



NORMA TÉCNICA

L9.025

1ª Edição
Outubro/2021
9 páginas

Avaliação da Qualidade do Agente Redutor Líquido de NOx Automotivo (ARLA 32) – Ensaio em campo

Evaluation of Diesel Exhaust Fluid (DEF) – Field Test

RESUMO

Esta norma refere-se ao emprego dos métodos de avaliação da qualidade do ARLA 32, por meio da verificação da concentração de ureia e da presença significativa de íons metálicos livres na solução, visando à redução dos impactos ambientais relacionados à saúde pública causados pelo uso de uma solução de qualidade inadequada. Além disso, fixa os equipamentos, procedimentos e condições mínimas exigidas na metodologia descrita.

Palavras chave:

ARLA 32; Negro de eriocromo T; Refratômetro.

Key words:

DEF; Eriochrome black T; Refractometer.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000
<http://www.cetesb.sp.gov.br>

© CETESB 2021

Primeira Edição

Outubro/2021, homologada pela Decisão de Diretoria – D.D. nº 013/2022/E, de 28/01/2022. Publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo – Caderno Executivo I, v.132, n. 24, de 03/02/22, Poder Executivo, Seção I, p. 53 a 54.

© CETESB 2021

É permitida a reprodução total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte. Direitos reservados de distribuição.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	2
2	ESCOPO	2
3	DOCUMENTOS COMPLEMENTARES	3
4	DEFINIÇÕES.....	3
5	MÉTODO DE ENSAIO.....	3
6	RESULTADO DA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA AMOSTRA	6
7	RELATÓRIO DE ENSAIO.....	6
	REFERÊNCIAS	7
	ANEXO A – Preparo da solução de negro de eriocromo T (NET).....	8
	ANEXO B – Limpeza da aparelhagem durante a avaliação da qualidade do ARLA 32	9

1 INTRODUÇÃO

A fim de minimizar os efeitos ambientais causados pelas emissões veiculares, regulamentos cada vez mais restritivos vêm sendo adotados nas últimas décadas no mundo todo. No Brasil, com o avanço à Fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), a partir do ano de 2012 a maioria dos veículos automotores movidos a diesel passou a utilizar o Catalisador de Redução Seletiva (SCR) como forma de diminuir as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx). O sistema SCR utiliza uma solução de ureia, chamada de Agente Redutor Líquido de NOx Automotivo (ARLA 32), para reduzir o NOx da combustão a nitrogênio (N₂). Para que essa reação seja possível e eficaz, o ARLA 32 deve seguir os padrões definidos pela legislação vigente. Assim, esta norma fornece os procedimentos para condução das análises da qualidade do ARLA 32 em campo.

2 ESCOPO

Esta norma fixa o método de avaliação da qualidade do ARLA 32 para os parâmetros (1) percentual de fração mássica de ureia e (2) presença significativa de íons metálicos livres, visando à identificação do uso de produto adequado ao correto funcionamento do sistema SCR. Aplica-se a avaliações em campo do ARLA 32 contido no reservatório do veículo e em reservatórios não acoplados ao veículo, tais como, mas não limitado, postos de revenda de combustíveis, garagens de frotistas, empresas de produção ou comercialização do produto e outros.

Observação: Esta norma não abrange o procedimento de coleta da amostra.

3 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

O documento citado a seguir contém disposições que constituem fundamento para este procedimento. As edições indicadas estavam em vigor no momento desta publicação. Como toda norma está sujeita a revisões e alterações, aqueles que realizam procedimentos com base nesta devem verificar a existência de legislação superveniente aplicável ou de edições mais recentes das normas citadas.

Na aplicação desta norma, sugere-se consultar:

- ABNT; ISO. **ABNT NBR ISO 22241-1**: motores diesel: agente redutor líquido de NOx automotivo — ARLA 32: Parte 1: requisitos de qualidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

4 DEFINIÇÕES

Para os efeitos deste documento, aplicam-se os termos e definições da ABNT NBR ISO 22241-1 (ABNT; ISO, 2011) e os seguintes.

4.1 **Percentual de fração mássica de ureia**

Índice de referência de concentração de ureia em água, ou seja, percentual de massa de ureia em massa de água.

4.2 **Agente Redutor Líquido de NOx Automotivo (ARLA 32)**

Solução de ureia técnica de alta pureza em água pura, contendo uma concentração de 32,5 % de fração mássica de ureia, com características e especificações definidas na ABNT NBR ISO 22241-1 (ABNT; ISO, 2011).

4.3 **Água desmineralizada**

Água contendo quantidades não significativas de íons metálicos livres, compostos orgânicos, coloidais e outros compostos inorgânicos.

4.4 **Brix (°Brix)**

Unidade de medida alternativa de concentração de ureia em água, que expressa a quantidade de sólidos solúveis em uma solução de sacarose a 20 °C, onde 1 °Brix corresponde a 1 g de sólidos dissolvidos em 100 g de solução a 20 °C.

Observação 1: Valores de °Brix podem ser corrigidos para outros valores de temperatura.

Observação 2: Os valores de °Brix deste documento são apenas exemplos.

4.5 **Erro de calibração absoluto**

Valor de erro fornecido pelo certificado de calibração do refratômetro, em termos absolutos.

4.6 **Solução de negro de eriocromo T (NET)**

Solução preparada conforme Anexo A utilizada para verificar a presença significativa de íons metálicos livres em solução aquosa sob condições específicas de análise.

4.7 **Refratômetro**

Aparelho que mede o índice de refração em líquidos translúcidos, com a finalidade de identificar a concentração de substâncias em solução.

5 MÉTODO DE ENSAIO

Esta seção apresenta os procedimentos que devem ser aplicados na avaliação da qualidade do ARLA 32.

5.1 Pré-análise das amostras de ARLA 32

A amostra de ARLA 32 deve ser transparente, límpida, incolor, com viscosidade visual próxima à da água e sem cheiro ou com leