido em vapor numa faixa de temperatura mais baixa que aquela das moléculas médias e, das maiores, as últimas a desprenderem-se. Tanto na rede de distribuição de derivados de petróleo como nos automóveis em si, sistemas de controle das emissões evaporativas dos combustíveis – para conter ou minimizar esta evaporação – continuam desempenhando papel secundário no contínuo trabalho de tornar os automóveis menos impactantes ao meio-ambiente.

Embora praticamente invisível aos olhos humanos, a emissão destes vapores de hidrocarbonetos, os COVs, contribui – através de complexas reações químicas sob efeito da luz solar – para a formação de ozônio (O_3) na baixa atmosfera (QUIGLEY, 2007), também conhecido como ozônio troposférico (Anexo II), além de afetar a saúde de frentistas e demais pessoas que manuseiam combustíveis com muita frequência. Ao prejudicar lavouras, por exemplo, através da penetração do ozônio troposférico nas folhas das plantas, os COVs também demonstram afetar a economia e o meio-ambiente de um modo geral (LENZ et al., 1998). Vale lembrar que o ozônio é um gás desejável na alta atmosfera – entre 25 e 30 km,

região estratosférica – onde protege a vida no planeta ao filtrar nocivos raios ultravioleta procedentes do Sol.

Atualmente, as emissões evaporativas (COVs) já superam as emissões gasosas, e o instante em que isto ocorre de forma mais acentuada é no ato do abastecimento de um automóvel. Ao tomarmos a soma dos limites de emissão para Aldeídos e Hidrocarbonetos Não Metano (NMHC) em vigor, isto resulta em 0,07 g/km, o que pode ser visto como um limite de COVs pelo escapamento. Como os automóveis estão calibrados para atenderem no máximo 80% desse valor, e considerando um consumo urbano de 9,0 km/l de gasolina e ainda um tanque com capacidade de 50 litros, verificamos que veículos assim têm uma autonomia de 450 km. Nessa rodagem, a emissão de COVs pelo escapamento totaliza então 25 gramas. Num novo reabastecimento destes carros, a emissão de COVs resultante será de 66 gramas, ou seja, 164% maior (SZWARC et al., 2012). Ao abrir-se o bocal do tanque de combustível, vapores já existentes no tanque estão livres para escaparem à atmosfera. Quando combustível é bombeado para dentro do tanque, o volume de líquido aumenta dentro deste, empurrando ainda mais COVs lá existentes para o ambiente externo. A adoção de um sistema O.R.V.R. (“*On-board Refueling Vapor Recovery*” ou Recuperação a Bordo dos Vapores no Reabastecimento), como o já existente nos Estados Unidos, pode praticamente eliminar a liberação de tais vapores. Contudo, o sistema O.R.V.R. resolve apenas o problema quando instalado de fábrica em automóveis novos; para impedir o lançamento de COVs em veículos já existentes, é necessária a adoção de dispositivos de captação dos vapores em postos de abastecimento, também existentes em países como os Estados Unidos, o Japão e a Alemanha. Como referência – em 2013, – o Brasil contava com mais de 15.000 postos de combustível de bandeiras diversas e 11 refinarias da Petrobras (PETROBRAS, 2013), além de refinarias de outras companhias.

Transcendendo toda a questão ambiental, sabe-se também que os efeitos dos COVs na saúde de pessoas a eles expostas (figura 1) vão desde dores de cabeça a tonturas e perda de coordenação, a curto prazo; a longo prazo, os COVs afetam rins, fígado e sistema nervoso central. Se pessoas abastecendo em pé já estão expostas, cadeirantes aspiram muito mais facilmente vapores nocivos. A captação de tais vapores os tornaria os primeiros beneficiados da implementação de sistemas de contenção destas substâncias.

Uma vez que tais vapores potencialmente perigosos passam a ser retidos no veículo pelo sistema O.R.V.R., ou em postos de abastecimento – através de coifas e armazenadores temporários – a exposição de pessoas a estas substâncias prejudiciais passa a ser praticamente

nula, e como a cada 50 litros de gasolina evaporam-se aproximadamente 75g (ou 100 ml) de compostos orgânicos (no álcool, a perda evaporativa é menor, embora existente), os proprietários dos veículos observarão uma economia de alguns litros por ano. Contudo, em uma nação inteira, a economia observada será imensamente maior, evidentemente.



Figura 1 – frentista do Projeto “Cidadão Capaz”, da Rede Petrobras.

Fonte: Petrobras Distribuidora, 2013.

A metodologia adotada na elaboração deste trabalho se deu através de pesquisa bibliográfica, reforçada pelos resultados de 2 (dois) testes práticos: 1) um teste de emissões evaporativas realizado nos EUA em um veículo dotado de sistema O.R.V.R.; 2) outro teste, este realizado no Brasil, em um veículo idêntico àquele testado nos Estados Unidos, que – além do mesmo enfoque – teve adicionalmente uma abordagem diferente, que será apropriadamente descrita.

1.1 Relevância da Pesquisa

Tendo como objeto de interesse o tratamento das emissões de fontes móveis, por que não abordar emissões mais evidentes, como aquelas oriundas dos veículos a Diesel? As emissões de motores movidos a Diesel não podem ser desprezadas de forma alguma; contudo,

elas são mais visíveis do que mesmo venenosas (BRAMBILLA, 2001). Tal argumentação foi novamente reforçada por recentes estudos de emissões Diesel ligadas a doenças humanas – inclusive câncer – estarem baseados em tecnologias antigas, como aquelas empregadas ainda para atendimento à fase Euro 2 (BORGE, 2013). Embora tenham origem natural e sejam renováveis, também é prudente estudar aquelas emissões oriundas do uso de biocombustíveis, especialmente para os grandes centros, muito embora – devido à biomassa – o saldo global dessas emissões seja zero.

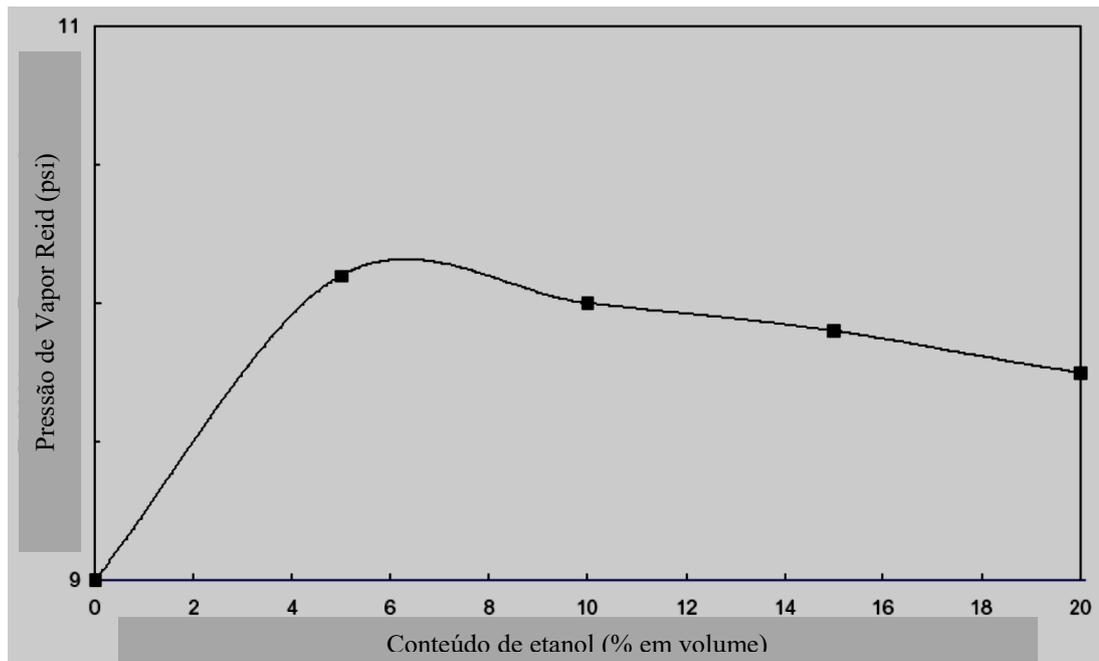
Por outro lado, recente levantamento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), feito na Região do Grande ABC, aponta que a poluição do ar por ozônio aumentou 43,6% entre os anos de 2010 e 2012 (MAYARA, 2013). Na Grande São Paulo como um todo, bem como nas demais regiões metropolitanas do país – em menor ou maior proporção – também houve aumento da concentração de ozônio troposférico. Uma parcela bastante relevante de toda esta formação de ozônio observada deve-se à total ausência de controle de emissões de COVs, seja pela imensa maioria dos veículos em circulação, seja pela falta de dispositivos dedicados à coleta de vapores nos postos. O ozônio troposférico tem outras origens – exemplo: linhas de alta tensão geram ozônio ao seu redor – mas o foco deste trabalho é resolver a origem nas fontes automotivas.

Embora os fabricantes de veículos possam aumentar seus benefícios diante do Programa Inovar Auto, que – logo em seu Artigo 1º – apoia a proteção ao meio-ambiente e à eficiência energética, a simples adoção do citado sistema O.R.V.R. para os veículos doravante produzidos não eliminará as emissões de COVs pela frota já existente.

Em lugar do desenvolvimento de equipamentos peculiares, especialmente a bordo, o uso de dispositivos e métodos já existentes permite a importação e exportação de veículos sem que haja conflitos entre os bocais dos carros e as mangueiras de postos nacionais e estrangeiros, ou seja, a comunização hoje existente deve ser mantida: pistolas de abastecimento com diâmetro de $\frac{3}{4}$ ” (aproximadamente 19 mm) abastecem tanto carros nacionais como aqueles importados, com ou sem O.R.V.R. e com tampa de bocal de abastecimento ou “*capless*” (sem tampa).

A Associação de Fabricantes de Controles de Emissões nos Estados Unidos (Manufacturers of Emission Controls Association ou MECA) afirma evaporar 1,5 g por litro de gasolina, enquanto no Brasil há estudos apontando 1,2 g/litro (Szwarc). Apesar de ter menor pressão de vapor que a gasolina, o álcool etílico anidro – ou etanol – quando misturado a esta, causa um ligeiro aumento na pressão de vapor da mistura em pequenas proporções

(Quadro 1). O Brasil tradicionalmente adiciona, em média, 22% de etanol em volume à gasolina, o chamado E22. Uma vez que isto representa um aumento de quase 1 psi na pressão de vapor do combustível, alguma forma de controle da massa evaporada é ainda mais justificável.



Quadro 1 – Efeito da adição de etanol na pressão de vapor da gasolina.

Fonte: MARTINI et al., 2012.

N.A.: a origem do gráfico no eixo “y” não é 0 psi, e sim 9 psi.

Somado ao fato que o clima também influi na vaporização de compostos orgânicos (NA et al., 2000), como a maior massa continental brasileira encontra-se em região tropical, cabe avaliar qual valor aproxima-se do mais correto.

O PBEV – Programa Brasileiro de Etiquetagem Veicular – é um programa menor dentro do Programa Inovar Auto. A contribuição de um sistema como o O.R.V.R. à economia de combustível geral do veículo – embora existente – seria muito pequena, quase imperceptível ao consumidor; soma-se a isto que a fórmula de eficiência energética do PBEV não considera muito a parte “*off cycle*” (fora do ciclo padrão de consumo), onde o desperdício

evitado pelo O.R.V.R. seria mais sentido. Porém, é cabível que as montadoras – através da Anfavea, instituição que as representa – demonstrem ao governo haver a outra parte, tão ou mais importante: o ganho ambiental, como dito no primeiro parágrafo desta seção. O Inovar Auto prevê uma série de punições às montadoras que não o atenderem, mas prevê poucas benesses àquelas que estiverem de acordo.

1.2 Objetivos da Pesquisa

O objetivo deste estudo é apresentar as vantagens tanto do sistema de retenção de vapores no veículo (O.R.V.R.) como do o método de retenção dos vapores nos postos, bem como suas deficiências, de modo a demonstrar como solucionar – ou ao menos minimizar – o problema do ozônio troposférico no Brasil oriundo de fontes automotivas.

1.3 Estrutura do Trabalho

A dissertação está estruturada em 6 capítulos: Introdução; Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (Histórico do Controle de Emissões, As Emissões Evaporativas, O Aperfeiçoamento de Componentes, O O.R.V.R. em Detalhes, Prós e Contras de Cada Sistema); Metodologia, Resultados e Discussão, Considerações Finais, Conclusão e Anexos.

2 EMISSÕES DE POLUENTES POR FONTES MÓVEIS

Poluição, do latim “*polluere*”, “*pollut*”, manchar, sujar, é uma consequência da ação humana que sempre chamou atenção, mas tornou-se muito mais evidente e preocupante durante e após a Revolução Industrial (Enciclopédia Barsa). A poluição pode ser a contaminação de solos, de mananciais ou da atmosfera. A poluição atmosférica tem diversas origens, a começar pela doméstica, em especial naqueles países onde sistemas de calefação são necessários. Sistemas de locomoção – desde o começo – têm sido fontes de poluição atmosférica, inicialmente pela queima de carvão para mover máquinas a vapor, e já há mais de 1 século tem havido a queima de derivados de petróleo para mover motores de combustão interna.

No setor automobilístico, emissões gasosas são constituídas pela liberação de poluentes através do sistema de escape dos veículos, ao passo que emissões evaporativas constituem-se de toda massa desprendida dos veículos, mesmo quando não estão em funcionamento. A rigor, existe massa evaporada oriunda de pneus novos, plásticos e forrações (MARTINI et al., 2012), que conferem ao veículo o odor de algo recém manufaturado (o popularmente conhecido “*cheiro de carro novo*”). Porém, um veículo dito “*não-virgem*” – ou seja, um que não tenha mais odores característicos – pode ser avaliado quanto a emissões evaporativas com mais neutralidade, levando-se em conta apenas a massa evaporada do sistema de combustível, pois a maior parte dos elastômeros e polímeros existentes em sua fabricação já liberaram anteriormente as moléculas mais leves. Portanto, estas não influenciarão na medição de hidrocarbonetos, e o resultado obtido representará mais o veículo durante o restante de sua vida útil.

2.1 Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis

A evaporação é um fenômeno no qual átomos ou moléculas no estado líquido ganham energia suficiente para passar ao estado gasoso (como informação somente, ao fenômeno que caracteriza a passagem de sólido diretamente a vapor chamamos de sublimação, porém trata-se de um fenômeno sem interesse neste trabalho). A evaporação da água é a própria molécula H₂O e ocorre constantemente (não apenas a 100°C, esta é sua temperatura de ebulição sob pressão atmosférica), assim como a evaporação do etanol é o próprio C₂H₅OH e também se dá num processo constante, ainda que sua ebulição seja a 78°C. A gasolina não é formada por uma única molécula, e sim por uma variedade de hidrocarbonetos (C_NH_(2N+2)) – em

especial os heptanos (C₇H₁₆) e octanos (C₈H₁₈) nesta série – além de naftênicos aromáticos (substâncias que possuem anel com 6 carbonos), entre vários outros derivados de petróleo. Por tratar-se de uma mescla de diferentes substâncias, ocorre com a gasolina o efeito da evaporação fracionada (KENNEDY, ARMSTRONG, 2006), ou seja, uma ampla gama de substâncias evapora dentro de uma ampla faixa de temperaturas. Como anteriormente visto, muitas dessas substâncias são prejudiciais ao meio-ambiente, à saúde e à economia.

2.2 Histórico do Controle de Emissões

A primeira Lei do Ar Limpo (Clean Air Act) passou pelo Congresso dos Estados Unidos em 1963, criando um programa regulatório e de pesquisa no serviço de saúde pública daquele país. Inicialmente esta lei estabeleceu padrões de emissões para fontes estacionárias, mas somente com a Lei Muskie, em 1970 – assim chamada devido ao Senador Democrata Edmund Muskie, do Estado do Maine – as emissões veiculares também passaram a ter limites estabelecidos (The Clean Air Act, 2004). Do outro lado do mundo, os japoneses pensavam em conquistar o mercado norte-americano, mas também estavam preocupados em resolver um problema doméstico. 43 alunas haviam desmaiado durante uma aula de Educação Física em uma escola próxima ao congestionado Trevo Rodoviário 7, em um dia quente e úmido de 1970, fato que teve repercussão nacional. Era um sinal claro de que a qualidade do ar também estava deteriorada naquele país. Assim, engenheiros da Honda – que em setembro de 1966 haviam começado a desenvolver um motor mais limpo – no início dos anos 70 apresentaram um carro que finalmente era aceitável em emissões sem perder desempenho. Em dezembro de 1972, um Honda Civic, equipado com o motor CVCC (Compound Vortex Controlled Combustion ou Combustão Controlada por Turbulência Combinada) foi o primeiro veículo do mundo a atender, ao que eram na época, os limites mais severos de emissões gasosas (TV CULTURA, 199? apud YOUTUBE, 2012). Emendas subsequentes da legislação revisaram ainda mais os critérios de poluentes, incluindo as emissões evaporativas.

Atendendo a critérios distintos, mas com a mesma preocupação, a União Europeia também estabeleceu limites de emissões, incluindo aquelas evaporativas (70/220/EEC e 93/59/EEC), válidos para todos os países da comunidade. No Brasil, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – Proconve – passou a vigorar para parte da produção de veículos em 1987 e para toda a produção a partir de 1989, no que chamamos de Fases L1 e P1. As emissões evaporativas só começariam a ser controladas em 1992. Fases

seguintes viriam ao longo dos anos posteriores, até chegarmos às Fases L6 e P7, em 2012 (Proconve, 2011).

2.3 As Emissões Evaporativas

Se as emissões gasosas em veículos leves (aqueles abaixo de 3856 kg ou 8500 libras, limite de massa comum entre dinamômetros veiculares) requerem que os mesmos sejam avaliados em dinamômetro de rolo desempenhando um ciclo padrão (Figuras 2 e 3), as emissões evaporativas requerem uma S.H.E.D. (Sealed Housing for Emission Determination ou Câmara Selada para Determinação de Emissões, Figura 4), um ambiente onde o veículo encontra-se isolado, e toda massa de vapores capturada não sofre influência externa, portanto só pode ser oriunda do mesmo.

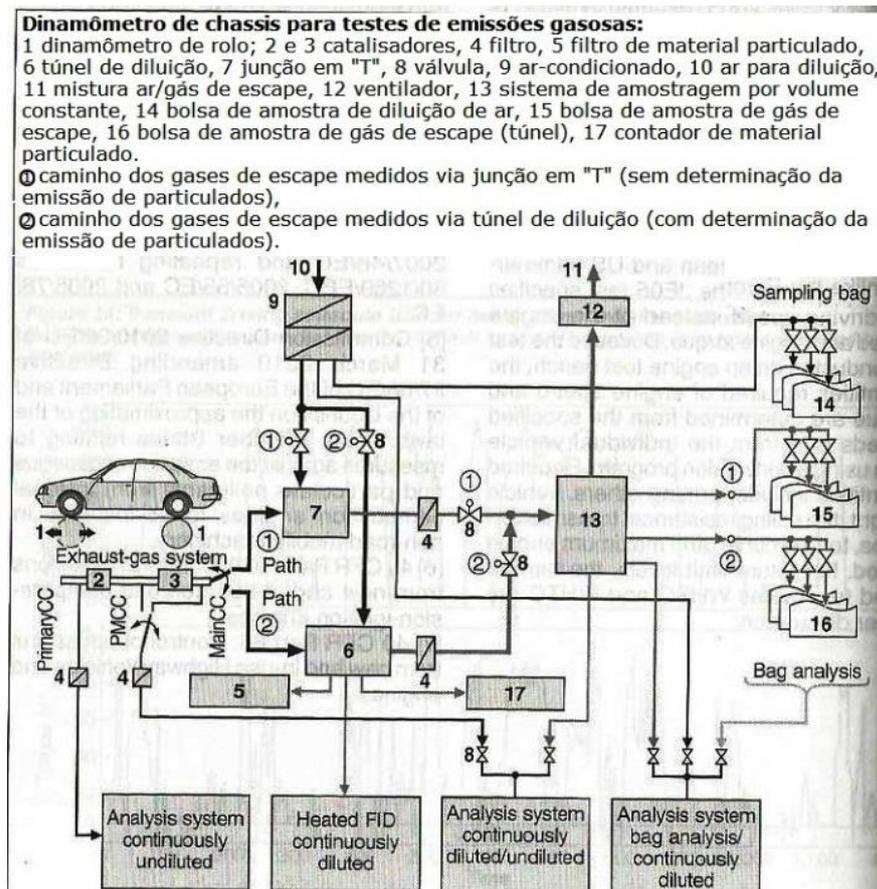


Figura 2 – Dinamômetro de chassis para testes de emissões gasosas.

Fonte: Bosch Automotive Handbook (2011).

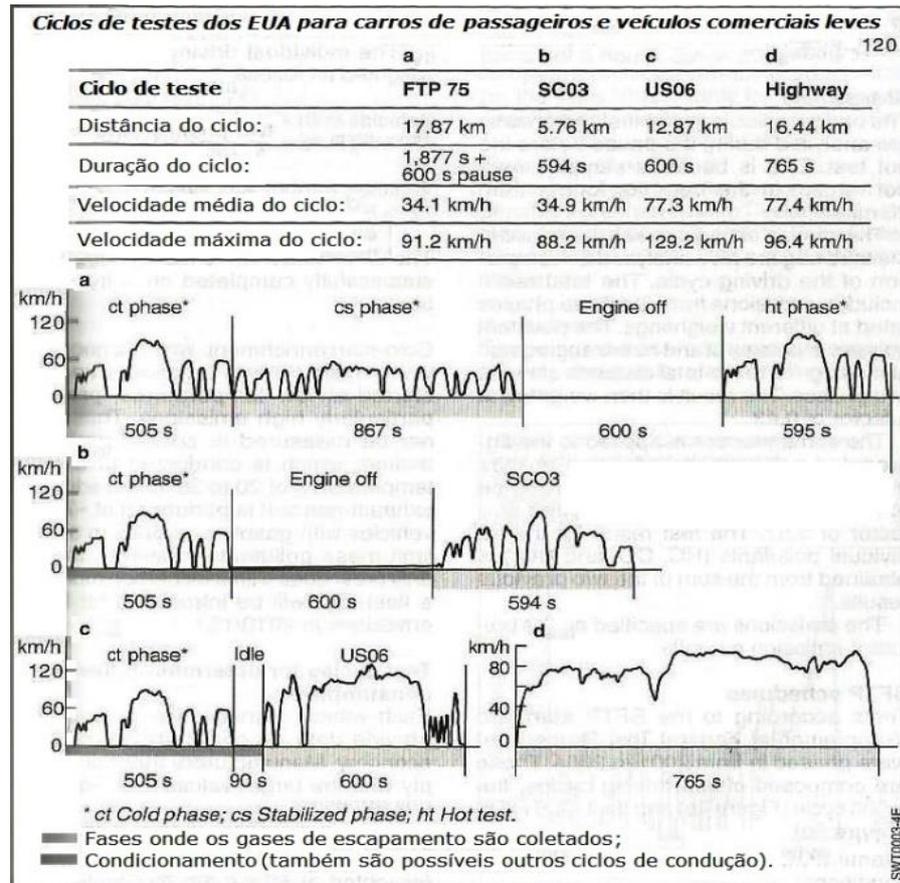


Figura 3 - Ciclo padrão de emissões dos EUA.

Fonte: Bosch Automotive Handbook (2011).

N.A.: existem ainda os Ciclos Europeus e outros ciclos padrões, em geral mais simples; o Brasil adota o FTP-75, acima ilustrado (NBR 6601, emissões) e o FTP-75 + highway (NBR 7024, consumo).

Como para automóveis de passageiros e demais veículos leves, o Brasil segue os Estados Unidos quanto ao método de teste e limites de emissões (para veículos pesados, o Brasil segue a Europa quanto ao método e aos limites), inicialmente adotava-se 6 gramas por teste de 2 horas do veículo confinado em S.H.E.D.: uma hora com o veículo ainda frio e uma hora após rodagem em dinamômetro. Em 2004, este limite passou a ser de 2 g/teste, e 1,5 g/teste em 2012 (Proconve, 2011). O Brasil, no entanto, não acompanhou os Estados Unidos na obrigatoriedade do sistema O.R.V.R., tampouco fez com que as refinarias adotassem captura de vapores ao abastecerem caminhões-tanque – recurso conhecido nos EUA como “*estágio I*” – nem fez com que os postos adotassem contenção de vapores nos abastecimentos da frota circulante – o chamado “*estágio II*” norte-americano. No estado de São Paulo, em 2011, apenas seis bases de carregamento possuíam ao menos uma linha dotada do “*estágio I*”, sendo que delas somente uma operava exclusivamente com recuperação de vapor (ÁLVARES JR., 2011).

É recomendável que a evolução – tanto dos caminhões-tanque quanto dos postos – ocorra simultaneamente: enquanto os caminhões novos, com flanges especiais, podem descarregar combustível em postos antigos mediante alguma adaptação (como, por exemplo, um simples cone), o inverso pode ser bem mais complexo ou mesmo impossível: se o posto já tiver sido atualizado para devolver ao caminhão todo o vapor capturado, seus flanges podem nem mesmo abrir para receber combustível através de mangueiras convencionais, caso esta distribuidora não tenha se atualizado.



Figura 4: à esquerda, SHED fechada; à direita, SHED aberta com veículo em seu interior.
Fonte: EPA (2004).

A Europa adotava 2 g/teste após 2 horas de S.H.E.D. até a fase Euro 2; quando a fase Euro 3 passou a vigorar, em 1999, a Europa manteve o limite de 2 g/teste, desta vez após 24 horas em S.H.E.D. de volume e pressão variáveis. Trata-se de um passo significativo: em 2009, a Argentina – que havia passado a exigir unicamente as normas europeias em 2002 (Lei

1270/2002) – começou a exigir Euro 3 em emissões de escapamento e S.H.E.D. de 24 horas. Como boa parte dos veículos produzidos aqui são exportados para aquele país – assim como muitos veículos produzidos na Argentina são importados pelo Brasil – os fabricantes comunicaram a adoção dos cânisters mais robustos em suas linhas de montagem, bem como todo conjunto necessário para o atendimento do limite de dois gramas no período de 24 horas (tanques multilayers ou multicamadas, bocais com vedações aprimoradas, válvulas de purga, etc.), fazendo com que o limite de dois gramas para 2 horas fosse folgadoamente atingido em nosso país. O detalhe é que a captura dos vapores ainda não ocorre durante os abastecimentos, nem por parte dos veículos, nem por parte dos postos, tanto no Brasil como na Argentina e em boa parte da Europa (exceto por aqueles fabricantes europeus que voluntariamente adotem sistema semelhante ao O.R.V.R.).

Na Europa, aliás, já existem estudos sobre a concentração de COVs em revendas de veículos. Compostos aromáticos (como visto no início deste capítulo, aqueles com anéis de 6 carbonos), aldeídos (um oxigenado, basicamente um álcool onde faltam 2 átomos de hidrogênio) e terpenos (diversificada família de substâncias de fórmula química geral $(C_5H_8)_n$) – totalizando 19 distintos COVs – foram encontrados em concentrações em média 12 vezes mais elevadas se comparados ao ambiente ao redor destes distribuidores e 10 vezes mais elevados que nas casas dos vendedores (GEISS et al., 2011). Este estudo feito para as lojas poderia ser estendido às oficinas também; nos EUA, houve ainda investigação sobre a penetração das emissões evaporativas em casas que tenham garagem anexa (TSAI et al., 2000); contudo, a preocupação neste caso deveu-se à contaminação por metanol (M85), diante da sua toxicidade. Vale lembrar que o metanol foi usado naquele país em épocas que precederam a obrigatoriedade do O.R.V.R..

2.4 O Aperfeiçoamento de Componentes

Para evitar qualquer abstração a respeito do tema, é necessário detalhar os principais componentes afetados, tal como descrito nos pontos a seguir.

2.4.1 Tanque

Tanque é um compartimento de armazenamento do combustível líquido usado para a propulsão do veículo, não incluindo seus acessórios, como gargalo, bocal e demais conexões (ECE R34).

Os antigos tanques de combustível eram feitos em chapas de aço. Recebiam algum tratamento superficial para não sofrerem ataque do combustível. Eram uma blindagem natural às emissões evaporativas. Contudo, devido às limitações inerentes dos processos de estampagem, não eram muito moldáveis, e – desta maneira – não aproveitavam todo o espaço disponível sob o assoalho dos automóveis. Como exemplo, a 1ª geração do Ford Escort produzida no Brasil (3ª geração mundial), ainda era dotada de tanque de chapa, com volume de 48 litros (Figura 5).



Figura 5 – tanque de combustível feito de chapas de aço, bomba e carburador sem nenhum sinal de corrosão provocada pelo álcool.

Fonte: revista Quatro Rodas, edição de outubro de 1986, páginas 38 a 46.

Graças às complexas formas que o plástico pode assumir, houve aumento de capacidade do tanque para praticamente o mesmo espaço anteriormente ocupado. Porém, somente tanques de múltiplas camadas garantem o bom atendimento aos limites de emissões evaporativas (RODRIGUES et al, 2007; MARTINI et al., 2012).

A 2ª geração brasileira do modelo Ford Escort (portanto, a 4ª geração mundial), que manteve assoalho idêntico à anterior, passou a ter tanque plástico de 65 litros (Figura 6). Aumento ainda maior foi verificado no Chevrolet Opala, inicialmente produzido com tanque de 65 litros e que, ao sair de produção, tinha tanque de 91 litros, graças à adoção do plástico (acervo digital Quatro Rodas). O plástico tinha ainda outra vantagem sobre os tanques de

chapa: para etanol, largamente utilizado no Brasil nos anos 80, dispensava tratamentos superficiais como aqueles requeridos para o aço. Os tanques de aço são ótimas barreiras para retenção de vapores da gasolina, mas seu uso encontra dificuldades frente aos critérios de segurança (atendimento à norma ECE R34).

A Soplást fez o primeiro tanque de polietileno no Brasil. E vai fazer muitos mais.

A SOPLAST trouxe da Europa a tecnologia do tanque de polietileno para o Brasil. Daí a origem da sua maior capacidade, a eliminação dos antigos danos causados pela corrosão, redução do peso e principalmente a segurança que foram os grandes fatores que levaram a SOPLAST a apostar neste desenvolvimento. Com isto ela dá a melhor prova de dedicação e segurança ao mercado automobilístico nacional.

Soplást
Plásticos Soprados Ltda.
ESCRITÓRIO E FÁBRICA
R. Serra do Barborema, 293
Tel.: (011) 445-1143 - 456-8072
Telex: 22789 - CEP 09000
Diadema - SP

Figura 6 – tanque de combustível feito de polietileno de alta densidade.
Fonte: revista Quatro Rodas, edição de novembro de 1987, página 58.

Contudo, com a volta do uso da gasolina após a crise de desabastecimento de etanol no início dos anos 90, tanques de polietileno de alta densidade (PEAD), confeccionados em camada única ou “*monolayer*” – com envelhecimento – sofriram o efeito de impregnação de gasolina (RODRIGUES et al., 2007). Não caracterizava vazamento, mas um aumento do índice de emissões evaporativas era sentido (MARTINI et al., 2012). Como o primeiro limite de massa evaporada era de 6 gramas por teste, mesmo com fatores de deterioração aplicados ainda era possível atendê-lo. Como o limite seguinte havia passado a 2 g/teste, tanques de camadas múltiplas ou “*multilayers*” ajudaram – e ainda ajudam – a atender valores mais restritos. Uma opção seria voltar a utilizar tanques de chapa, mas seria um retrocesso em termos de otimização de espaço, bem como em termos de segurança veicular (atendimento à integridade do sistema de combustível por impacto traseiro, pela norma ECE R34).

2.4.2 Tampa do Bocal de Abastecimento

Tampa do Bocal de Abastecimento é colocada na extremidade superior do gargalo de combustível. Antigas tampas garantiam certa proteção no que se refere ao ingresso de água ou poeira ao tanque de combustível, mas não haviam sido desenhadas para retenção dos vapores exalados pela gasolina. Tampas com vedação tipo baioneta (Figura 7A) foram utilizadas por algumas montadoras quando o limite inicial de emissões evaporativas era ainda elevado (6 g/teste), mas – devido ao desgaste da vedação lateral (seal face) – precisaram ser substituídas por tampas-rosca com vedação por anel (a vedação se dá por sua compressão axial) para atendimento ao limite de 2 g/teste nos veículos de gerações mais novas, um princípio simples e eficaz. Esse desenho de tampa ainda se mostra satisfatório para que o limite de 1,5 g/teste seja cumprido (Figura 7B).

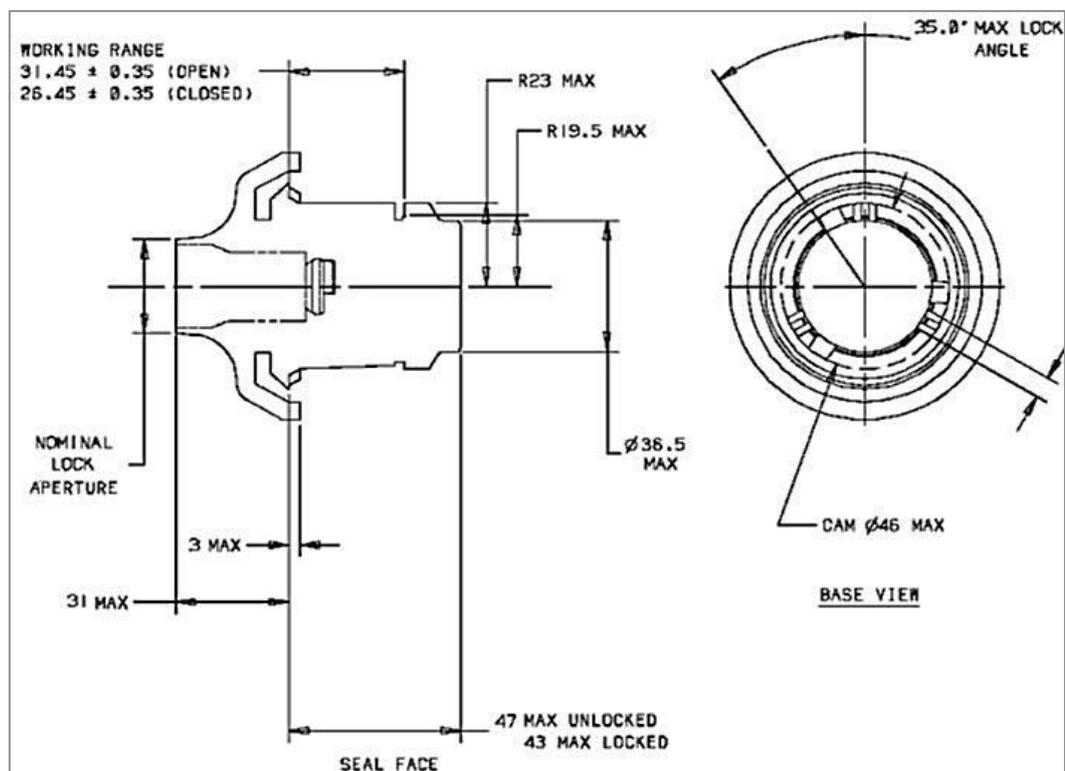


Figura 7A – tampa de bocal de abastecimento tipo baioneta.

Fonte: autor.

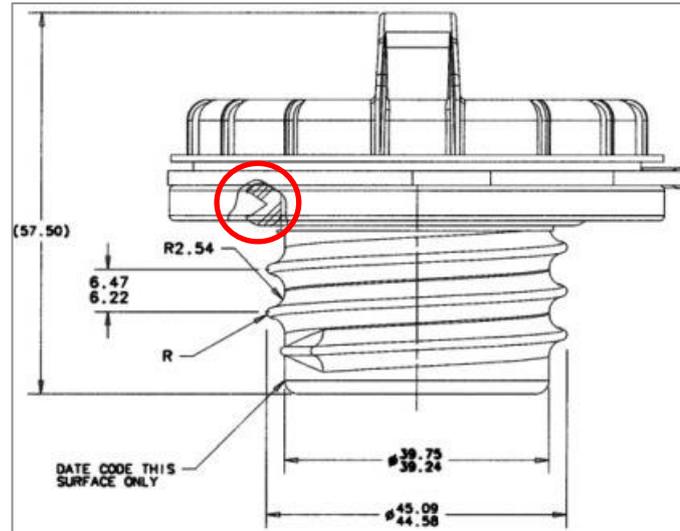


Figura 7B – tampa de bocal de abastecimento tipo rosca.

Fonte: autor.

2.4.3 Gargalo

É a peça que, em sua extremidade superior, permite o encaixe da mangueira de abastecimento quando a tampa do bocal é removida, e sua extremidade inferior está conectada ao tanque, de modo que todo o combustível adquirido flua para este.

Gargalos de abastecimento não desempenhavam qualquer papel no que diz respeito à retenção de vapores liberados pela gasolina. Ao contrário, eram dotados de um respiro que servia tanto para entrada de ar, quando o combustível era consumido, evitando assim um amassamento do tanque pela pressão atmosférica, como para a liberação de vapores, evitando que alguma linha se rompesse devido à eventual elevação da pressão interna. Tinham diâmetro entre 35 mm e 40 mm (JAMA, 2014), permitindo uma larga folga com a pistola de abastecimento, que usualmente tem 19 mm. Se após a implementação dos limites de emissões o gargalo de abastecimento passou a cumprir discreto papel no controle da massa evaporada, desempenhará papel fundamental caso o Brasil – como outras nações do mundo – imponha restrições à emissão de COVs no ato do abastecimento, conforme será descrito na seção sobre O.R.V.R..

2.4.4 Cânister

É um cilindro ou paralelogramo, construído em plástico, cujo interior contém carvão ativado, e – com isto – é capaz de reter vapores do sistema de combustível.

Filtros de carvão ativado ou cânisters simplesmente não existiam em antigos automóveis. Com os primeiros controles de emissões evaporativas, cânisters de 0,75 L a 1 L passaram a ser adotados. Se, após o fechamento da tampa de abastecimento, considerarmos o sistema selado, a massa de gasolina evaporada no tanque será direcionada por uma mangueira e retida no cânister pelo processo de adsorção. Como a adsorção é um processo reversível – conhecido por dessorção – vapores de gasolina podem novamente ser liberados pelo cânister para serem consumidos pelo motor (o vácuo do coletor de admissão sugará esses vapores após a abertura da válvula de purga, comandada pelo módulo de controle do motor). O carvão ativado contém bilhões de poros na faixa de 10 a 1000 Å, de modo que um grama de carvão possui uma superfície de 1000 a 3000 m² (Evaporative Emissions: Opportunities for Brazil, MWV). Frente aos limites em vigor, o cânister tem importante papel, e aumentará – tanto em relevância como em tamanho, propriamente dito – quando o Brasil decidir regulamentar as emissões de vapores durante o abastecimento. Cânisters para veículos dotados de sistema O.R.V.R. têm de 2,5L a 4 L de capacidade, algo a ser abordado a seguir.

2.4.5 Retorno de combustível

Uma vez que a bomba de combustível (mecânica, em motores dotados de carburador) ou elétrica (em motores com injeção eletrônica) normalmente provê mais combustível do que o motor consome em qualquer regime, um dispositivo de retorno é necessário nesses casos. Fosse uma simples ramificação, no caso dos carburadores, ou um regulador de pressão, no caso de sistemas de injeção, o fato é que a constante passagem do combustível pelo compartimento do motor irradiando calor acabava aumentando a temperatura do líquido no tanque em 2 a 3°C, pois a parcela não consumida pelo motor retorna ao tanque com mais alta temperatura. Sistemas de injeção eletrônica mais modernos são “*returnless*” (sem retorno): ou o controle de pressão é feito mecanicamente ainda no tanque, ou a bomba é “*on demand*” (sob demanda), enviando ao motor somente a quantidade necessária para seu correto funcionamento. Com isto, este aquecimento colateral é evitado, e menos calor estimula menos as evaporações (MARTINI et al., 2012).

2.5 O Sistema O.R.V.R. em Detalhes

Para a implementação do sistema O.R.V.R., grande parte dos componentes citados anteriormente segue inalterada; outras peças necessitam sofrer algumas modificações para atender à meta, e apenas um subcomponente foi adicionado (figura 08). O Brasil poderá beneficiar-se de mais de uma década de evolução de tal sistema nos Estados Unidos, pois observou-se que os primeiros carros com os novos gargalos, válvulas e cânisters interrompiam automaticamente os abastecimentos restando ainda quase 20 litros até o tanque estar realmente cheio, o que tornava bastante lento o restante da operação. Um carro atual é abastecido tão rapidamente quanto qualquer outro desprovido destes recursos, o que prova que a restrição à fuga dos vapores não é mais uma barreira para o bom fluxo de combustível.

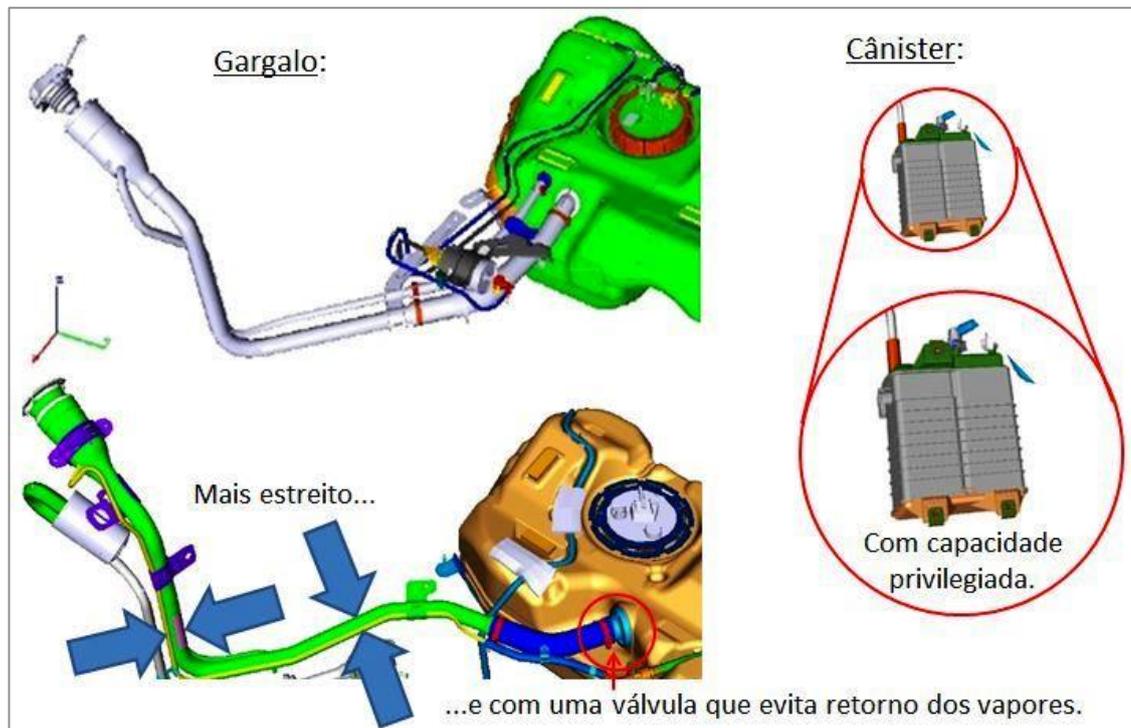


Figura 08 – comparação dos principais componentes a bordo com e sem O.R.V.R..

Fonte: autor.

2.5.1 Tanque

A menos que precise acompanhar outras modificações no veículo, e sendo uma peça de qualidade, que comprove a manutenção de bons índices de emissões frente a uma nova fase, o tanque de combustível não necessita sofrer modificações.

2.5.2 Tampa do Bocal de Abastecimento

Deve ser modificada caso o encaixe com o gargalo assim exigir, em função de alguma reestilização do veículo; do contrário, a exemplo do tanque, se for comprovada a manutenção de bons índices e a peça tiver boa qualidade, a tampa do bocal de abastecimento também não necessita maiores redesenhos.

Como o gargalo (v. item 2.5.3) passa a contar com uma válvula interna com o propósito de impedir a fuga de vapores e do líquido em si, alguns veículos mais modernos passam a ser “*capless*” (sem tampa no bocal). Isto é possível, claro, quando verificado o atendimento aos limites estabelecidos em testes comparativos de desenvolvimento com e sem a tampa. Uma vez provada a redundância desta peça, o sistema “*capless*” pode ser proposto (figura 09).



Figura 09 – automóvel dotado de sistema “*capless*”, ou sem tampa do bocal de abastecimento.

Fonte: autor.

2.5.3 Gargalo

O gargalo é uma das peças que necessita ser adaptada para a correta implementação de um sistema como o O.R.V.R.: se naqueles veículos, sem tal sistema, os gargalos são largos, provendo inclusive certa folga para encaixe dos dispositivos de abastecimento dos postos, para a retenção de vapor os gargalos precisam ser estreitados para 25 mm (JAMA), e uma válvula é adicionada à sua extremidade interna. A função desta válvula – peça nova e importante para o sistema – é permitir que desça gasolina quando esta for bombeada pelo posto, mas deva impedir a subida de vapores. Como esses não mais conseguem escapar à

atmosfera, são forçadamente direcionados ao cânister por uma mangueira mais larga, de 16 mm de diâmetro (MARTINI et al., 2012), que aquela previamente existente, de 10 mm; o aumento de apenas 60% no diâmetro faz com que a área transversal salte de 78,5 mm² para 201 mm², um aumento da ordem de 2,5 vezes, pois o diâmetro influencia quadraticamente na secção transversal. Juntamente com o maior cânister (item a seguir), esta é a essência do sistema a bordo proposto neste trabalho.

2.5.4 Cânister

Como visto brevemente em 2.4.4, o cânister necessitará ter sua capacidade ampliada, de modo a conter o volume de vapor que for soprado a ele por não haver escapado à atmosfera. Este aumento é de aproximadamente 4 vezes em relação à tal dispositivo em um veículo similar porém sem O.R.V.R.: de 0,75 L a 1 L irá para 2,5L a 4L com o novo sistema. De qualquer forma, o princípio de funcionamento do cânister não muda: ele deve reter vapores por adsorção, processo exotérmico, e liberá-los por dessorção, processo endotérmico (MWV, 2012). O maior volume da peça significa que ela tem também mais massa de carvão ativado, e mais carvão representa muito mais área para adsorção (um cânister pequeno saturaria muito antes, e assim falharia em sua função de reter COVs).

2.6 O Sistema de Captura de Vapor pela Rede de Distribuição

Até aqui, vimos como controlar emissões evaporativas durante o abastecimento meramente por parte daquele que recebe o combustível, que é o veículo; a seguir, uma visão geral por parte daquele que fornece o combustível, o posto.

2.6.1 História dos Postos de Combustíveis:

Nos primórdios da era do automóvel, postos de combustível inexistiam. Os pioneiros abasteciam suas máquinas em ferragens que vendessem óleos ou querosene em latas, ou mesmo em farmácias, para aqueles motores movidos a éter ou similares. O comércio de derivados de petróleo enlatados ocorria em lojas nos subúrbios, distantes das concentrações populacionais. O manuseio era precário e a vedação das embalagens ou frascos praticamente não havia. Apenas com a massificação tanto da produção como da venda de automóveis foi necessário melhorar a logística da distribuição de combustíveis. O primeiro posto construído

para este propósito foi em St. Louis, Missouri, em 1905, e o segundo posto somente foi aparecer em 1907 em Seattle, Washington.

Após décadas de melhorias nas formas de registro (de volume vendido e valor a ser cobrado do consumidor) e simplesmente aperfeiçoamentos de design dos postos e das bombas em si, a recuperação dos vapores em postos iniciou nos Estados Unidos em 1992, quando foi dado um prazo de 3 anos para grandes postos de combustível implementarem sistemas de captura de vapores e 5 anos para postos menores (Final Regulatory Impact Analysis and Summary and Analysis of Comments – Control of Vehicular Evaporative Emissions – USEPA, Fevereiro de 1993); na Europa, o controle de emissão dos compostos orgânicos voláteis começou nos postos em 1998 (Equipment News, “*World Pumps*”, Maio de 1998).

2.6.2 Arranjo Esquemático de um Posto Sem Coleta de Vapores

Em alguma área de menor circulação dos postos há um conjunto de tubos – normalmente um para cada cisterna existente – que liberam vapores sem qualquer tratamento à atmosfera. Na figura 10, aqui meramente ilustrado por um tubo alto à direita, mostra-se o referido tubo, que serve de respiro à cisterna, para permitir tanto o descarregamento de combustível por caminhões-tanque como o livre abastecimento de veículos, sem haver depressão, pois esta inibiria o bom fluxo de combustível para os carros.

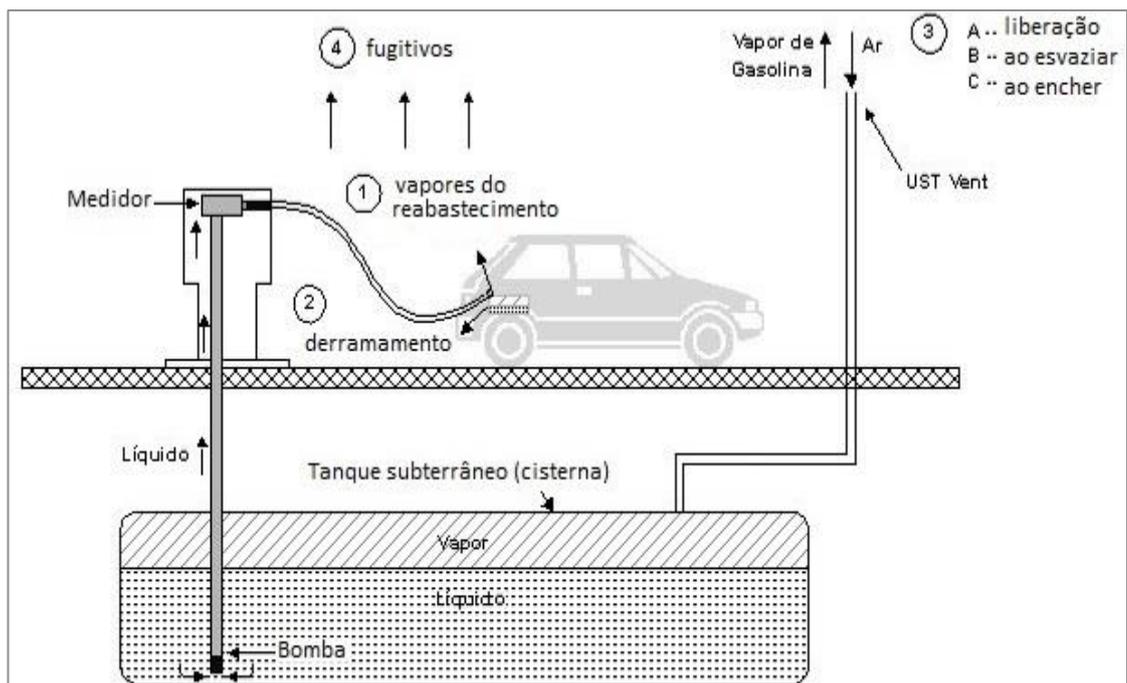


Figura 10 – arranjo esquemático de um posto sem coleta de vapores.
Fonte: EPA.

2.6.3 Arranjo Esquemático de um Posto Com Coleta de Vapores

Observa-se, na figura 11, a mangueira líquido/vapor, que começa na pistola de abastecimento e seu ramal dedicado aos vapores os leva até a cisterna, onde são novamente armazenados. Caminhões-tanque, dotados de acoplamento adequado, isto é, mangueiras flangeadas, que encaixam hermeticamente à tubulação do posto, podem suprir novamente este posto com combustível, enquanto coletam tais vapores e posteriormente os destinam à refinaria, onde poderão ser adequadamente tratados.

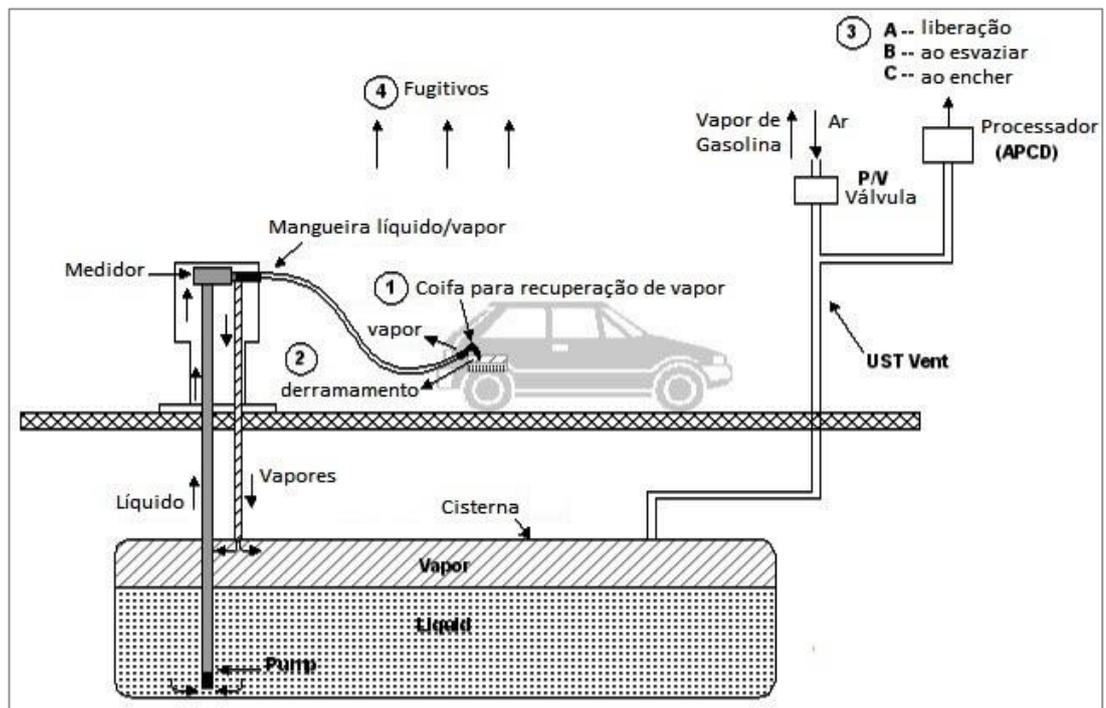


Figura 11 – arranjo esquemático de um posto com coleta de vapores.
Fonte: EPA.

2.7 Prós e Contras de Cada Sistema

O intuito desta seção é procurar gerar – se não um debate – uma reflexão com o leitor sobre os pontos favoráveis e desfavoráveis do sistema a bordo de retenção de vapores do

combustível (O.R.V.R.) versus prós e contras do sistema de retenção de vapor nos postos, conhecido nos Estados Unidos como “*Estágio IP*”.

2.7.1 Pontos Favoráveis ao Sistema O.R.V.R.:

Eficiência: ele é altamente eficiente. Comparado a um veículo similar sem O.R.V.R., um veículo com O.R.V.R. pode reter ao menos 98% dos COVs (MECA). A Dupont afirma que a redução total de COVs representa um corte de 30 vezes no ato do abastecimento (The Engineer);

Manutenção: o sistema O.R.V.R. é praticamente livre de manutenção. Deve, assim, ter a mesma vida útil do veículo como um todo, a exemplo do que já ocorre com cânisters e tanques atualmente, devendo durar 150.000 milhas ou 240.000 km (Air Resources Board, 2010). O sistema apenas irá requerer manutenção em casos extremos, como uma avaria séria no automóvel que atinja estes componentes.

2.7.2 Pontos Contrários à Implementação do Sistema O.R.V.R.:

O sistema O.R.V.R. somente irá solucionar o problema das emissões de COVs naqueles veículos que forem produzidos com ele equipados, então uma percepção na redução da poluição por ozônio troposférico deverá demorar entre 15 e 20 anos (MARTINI et al., 2012), que é o tempo aproximado para renovação de uma frota. Na antiga frota circulante, os COVs continuarão escapando livremente à atmosfera.

Em motocicletas, devido praticamente à ausência de um gargalo do bocal até o tanque (pois o bocal já está imediatamente sobre o tanque), é especialmente complexo criar uma restrição para a saída de vapores e que ao mesmo tempo bloqueie o bombeamento quando o tanque já estiver cheio. Tanto frentistas quanto motociclistas costumam basear-se visualmente no enchimento, observando através do bocal, consideravelmente largo, e completam manualmente a operação de abastecimento. Este bocal largo constitui uma saída livre de compostos orgânicos voláteis.

2.7.3 Pontos Favoráveis à Captura de COVs nos Postos:

Uma vez que o Brasil passe a regulamentar a captura de COVs nos postos de abastecimento, passará a ocorrer controle das emissões mesmo naqueles veículos que não são

dotados do sistema O.R.V.R. – a imensa maioria da frota existente em circulação no país, inclusive motocicletas –, ainda que esse estágio tenha eficiência estimada de 90% (MECA). Em complemento ao item 2.7.2.2, motocicletas não contam com um sistema a bordo para controle das emissões evaporativas, então toda ajuda externa é importante neste sentido.

Os distribuidores deixam de perder, quando seus caminhões-tanque coletam combustível nas refinarias, e os postos também, quando recebem esse combustível: para 10.000 litros que sejam descarregados por um caminhão, aproximadamente 11,5 kg (ou 15,3 litros) seriam perdidos para a atmosfera a cada operação.

2.7.4 Pontos Desfavoráveis à Captura de COVs nos Postos:

Treinamento dos frentistas para uso correto deste sistema: é comum observar postos com 8 bombas e 4 funcionários. Estes, ao iniciarem abastecimento em um veículo, irão verificar outros itens do mesmo (pressão de pneus, nível de água e óleo, etc.) ou irão abastecer outro automóvel em outra bomba. Ao deixarem a mangueira de abastecimento repousar sobre o bocal do veículo anterior, deformarão a coifa que succionará os vapores; outras vezes apoiam-se sobre a mesma, causando deformação na porção inferior da coifa e folga na porção superior. A eficiência pode, assim, cair para 55-60% (MARTINI et al, 2012).

O item anterior evidencia que o sistema empregado nos postos não é livre de manutenção (MECA). Se, junto com a regulamentação para limitar a emissão de COVs, não vier uma emenda que imponha auditorias ou fiscalizações aos postos, tal sistema apenas funcionará bem em seu período inicial, uma vez que todo equipamento ainda estará novo, e – portanto – ainda não terá sofrido qualquer degradação. Técnicos especializados devem recalibrá-lo a cada ano (MARTINI et al., 2012).

2.7.5 Benefícios Adicionais

Qualquer que seja o sistema adotado, além do ganho ambiental e da proteção à saúde de usuários, há ainda um efeito colateral positivo, no que diz respeito à segurança: como tanto um sistema quanto outro ou ambos combinados reduzem ou praticamente eliminam a

liberação de vapores inflamáveis nos postos, há uma enorme redução do risco de ignição de tais vapores por faísca de celular ou chama aberta, evitando assim acidentes ocasionados por explosão. Se os efeitos da contaminação por COVs podiam ser desconhecidos quase um século atrás, por outro lado os riscos da propagação de vapores eram conhecidos e publicados.

Abaixo, o texto a seguir, extraído do manual de instruções do Ford Modelo T de 1911:

“The Gasoline Tank is Under the Seat. See that it is supplied with gasoline. Always strain through chamois skin to prevent water and other foreign matter getting into the carburetor. When filling the gasoline tank, extinguish all lamps; throw away your cigar, and be sure that there are no naked flames within several feet, as the vapor is extremely volatile and travels rapidly. Always be careful about lighting matches near where gasoline has been spilled, as the atmosphere within a radius of several feet is permeated with highly explosive vapor.”
(FORD, 1911)

Em uma tradução livre para o Português:

“O tanque de gasolina está abaixo do assento. Verifique que ele seja abastecido com gasolina. Sempre filtre-a de modo a prevenir que água e outros materiais estranhos fluam para o carburador. Quando abastecer o tanque, apagar todas as luzes; descarte seu charuto, e verifique que não haja chamas abertas no raio de alguns metros, uma vez que o vapor é volátil e alastra-se rapidamente. Seja sempre cuidadoso ao riscar fósforos nas proximidades enquanto a gasolina for fornecida, já que a atmosfera dentro de um raio considerável está permeada pelo vapor altamente explosivo.” (FORD, 1911).

2.7.6 Custos

Ainda que para um fim tão benéfico à sociedade e ao meio-ambiente, evidentemente, a implementação de dispositivos para coleta ou retenção e armazenamento de vapores acarreta em custos, seja para as montadoras – repassado em maior ou menor parte aos clientes – seja para a rede de postos de combustível. O sucesso da implementação de um programa desta magnitude está na compreensão e otimização destes custos, seja pela larga escala, seja por incentivos ou isenções fiscais tanto para as montadoras de automóveis como para as distribuidoras de combustível.

2.7.6.1 Custo do O.R.V.R.

Quando a *Environmental Protection Agency* (EPA), Agência de Proteção Ambiental dos EUA, previu a implementação do sistema nos automóveis, estimou que o custo por veículo não ultrapassaria US\$ 10,00 (EPA, 1994). Como os primeiros carros passaram a receber

O.R.V.R. de fábrica em 1998 naquele país, e desde 2006 todos os carros para aquele mercado são dotados com tal sistema de produção, como forma de mostrar o retorno do investimento, a própria EPA prefere avaliar o custo por megagrama (Mg) ou tonelada métrica de vapores não desperdiçados.

O cânister maior representa maior custo, previsto dentro dos US\$ 10,00 mencionados no parágrafo acima. O relatório europeu, que propõe a harmonização – senão das normas, ao menos dos procedimentos de testes – com os Estados Unidos, é menos otimista: o custo de todo o sistema – não só o maior cânister, mas tanque e linhas mais blindadas à fuga de vapores, a válvula adicional ao gargalo e outras – pode chegar a € 25,00 (MARTINI et al., 2012). Por outro lado, se aprovado o sistema “*capless*” (item 2.5.2), uma pequena economia por unidade pode ser conseguida pelas montadoras ao eliminar-se a tampa do bocal de abastecimento (N.A.: não se deve confundir a referida tampa do bocal com a portinhola da carroceria do veículo).

2.7.6.2 Custos do Estágio II aplicado a um posto de combustível:

Já há – no Brasil – uma avaliação inicial de custos, como mostra o quadro a seguir:

Custos de Instalação Totalizando R\$ 231.000,00 a R\$ 318.000,00 por Posto	
Instalação de coifas e bomba de vácuo para 6 mangueiras	R\$ 28.200,00 a R\$ 31.300,00
Compra e instalação do processador de vácuo	R\$ 156.000,00 a R\$ 189.000,00
Instalação de controles elétricos	R\$ 46.700,00 a R\$ 97.400,00
Custos de Manutenção Anual Totalizando R\$ 23.000,00 por Posto	
Substituição da pistola	R\$ 2.700,00
Substituição da mangueira	R\$ 2.400,00
Substituição das separações	R\$ 1.200,00
Substituição das linhas de ventilação	R\$ 840,00
Inspeção, que inclui: contrapressão dinâmica, sistema de recuperação, relação ar/líquido, emissão de vapor do equipamento de processamento e calibração do sistema de monitoramento	R\$ 3.500,00
Substituição da bomba de vácuo (a cada 7 anos, custo equivalente anual)	R\$ 3.700,00
Substituição do processador de vapor (a cada 7 anos, custo equivalente anual)	R\$ 8.300,00
US\$ 1 = R\$ 2,03 (08 de junho de 2012)	

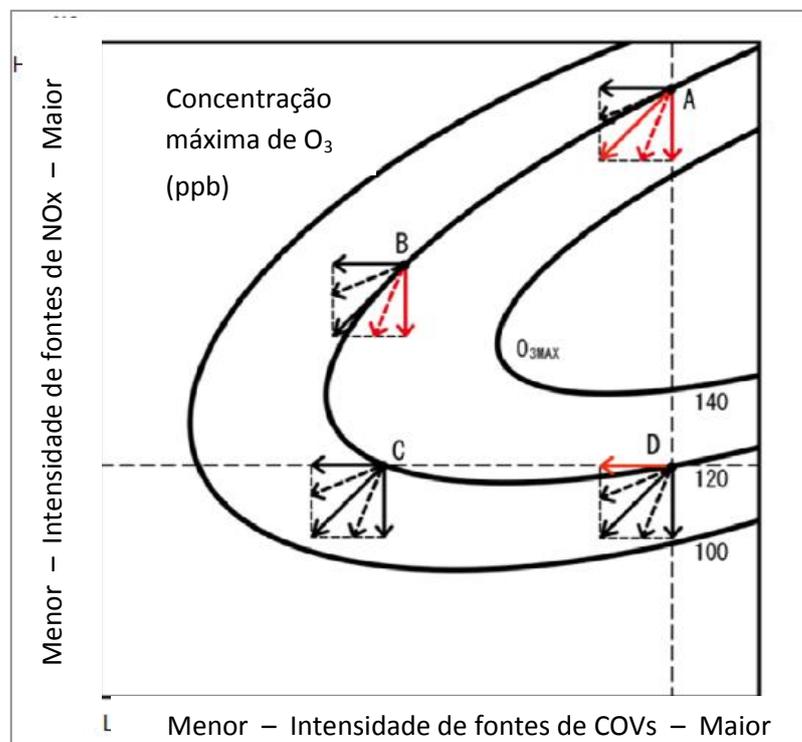
Quadro 2 – levantamento de custos para adequação dos postos.

Fonte: Seminário Cetesb, 2012.

2.7.7 A Experiência de Outro País que Adotou o ORVR

A JAMA (Japan Automobile Manufacturers Association, Inc.), organização equivalente à Anfavea no Brasil, apresentou – no dia 23 de Abril de 2014 – em Seminário de Emissões promovido pela AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) no Centro de Convenções Millenium, em São Paulo, um parecer sobre a adoção de ORVR em veículos movidos a gasolina. Se não contrária, ao menos aquela apresentação questionava os benefícios advindos da massificação do ORVR no sentido de haver redução na formação do ozônio troposférico.

Este parecer focou na máxima reatividade incremental (ou MIR, Maximum Incremental Reactivity). Mesmo após uma redução superior a 40% das emissões de VOCs de fontes estacionárias, eles argumentam não ter havido redução na formação de ozônio à baixa altitude. Observa-se – dadas as curvas do gráfico – que nos pontos A, B e C houve redução na formação de ozônio, enquanto no ponto D houve ligeiro aumento (a seta vermelha indica um pequeno salto – acima de 120 ppb (partes por bilhão), mas muito abaixo de 140 ppb – mesmo na faixa de baixa concentração de NOx).



Quadro 3 – formação de ozônio em função da concentração de VOCs..

Fonte: JAMA.

O ozônio ainda em formação não se deve a um século de emissões anteriores por combustíveis de origem fóssil? Como dito anteriormente, há outras fontes de formação de ozônio, como linhas de alta tensão, presentes em grande quantidade no Japão. O estudo da JAMA também não considerou que os VOCs em si já são nocivos o suficiente – tanto para o meio-ambiente, saúde humana e economia, como já dito – para serem objeto de controle de emissões naquelas fontes onde este controle é possível.

3 METODOLOGIA

Como visto no Capítulo 1, item 1.2, veículos não dotados de um sistema de retenção de vapores a bordo podem emitir de 1,2 a 1,6 g a cada litro de gasolina que ingressa ao tanque durante uma operação de abastecimento em um posto de combustíveis também desprovido de um sistema de retenção de vapores estacionário. A comprovação da eficiência de qualquer um dos sistemas apenas pode-se dar através de testes práticos.

Testes reais de emissões são feitos de acordo com critérios desenvolvidos e estabelecidos entre a agência ambiental dos EUA (EPA), montadoras e fabricantes de componentes para controle de emissões. Este capítulo traz o procedimento adotado nos EUA, registrado como EPA-AA-SDSB-85-6 Technical Report.

3.1 Instalações

A câmara SHED já existente em um laboratório de emissões necessita mudanças mínimas para acomodar o abastecimento de combustível. Outra mudança não significativa, porém necessária, é a instalação – nas paredes laterais da SHED – de luvas que permitam o manuseio dos equipamentos a um operador do lado de fora da câmara (figura 12).



Figura 12 – luva indicada para manuseio de combustíveis em SHED.

Fonte: autor.

3.2 Veículo Para Teste

Como as emissões em veículos regulares são largamente conhecidas, para objeto deste trabalho foi escolhido um veículo norte-americano exportado para o Brasil, portanto equipado desde a origem com um sistema de retenção de vapores a bordo, o O.R.V.R.. A capacidade do

tanque deste automóvel é de 66 litros e o cânister tem um volume de 4 litros. O teste descrito a seguir foi realizado nos Estados Unidos.

3.3 Procedimento

Veículos utilizados para ensaios de emissões devem permanecer 12 horas na chamada “*área de ‘soak’*” (área para condicionamento) antes de qualquer teste ser iniciado. A temperatura da área de soak é de $80\pm 3^{\circ}\text{F}$ ($26,7\pm 2^{\circ}\text{C}$).

1º Passo: Drenar e Abastecer o Tanque para 10% de sua Capacidade

Em veículos que entrarão em produção regular, não há drenos nos tanques de combustível. Contudo, em protótipos, montadoras não raro perfuram as paredes dos tanques – em uma altura correspondente ao volume desejado – para instalação de uma válvula de drenagem. Neste caso, a aproximadamente 1/10 da altura para total esvaziamento do tanque faz-se a instalação de um dreno, adequadamente vedado para evitar vazamentos que comprometam o resultado do teste.

2º Passo: Conduzir o Veículo Desligado para a SHED

No ambiente de um laboratório de emissões, nenhum automóvel deve ser ligado para ser deslocado entre a área de soak, dinamômetros e SHEDs, pois a emissão de gases dentro desta área fechada – por mais ampla que seja – pode influenciar na leitura dos analisadores de gases, bem como nas próprias SHEDs, enquanto estas estiverem abertas. Para isso, pequenos tratores elétricos guincham e arrastam os veículos entre estas áreas (Figura 13). Neste passo, um trator arrasta um veículo desde a área de soak até a SHED onde será feito o ensaio.



Figura 13 – trator (ou rebocador) elétrico usado em laboratórios de emissões.

Fonte: autor.

3º Passo: Conectar a Manta Aquecedora e o Termopar

Da mesma forma que um dreno foi instalado no tanque do veículo de teste, um termopar também precisa ser instalado. Ele fará a leitura da temperatura do combustível, para que se tenha certeza de que esta está na faixa estabelecida para o ensaio.

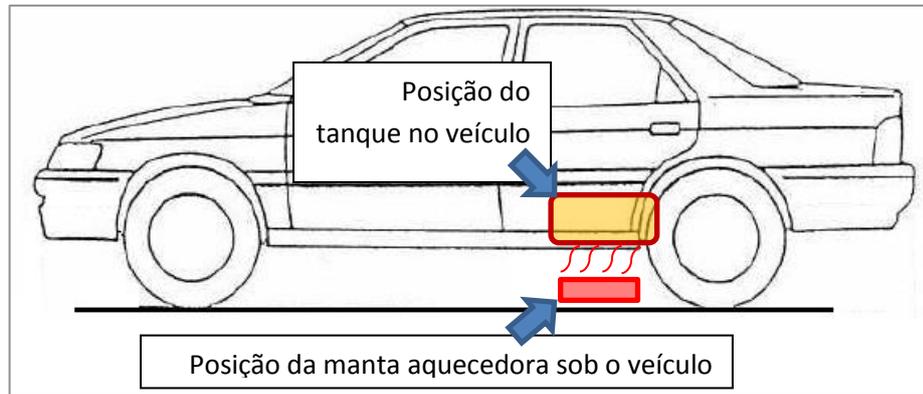


Figura 14 – desenho esquemático mostrando a posição da manta aquecedora sob o veículo (sob o tanque) dentro da SHED.

Fonte: autor.

4º Passo: Aquecer o Tanque do Veículo até a Temperatura Desejada

A manta com resistências deve aquecer o tanque até haver uma diferença de 3°F (aproximadamente 2°C) entre o líquido e o vapor. Para isto, o termopar deve estar dentro do tanque o mais próximo possível da manta.

5º Passo: Inserir a Pistola de Abastecimento

Uma bomba de combustível com mangueira e pistola também deve ser levada à SHED, antes do fechamento desta. Esta bomba fará o abastecimento do veículo, através de um volume de gasolina que possa ser controlado.

6º Passo: Fechar a SHED e Ligar Ventiladores

Para haver uma homogeneidade do ambiente interno da SHED, “*mixing fans*” ou ventiladores-misturadores são ligados. Eles evitam que haja a captura de amostras muito ricas ou muito pobres de COVs.

7º Passo: Obter uma Leitura Inicial da Amostra Usando FID

Este passo serve para conhecer-se o patamar mais baixo desta amostra, pois sabe-se que poderia haver um desprendimento inicial de COVs – ainda que mínimo – do veículo como um todo. A leitura é feita com “*FID*” (Flame Ionization Detector ou Detector de Ionização por Chama).

8º Passo: Reabastecer o Tanque até 95% de sua Capacidade

O veículo usado no ensaio possuía um tanque com capacidade de 66 litros. Deste modo, para que fosse atingido 95% da capacidade, o tanque teria que conter 62,7 litros. Como o volume inicial para teste foi de 6,6 litros (10%, item 3.1.1), a bomba necessariamente precisaria registrar 56,1 litros abastecidos. A temperatura do combustível de abastecimento era de 82,5°F (28°C), a uma Pressão de Vapor Reid (RVP) de 9 psi ou 62 kPa. A vazão de combustível para o tanque de $9,8 \pm 0,3$ galões por minuto corresponde a $37,1 \pm 0,38$ litros.

9º Passo: Checar Quanto a Derramamentos e Desligamento da Bomba

Outro importante detalhe para não comprometer o teste é a verificação de que nenhum derramamento ocorreu e que a bomba de abastecimento realmente encontra-se desligada, pois a presença de combustível líquido dentro do ambiente controlado da SHED representa massas de vapor não desprezíveis.

10º Passo: Obter uma Leitura Final da Amostra Usando FID

Se houve desprendimento de COVs durante o abastecimento, os ventiladores internos da SHED fizeram a devida homogeneização da atmosfera interna dela, e – deste modo – o Detector de Ionização por Chama fará uma leitura de uma amostra representativa, nem muito rica em COVs, nem isenta dos mesmos.

11º Passo: Desconectar a Manta Aquecedora e o Termopar

Uma vez que a leitura da amostra tenha sido feita, a SHED pode então ser aberta, para que tanto a manta aquecedora quanto o termopar possam ser desligados.

12º Passo: Remover o Veículo da SHED

Do mesmo modo que em 3.1.2, e pelas mesmas razões, o veículo é removido desligado da SHED.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados

A diferença da leitura inicial (item 3.3.7) e final (3.3.10) foi de 0,0475 g, ou 47,5 mg, um valor baixíssimo – praticamente zero – quando comparado ao valor que os mesmos 56 litros emitiriam sem haver retenção de vapores, algo em torno de 84 g (56 litros x 1,5 g/litro). Estes 84 gramas, que – quando condensados – representam mais de 100 ml de gasolina, ficam no veículo à disposição do motorista. Esta massa pode ser purgada do cânister para o motor ao ligar-se o automóvel, facilitando a partida do motor, ou usada em outro benefício, de acordo com a estratégia de calibração adotada; contudo, sem tratamento, representaria outro poluente, o qual impediu-se a liberação para a atmosfera.

Para efeito de comparação, ao considerar-se a evaporação de 1,5 g por litro (um fator bastante razoável), uma eficiência do sistema ORVR de 98% e a eficiência da coleta de vapores no posto de 90%, teríamos o seguinte cenário:

a) Abastecimento de 56 litros de gasolina em veículo sem O.R.V.R. e posto sem captura de vapores: $(56 \times 1,5) = 84$ gramas de VOCs são liberados;

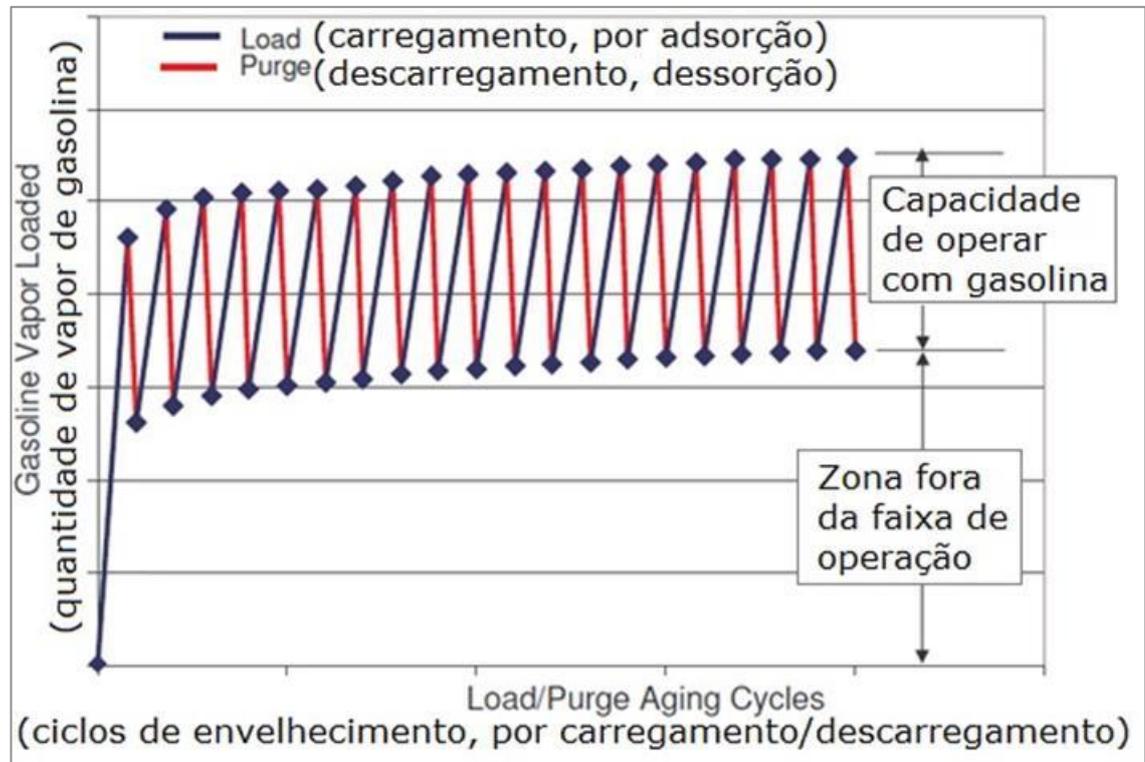
b) Abastecimento de 56 litros de gasolina em veículo com O.R.V.R. e posto sem captura de vapores: $(84 \times (1-0,98)) = 1,68$ g são liberados;

c) Abastecimento de 56 litros de gasolina em veículo sem O.R.V.R. e posto com captura de vapores: $(84 \times (1-0,90)) = 8,4$ g são liberados;

d) Abastecimento de 56 litros de gasolina em veículo com O.R.V.R. e posto com captura de vapores: $(84 \times (1-0,98) \times (1-0,90)) = 0,168$ g.

O valor prático obtido de 0,0475 g corresponde a menos de 1/3 do melhor valor entre as 4 combinações acima, ou $0,168 / 3 = 0,056 \sim 0,05$ g. Isto garante que, mesmo havendo deterioração ao longo da vida útil do sistema, ainda há robustez suficiente para que ele continue cumprindo os limites com uma boa margem de segurança.

A deterioração do cânister pode ser mais claramente vista no gráfico de envelhecimento do Quadro 4:



Quadro 4 – comportamento de um cânister durante seu envelhecimento.

Fonte: Mead West Vaco.

Nota-se que os picos de carregamento do cânister convergem para uma assintótica, que – estando esta abaixo do limite a ser aqui estabelecido para emissões evaporativas durante reabastecimentos – deixa o sistema confortavelmente apto a ser homologado.

4.2 Uma Outra Abordagem

Nos meses de fevereiro e março de 2014 – portanto, ainda estação de verão no Hemisfério Sul – foram realizados os primeiros ensaios de abastecimento veicular em SHED no Brasil. Tais ensaios – acompanhados pela Cetesb – geraram um relatório e uma publicação científica (SZWARC, 2014). Propusemos que um automóvel do mesmo modelo do teste norte-americano fosse utilizado nestes ensaios, uma vez que tal modelo também está disponível nacionalmente.

Uma fase adicional foi incluída após a medição da emissão evaporativa a quente, que representa a medição da evaporação no abastecimento, tal como segue:

- a) Saturação do cânister com butano, uma praxe laboratorial para condicioná-lo;
- b) Condução normal do veículo para uma purga do cânister antes do abastecimento ser efetuado;
- c) Drenagem do tanque e reabastecimento com 10% de sua capacidade;
- d) Estabilização térmica do veículo, da SHED e do combustível para ensaio;
- e) Abastecimento do veículo até 85% da capacidade de seu tanque, com a SHED selada e o sistema de medição de HC ligado.

Além das medições disponíveis terem sido realizadas, com resultados ainda melhores que aqueles verificados nos EUA para o referido automóvel (0,020 g para 56,56 litros) também pesou-se o cânister antes e depois do ensaio (Figura 15). O cânister totalmente purgado pesou 2.200 g, e após a adsorção ocorrida durante o ensaio – e sem haver dessorção – o mesmo cânister pesou 2.265 g. Isto representa que 65 gramas de VOCs foram corretamente retidas, o que corresponde a 1,149 gramas por litro de gasolina, um valor inferior àqueles mencionados na literatura (de um mínimo de 1,2 a 1,6 g/litro no máximo, conforme visto no Capítulo 1, item 1.2).



Figura 15 – cânister completamente purgado (a) e após a adsorção de COVs

em decorrência do teste (b). Fonte: Szwarc et al., 2014.

Se, por um lado, a autonomia extra é um resultado palpável à maioria leiga, por outro lado a comparação através do poder calorífico pode trazer uma visão um pouco mais científica ao tema. De acordo com o Inmetro, a gasolina com 22% de etanol (E22) tem 38,92 MJ/kg. Deste modo, 65 gramas têm 2,53 MJ.

Como vimos neste capítulo, o Inmetro disponibiliza – em sua página na internet – as tabelas de consumo e de eficiência energética para todas as categorias de veículos automotores leves. De acordo com a tabela de eficiência energética, o veículo testado no Brasil faz 11,9 km/litro em ciclo rodoviário com E22, e – para isso – requer 2,39 MJ/km.

Através de uma relação direta, se 2,39 MJ são necessários para rodar 1 km, com os 2,53 MJ disponíveis por estes 65 g pode-se rodar 1,06 km. Em 4.2, vimos que seria possível rodar 1,03 km; embora não exatamente igual, o valor prático é muito similar ao teórico.

Para um carro que rode, em média, 21.600 km/ano (SINDIREPA, 2014), e – como o carro do teste – faça 11,9 km/litro, ele gastará 1815,1 litros/ano. Cada litro que deixe evaporar 1,149 g, cada carro perde 2085,6 g/ano. Com o custo do litro de gasolina ao redor de R\$ 3,00, câmbio a US\$ 1,00 = R\$ 2,627 = € 0,81, pela experiência do EPA de US\$ 10,00 pelo sistema O.R.V.R., o cliente amortizaria este custo em 4,1 anos. Em muitos casos, isto nem seria sentido pelo primeiro proprietário do veículo. Porém, de acordo com o estudo europeu, que prevê € 25,00, o custo do sistema só seria compensado após 12,5 anos, aproximadamente. Cabe avaliar se o estudo europeu considerou o custo das novas peças sem contudo eliminar o preço das peças substituídas. De qualquer forma, apenas como comparação com o tratamento de emissões gasosas, catalisadores são muito mais caros, pois contêm cargas de metais nobres; ainda sobre catalisadores, eles não dão qualquer retorno ao veículo ou qualquer retorno direto ao proprietário (o retorno em benefício ambiental é indiscutível). No entanto, foram, são e serão essenciais para o controle de emissões gasosas ainda por muitos anos. Se catalisadores tivessem seu uso vetado em automóveis exclusivamente em razão de seu preço, ainda conviveríamos com níveis de emissões dos anos 80 ou 90.

O panorama, contudo, muda bastante quando analisado de outro prisma. Ao sairmos do contexto individual e entrarmos no contexto nacional, a perspectiva é notavelmente outra.

As vendas internas no Brasil, entre nacionais e importados, no ano de 2012, totalizavam 3.802.071 veículos, sendo 408.659 a Diesel. A frota nacional, naquele ano, era de 34.655.000 veículos (Anfavea). Guardando a mesma proporção, chegamos a 30.930.259 veículos não movidos a Diesel. Considerando novamente a média de rodagem de um automóvel brasileiro como 21.600 km por ano, ao calcular-se o gasto anual com combustível baseado no consumo

do nosso automóvel, vemos que ele consome 1815,1 litros anualmente. Os quase 31 milhões de veículos – abastecendo a uma taxa tal que perfaçam a quilometragem anual – emitem 64.506.600 kg de vapores de gasolina, aproximadamente 64.500 toneladas por ano ou 64.500 megagramas por ano, como citado pelo EPA em 2.7.6.1.

Novamente, através do valor da densidade da gasolina (0,75 kg/litro), podemos compreender este desperdício ao vermos o valor em litros: 86.008.798,1.

Com o dólar cotado a R\$ 2,627, 1 dólar compra 1,142 litro; estes 86.008.798,1 litros valeriam US\$ 75.314.183,96. A nação – como um todo – deixou de economizar mais de 75 milhões de dólares, ao mesmo tempo em que deixou 64.500 toneladas de hidrocarbonetos serem incorretamente liberadas para a atmosfera.

Vale lembrar que todo o cálculo foi baseado em 1,149 g evaporado por litro em condições laboratoriais, em ensaio realizado com bastante cuidado. A real massa evaporada por litro – nos abastecimentos do dia a dia – pode aproximar-se mais dos valores vistos na literatura, que chegam a 1,5 ou 1,6 g. Na condição cotidiana, poderíamos chegar a US\$ 100 milhões no contexto nacional, com um retorno ao cliente próximo de 3 anos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme abordado anteriormente, COVs são poluentes e formadores de outros poluentes, ao fracionarem-se (ver Anexo II) e gerarem também ozônio a baixa altitude, onde é prejudicial. COVs são também hidrocarbonetos que poderiam ficar retidos no veículo para seu uso, poderiam ficar retidos em postos de abastecimento para retornarem às refinarias de petróleo e serem reprocessados, pois tratam-se de ingredientes relevantes na formulação de novos combustíveis. No entanto, do ponto de vista de matéria prima, são desperdiçados. A avaliação do desperdício, em um próximo estudo, pode ser feita através da exergia.

5.1 Exergia: conceitos

Apesar do termo “*exergia*” ter origem há poucas décadas, seu conceito foi inicialmente introduzido por Sadi Carnot há dois séculos, quando quantificou o máximo trabalho que poderia ser obtido das máquinas a vapor (ORTIZ, FLÓREZ-ORREGO, 2013).

A exergia pode ser entendida como o máximo trabalho que pode ser obtido de uma dada forma de energia usando os parâmetros do ambiente como estado de referência (KOTAS, 2012). Nesta linha, ela representa o máximo trabalho extraído de uma quantidade de matéria levada ao estado de equilíbrio termodinâmico – seja ele mecânico, térmico ou químico – com o meio ambiente, envolvendo interações com os componentes deste meio através de processos reversíveis (SZARGUT et al., 1988) por (ORTIZ, FLÓREZ-ORREGO, 2013).

Ortiz & Flórez-Orrego também citam Rant (1956) para demonstrarem que a energia é composta de uma parte disponível para produzir trabalho útil – a exergia, abordada neste capítulo – e a anergia, a quantidade de energia não disponível para a realização do trabalho. Todavia, eles citam Gaggioli (1980) com o propósito de salientarem que a exergia pode não estar apenas relacionada à geração e ao consumo de trabalho: ela também é uma propriedade que mede a máxima capacidade que uma substância ou fluxo possui para causar mudanças. É um potencial que existe porque esta substância ou fluxo não está em equilíbrio estável em seu ambiente.

Porém, uma vez que o foco aqui é justamente o aproveitamento dos vapores de combustível de modo a tornar o veículo mais eficiente – e também mais limpo do ponto de

vista de emissões – a abordagem que poderá interessar é justamente aquela voltada ao aproveitamento de trabalho.

O uso da exergia é descrito também como uma medida para identificar-se e explicar os benefícios da tecnologia e energia sustentável, de modo que estes benefícios possam ser claramente entendidos e apreciados tanto por especialistas como por leigos (ROSEN et al., 2007). A exergia pode ser usada para permitir a melhoria de sistemas energéticos; pode ajudar a entender melhor os benefícios da utilização de energia “verde” por providenciar informação útil e significativa; ela claramente identifica avanços em eficiência e reduções de perdas nas tecnologias mais sustentáveis. Melhor que a energia, a exergia demonstra tanto estes benefícios ambientais quanto os econômicos de tais tecnologias energéticas, e deve ser aproveitada não só por engenheiros e cientistas como por políticos, quando houver uma decisão energética em consideração (ROSEN et al., 2007).

5.2 Uso da exergia para a análise

A análise exérgica justifica-se por ser uma ferramenta eficaz tanto para alcançar-se a utilização da (maior) eficiência energética com impacto ambiental mínimo ou zero como para um entendimento maior das questões ambientais (Rosen & Dincer, 1999). O impacto ambiental das emissões é normalmente reduzido através do aumento da eficiência da utilização do recurso e por outras medições da conservação de energia (Dincer, 1998; Rosen & Dincer, 1999).

Ao tomar-se um veículo que faça uma média de 12 km/litro de gasolina (assim como há modelos que fazem médias menores que esta, a concorrência por médias maiores tem disponibilizado ao público opções muito econômicas, de modo que 12 km/litro é um valor bem razoável para representar o mercado como um todo), tendo a gasolina brasileira uma densidade de 0,75 kg/litro (Inmetro, 2011), este veículo percorrerá 16 km com 1 kg de gasolina. Nosso próprio veículo de teste tem média em estrada muito próxima a este valor. O Inmetro disponibiliza – on-line – as tabelas de consumo e de eficiência energética para todas as categorias de veículos automotores leves. De acordo com a tabela de consumo, o veículo testado no Brasil faz 11,9 km/litro em ciclo rodoviário com E22. Analogamente, nosso veículo faz então 15,87 km/kg usando a gasolina brasileira.

Como demonstrado em 4.2, o veículo usado no ensaio local poupou 65 gramas de vapores do combustível. Com estes 65 gramas seria possível que ele se movesse por 1,03 km. As estratégias de calibrações fazem com que a purga do cânister ocorra no ato da partida do motor, então estes 65 gramas são consumidos praticamente em uma única vez. Assim, a economia de gasolina não seria sentida num primeiro momento; contudo, se menos combustível líquido é usado no enriquecimento da mistura ar/combustível para a correta partida do motor – podemos entender “*se menos combustível é desperdiçado*” –, mais combustível estará disponível para a autonomia deste automóvel.

A queima – neste caso, para obter a energia que move o motor – é um processo químico irreversível, mas a dessorção do cânister (para a purga de COVs) é a reversão do fenômeno físico da adsorção. Esta reversibilidade vai ao encontro de alguns estudos citados neste capítulo, como primeiramente defendido por Szargut e mais tarde por Ortiz & Flórez-Orrego. Percebe-se que o O.R.V.R. – assim como a retenção de COVs em postos de abastecimento – é uma estratégia “*designed for environment*” (desenhada para o ambiente, ou DFE, na sigla original em inglês) (ROSEN, DINCER, 1999). Muitos pesquisadores sugerem que o modo mais apropriado de associar a Segunda Lei da Termodinâmica (a entropia nunca diminui) com o impacto ambiental é através da exergia. Se a energia nunca pode ser destruída (Primeira Lei da Termodinâmica), a exergia sim pode ser destruída, e esta destruição deve ser adequadamente minimizada para obter-se desenvolvimento sustentável (ROSEN, DINCER, 1999).

5.3 Após o ORVR ser Implementado Pela Nova Frota

Outro estudo bem diferente que pode seguir a este é o controle das emissões evaporativas do veículo pelo OBD (“*On-Board Diagnostics*” ou Sistema de Diagnose a Bordo). O foco deste trabalho foi o estudo da implementação – no Brasil, a princípio – de um sistema de controle de emissões evaporativas durante o abastecimento com gasolina, seja através da retenção a bordo do veículo (ORVR) dos compostos orgânicos voláteis (COVs) por ela liberados, seja pela retenção desses vapores nas instalações dos postos de abastecimento. A gasolina foi escolhida por ter pressão de vapor 4 vezes mais elevada que o etanol e ainda maior que o Diesel, e também pela severidade dos efeitos de seus vapores à saúde humana e ao meio ambiente.

No Brasil, há um sistema de monitoramento do funcionamento do motor e da conversão dos gases de escapamento que passam pelo catalisador, chamado OBD-Br (On-Board

Diagnosics Brasil), implementado em 2 fases: o OBD-Br 1, que começou em 2007 e em 2009 era obrigatório para todos os veículos, e o OBD-Br 2, que começou em 2010 necessário para ao menos 60% dos veículos leves comercializados e em 2012 já era mandatório para todos os automóveis vendidos (Resolução Conama nº 315, de 29 de outubro de 2002). Contudo, o sistema OBD brasileiro ainda não monitora o controle das emissões evaporativas.

Nos Estados Unidos, o OBD também monitora o sistema ORVR quanto a falhas. Uma vez que o Brasil adote a mandatoriedade do ORVR, sugere-se – entre outros estudos que possam surgir a partir deste – uma análise do monitoramento a bordo quanto ao funcionamento – coleta (adsorção) e purga (dessorção) – do cânister. Uma peça que deve ser chave para esse monitoramento é o *Canister Vent Solenoid for Natural Vacuum Leak Detection* (NVLD), ou solenoide de ventilação do cânister para detecção de vazamentos, que – através do módulo de controle do motor e de uma luz no painel – avisa o motorista caso emissões ocorram.

Após o controle inicial de emissões evaporativas (já existente), seguido do controle nos abastecimentos (aqui proposto), um passo natural seria ainda a avaliação de “*running loss*”, ou perdas evaporativas durante a rodagem do veículo, como já existente nos EUA e em processo de harmonização na Europa. “*Running loss*” demanda um equipamento laboratorial bem mais complexo. Trata-se de uma SHED que contém em seu interior um dinamômetro veicular: o dinamômetro permite uma rodagem padrão dentro da SHED, enquanto esta permite avaliar a massa evaporada durante o funcionamento do automóvel (MARTINI et al., 2012). Vale lembrar que a medição de vapores ocorre hoje com o veículo parado (desligado), e o teste de O.R.V.R. também é feito com o automóvel inoperante. Cabe avaliar o quanto a medição de “*running losses*” é significativa frente aos avanços já existentes ou aqueles em via de serem obtidos.

6 CONCLUSÃO

Como exposto, os níveis das emissões gasosas por veículos movidos a motores de combustão interna têm diminuído consideravelmente, mas esta forma de emissão não é a única fonte de poluição atmosférica causada por veículos. Há ainda as emissões evaporativas de combustíveis, mais discretas, mas não menos danosas. Tanto na rede de distribuição de derivados de petróleo como nos automóveis em si, os sistemas de controle das emissões evaporativas dos combustíveis continuam desempenhando papel meramente coadjuvante no trabalho de tornar os automóveis menos impactantes ao meio-ambiente. Embora quase invisível aos olhos humanos, a emissão de COVs contribui para a formação de ozônio na baixa atmosfera, afeta a saúde de frentistas e demais pessoas que lidam com combustíveis com certa frequência. Como a emissão destes vapores é conhecida nos carros atuais, os resultados de dois testes – um para homologação regular, feito nos Estados Unidos, e outro para investigação, feito no Brasil – foram tomados para quantificar-se a redução de tais emissões. Assim, diante da pesquisa apresentada, pode-se concluir que:

a) os sistemas em questão – para controle das emissões evaporativas durante abastecimentos – não são substitutivos. O Estágio II na rede de postos de abastecimento e o O.R.V.R. nos automóveis podem ser – na realidade – sistemas complementares, convivendo indefinidamente;

b) no caso dos automóveis e demais veículos aplicáveis, tanques e outras peças, uma vez que tenham sua robustez comprovada, poderão continuar em produção sem alterações e – consequentemente – sem custos adicionais. Já os bocais de abastecimento, caso provem ser redundantes, poderão ser eliminados, representando uma pequena redução de custo frente ao investimento do O.R.V.R. por unidade;

c) cânister precisarão ter sua capacidade cúbica ampliada ao redor de 4 vezes, de modo a conseguirem adsorver uma carga maior de vapores. Isto é necessário, pois tais vapores estarão confinados num tanque fechado por válvula, cujo espaço vazio diminui durante abastecimentos. Como não mais são liberados para a atmosfera, lhes resta serem direcionados para este único local, que precisa ser capaz de armazená-los;

d) demais peças, como o gargalo de abastecimento, precisam contar com a válvula anti-retorno (de vapores) mencionada no item anterior em sua extremidade interna. O gargalo pode e deve ser mais estreito, passando dos 35 a 40 mm anteriores para 21 mm. A mangueira de vapores – do tanque para o cânister – necessita maior diâmetro, para a secção transversal

ficar 2,5 vezes maior, de modo a ajudar na maior vazão advinda deste direcionamento intencional;

e) ao obrigar-se o controle de emissões de COVs em veículos, deve haver uma contrapartida para as montadoras instaladas no Brasil que valerem-se deste recurso como parte do benefício ambiental que dele advém. Os benefícios podem e devem vir através de incentivos do Programa InovarAuto, que apoia a proteção ao meio-ambiente e à eficiência energética, como citado logo em seu Artigo 1º;

f) ao obrigar-se o controle de emissões de COVs também nas redes de postos de combustíveis, deverá haver fiscalização com regularidade em cada filial destas redes, pois – ao contrário do sistema a bordo nos automóveis – a complexa instalação de abastecimento requer manutenção;

g) embora o ganho ambiental não seja evidente a todos, tanto as montadoras e seus clientes como as redes de abastecimento precisam compreender a existência de retorno financeiro no que tange a evitar desperdício. Como visto no Capítulo 4, item 4.2, se a cada tanque abastecido o condutor visse ficar no posto 65 g de combustível na forma líquida (ou quase 90 ml, para uma gasolina com densidade de 0,75 kg/litro), certamente reclamaria, mas como a perda é invisível, simplesmente não há queixas. Da mesma forma, os distribuidores perdem, quando seus caminhões-tanque coletam combustível nas refinarias, e os postos perdem, quando recebem esse combustível: mantendo-se a mesma proporção, em 10.000 litros, aproximadamente 11,5 kg (ou 15,3 litros) seriam perdidos para a atmosfera a cada descarregamento. Apenas como comparação, a massa evaporada em um único descarregamento abasteceria uma motocicleta, e 3 ou 4 abasteceriam um automóvel;

h) pode-se demonstrar, ao público em geral, que daria para rodar 1,06 km com os 65 g não desperdiçados, levando-se em conta o consumo do carro testado. Este mesmo carro tem eficiência energética de 2,39 MJ/km, e – do ponto de vista científico – com esta eficiência, ele seria capaz de rodar 1,03 km com os 65 g economizados, uma vez que a gasolina E22 tem 38,92 MJ/kg. Percebe-se que tanto o resultado prático quanto o resultado científico aproximam-se, comprovando a ordem de grandeza daquilo que pode ser poupado, bem como sua importância;

i) ainda quanto à análise de desperdício, podemos dizer que – no ano de 2012 – o Brasil gastou mais de US\$ 75 milhões para poluir a atmosfera com a evaporação de 86 milhões de litros de hidrocarbonetos, que poderiam ter destino mais correto. Se o retorno individual pode não ser amortizado pelo 1º proprietário do veículo, o ganho nacional demonstra ser significativo;

j) o Chile, como grande importador de veículos dos Estados Unidos e do Brasil, pode igualmente beneficiar-se com a implementação dos mesmos controles de emissões evaporativas: a Região Metropolitana de Santiago sofre com a contaminação atmosférica por ozônio e material particulado, apesar de ter um plano já bastante maduro para promover a melhoria da qualidade do ar local (Anexo I)

REFERÊNCIAS

AIR RESOURCES BOARD, **California Refueling Emission Standards and Test Procedures**, Estado da California, 27 set. 2010.

ÁLVARES JR., OLÍMPIO DE MELO, **Relatório à Cetesb**, 22 jul. 2011.

ANFAVEA, ANUÁRIO 2012 – **Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores** . Disponível em: < <http://www.anfavea.com.br/anuário.html/>> Acesso em 28. Mar.2013 .

BORGE, PHILIP. **Death by diesel**. Engine Technology International, Dorking, Surrey, jan. 2013.

BOSCH AUTOMOTIVE HANDBOOK, **Exhaust-gas measuring techniques**; Plochingen: Robert Bosch GmbH, páginas 503 e 510, 2011.

BRAMBILLA, EMILIO. **Il polverone attorno al diesel**. Quattroruote, Rozzano, mar. 2001, p 208 a 213.

CARSUGHI, CLÁUDIO. **Escort XR3 50.000 km: examine cada detalhe deste carro**. Quatro Rodas, São Paulo, out. 1986, p 38 a 46.

CARTER, WILLIAM P.L., **Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds**. University of California, mar 2012.

COLLIER, ROBERT. Disponível em:
<http://dicionariocriativo.com.br/citacoes/forcejo/citacoes/esfor%C3%A7o/16344-o-sucesso-soma-esforcos-repetidos-dia>. Acesso em: 20 abr. 2014, 16:30:30.

ECE R34, 10 de setembro de 2003, página 8.

ENCICLOPÉDIA BARSA,; Rio de Janeiro: Enciclopédia Britânica, **Poluição** volume 12, pág. 412, 1981.

ESTADOS UNIDOS. **Lei do Ar Limpo (2004). The Clean Air Act.** Washington, DC, 2004.

FERNANDEZ, MARCELO. **Plan de Descontaminación de Santiago-Chile:** Enfoque integrado para el control de las emisiones del transporte (2007).

GEISS, O et al., **Measurements of volatile organic compounds in car showrooms in the province of Varese** (Northern Italy). Ispra, fev. 2011.

GRÃO-DUCADO DE LUXEMBURGO. **Diretiva 70/220/EEC (1970) e Emenda 93/59/EEC (1993).** Luxemburgo, 1993.

IBAMA, INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS - **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores – Proconve/Promot.** 3. ed. Brasília: Ibama, 2011. 586 p. (Coleção Meio Ambiente. Série Diretrizes – Gestão Ambiental, n.º 3).

INMETRO, **Portaria N° 377.** 29 de setembro de 2011, página 26.

INMETRO, PROGRAMA BRASILEIRO DE ETIQUETAGEM - **PBE, Tabelas de Consumo/Eficiência Energética.** Atualização de 05/12/2014, disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/pbe/veiculos_leves_2014.pdf> Acesso em 9 dez. 2014.

INNOVAR-AUTO. **Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica e Adensamento da Cadeia Produtiva de Veículos Automotores. Decreto N° 7.819, de 03 out. 2012** (Regulamenta os arts. 40 a 44 da Lei n° 12.715, de 17 de setembro de 2012).

INSTRUCTION BOOK FOR MODEL T CARS 1911 **Owner's Manual.** Disponível em: <<http://www.mtfca.com/books/1911Inst.htm>> Acesso em 19 jul. 2014.

JAMA. ORVR – **Recuperação dos Vapores de Abastecimento dos Veículos. Seminário de Emissões da AEA,** 23 de abril de 2014.

KENNEDY, PATRICK M. et al., **Fractional Vaporization of Ignitable Liquids - Flash Point and Ignitability Issues**, Cincinnati, Mar. 2006.

LENZ, HANS PETER; COZZARINI, Christian. **Emissions and Air Quality**. Viena, 1998.

MARTINI, GIORGIO et al., **Review of the European Test Procedure for Evaporative Emissions: Main Issues and Proposed Solutions** – Final Report 2012.

MAYARA, CLÁUDIA. **Poluição do ar por ozônio aumenta 43,6% no ABCD**. ABCDMAIOR, São Bernardo do Campo, 4 e 5 abr. 2013, p 11.

MEADWESTVACO. **EVAPORATIVE EMISSIONS: OPPORTUNITIES FOR BRAZIL**. MWV, Richmond, 15 mai. 2012.

NA, KWANGSAM et al., **Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea**, Seoul, 2000.

PEREIRA, Pedro Afonso de P. et al., **Alcohol- and gasohol-fuels: a comparative chamber study of photochemical ozone formation**. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 15, n. 5, Oct. 2004. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532004000500006&lng=en&nrm=iso> Acessado em 11 nov. 2013.

PETROBRAS. **Principais Operações**. Disponível em <www.petrobras.com.br>. Acesso em 24 jun. 2013.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Portal Conteúdo: Projeto Cidadão Capaz**. Disponível em: <www.br.com.br>. Acesso em 8 jul. 2013.

PROJETO X: **Batalha pela alma da Honda**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=eWIP75xLv1g>>. Acesso em 9 jul. 2013.

QUIGLEY, CHRISTOPHER JOHN. **Refueling and Evaporative Emissions of Volatile Organic Compounds From Gasoline Powered Motor Vehicles**. The University of Texas at Austin, dez. 2007.

RODRIGUES, RENATA M. et al., **Efeitos da Permeabilidade à Gasolina de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) Sem e Com Fluoretação e Blenda de Polietileno de Alta Densidade/Poliamida (PA), Utilizados em Tanques de Combustível de Veículos Automotivos**. 2007, Artigo (9º Congresso Brasileiro de Polímeros) – Universidade São Francisco, Itatiba, São Paulo.

TSAI, PEI-YU. **Methanol Exposure from an M85 Fueled Vehicle Parked in an Attached Garage**. Rutgers University, New Jersey, 2000.

SINDIREPA, **Sindicato da Indústria de Reparação de Veículos e Acessórios do Estado de São Paulo**, disponível em <www.oficinadeveiculos.com.br>. Acesso em 16 de dezembro de 2014.

SOPLAST. **A Soplast fez o primeiro tanque de polietileno no Brasil. E vai fazer muitos mais**. Quatro Rodas, nov. 1987, p 58.

SZWARC, ALFRED et al., **Redução da Emissão Evaporativa do Veículo em Movimento e no Reabastecimento de Combustível**, ago. 2014.

SZWARC, ALFRED; BRANCO, GABRIEL MURGEL. **Solução para Controle da Emissão de Vapor de Combustível em Operações de Abastecimento (artigo para a Afevas – Associação dos Fabricantes de Equipamentos Para Controle de Emissões Veiculares da América do Sul, 2012)**.

ANEXO I

Aplicação do Maior Controle de Emissões Evaporativas em Outros Países da América do Sul

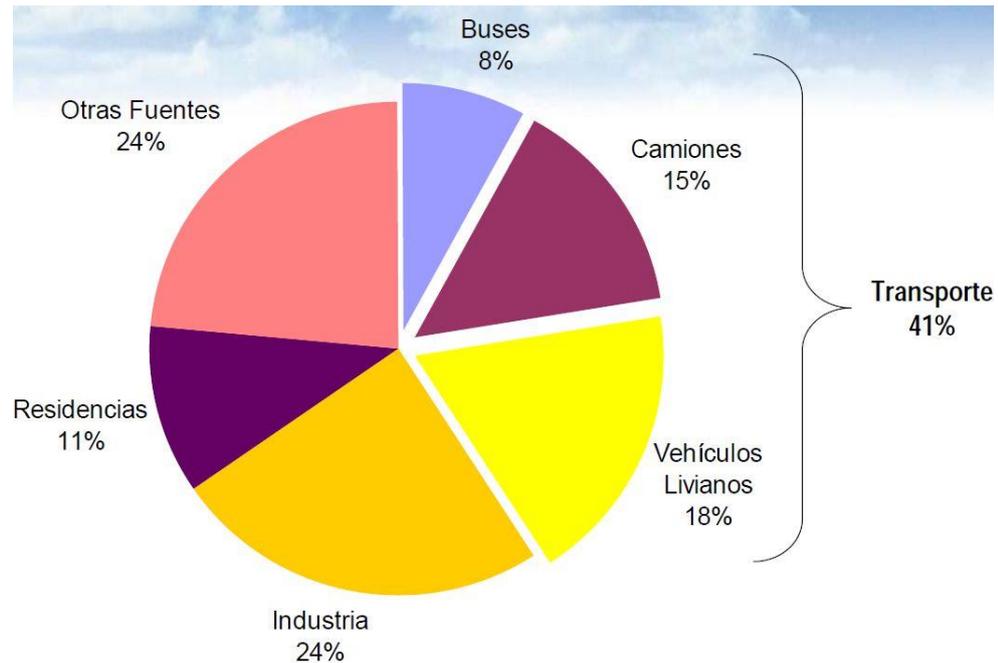
Convivendo com imensos problemas de poluição atmosférica após a abertura de mercado ocorrida nas últimas décadas, a China – antes um país de poucos automóveis e muitas bicicletas e agora detentora da maior frota do mundo – já tem avançados estudos para também restringir as emissões evaporativas advindas de abastecimentos (SZWARC, 2014). O foco, então, pode ser voltado a países não considerados hiperpopulosos, mas cujas regiões metropolitanas enfrentam dificuldades similares.

É o caso, por exemplo, de Santiago. A capital do Chile, com população superior a 5 milhões de habitantes (2012; 6,5 milhões, se considerarmos municípios satélites) tem um antigo e contínuo plano de descontaminação atmosférica, o PPDA (Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica) mas sua condição geográfica impõe uma dificuldade extra para se melhorar a qualidade do ar. Situada em um vale – na realidade uma depressão entre a Cordilheira da Costa e a Cordilheira dos Andes –, poucos são os ventos capazes de renovar o ar sobre a região. Assim, a cidade tem convivido com uma camada visível e quase permanente pairando sobre suas comunas, formada – em grande parte – por COVs, particulado fino (MP10/MP2.5) com ocorrência no inverno e ozônio no verão (FERNÁNDEZ, 2007), estes considerados os maiores contaminantes.



Figura 16 – vista de Santiago entre as Cordilheiras dos Andes e da Costa (FERNÁNDEZ, 2007).

A implementação de controles de emissões evaporativas nos abastecimentos, tanto por fabricantes como pelas redes de distribuição de combustíveis, num primeiro momento pode conter o adensamento desta camada indesejável, e a seguir gradualmente reduzi-la muito (não necessariamente saná-la por completo, já que existem outras fontes de COVs, de ozônio e consequentemente de material particulado).



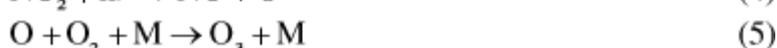
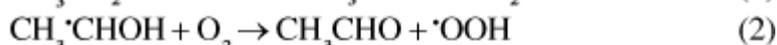
Quadro 5 – outras fontes de MP10 em Santiago no ano de 2005 (FERNÁNDEZ, 2007).

Um estudo neste sentido pode ser direcionado ao 3CV (Centro de Contról y Certificación Vehicular), órgão do governo chileno e responsável por homologações veiculares, também responsável por inspeções aleatórias em veículos zero km e ainda pelas inspeções anuais em veículos usados. O 3CV costuma fazer consultas públicas num prazo de 90 dias; neste período, as montadoras podem manifestar-se sobre pontos considerados negociáveis. Uma vez consolidado, o projeto pode virar lei num prazo entre 180 dias e dois anos, dependendo de sua complexidade. Uma proposta que se prove benéfica ao meio-ambiente, contribuindo com o PPDA da Região Metropolitana de Santiago, pode ser aplicada entre 1 e 2 anos após a publicação de lei que a regule.

ANEXO II

Reações Químicas que Formam Ozônio na Baixa Atmosfera

Este anexo resume as reações químicas que formam ozônio na baixa atmosfera. O processo mais significativo da formação de ozônio troposférico é a fotólise do NO₂. As 5 etapas abaixo são descritas a seguir:



Como resultado, há O₃ em estado fotoestacionário, influenciado pela taxa de fotólise de NO₂ e pela razão NO₂/NO. Se COVs reativos não estiverem presentes, então quantidades significativas de O₃ não serão formadas.

Quando COVs estão presentes, eles reagem de maneira a formar radicais que tanto consomem NO como convertem NO em NO₂. Neste caso, o estado fotoestacionário faz com que haja um incremento de O₃.

A taxa de incremento de ozônio causada por estes processos depende:

- a) da quantidade de COVs presente;
- b) da razão de COVs constante nas reações iniciais;
- c) dos níveis de radicais -OH e outros com os quais os COVs possam reagir.

A formação de ozônio continuará enquanto houver NO_x suficiente, então as reações de radicais peróxidos (RO₂) com NO competem eficazmente com suas próprias reações com outros radicais peróxidos.

Os níveis de radicais -OH são particularmente importantes no que diz respeito à formação de O₃ em presença de NO_x, porque a reação com -OH é a maior – e muitas vezes a única – a fazer com que COVs reajam também.

Assim, se um COV reage de uma tal forma que ele inicie níveis de radicais – ou forme produtos que o façam –, então ele aumenta a taxa de formação de ozônio a partir de todos os

COVs presentes. Isto o dará uma reatividade incremental mais alta quando comparado a outros COVs.

Em casos mais específicos, um COV pode ter uma taxa incremental negativa na presença de NOx. Se ele tiver uma terminação radical que reaja na presença de NOx, isto fará com que todos os COVs reajam lentamente e formem menos O3. Em outros casos, esta formação reduzida de O3 por outros COVs pode ser mais que suficiente para conter o ozônio originado das reações diretas de COVs.

A formação de ozônio cessa assim que o NOx é consumido até níveis suficientemente baixos. O NOx é eliminado da atmosfera mais rapidamente que os COVs, pois COVs formam outros COVs que também reagem. Então o NOx seria o principal responsável pela geração de O3. Contudo, outras condições também afetam a reatividade, seja o quão rápido afetam a eliminação de NOx, o quanto afetam os níveis de radicais em geral – e assim o quão rápido NOx e COVs reagem – e como fazem com que ainda outros fatores determinem a formação de ozônio (CARTER, 2012).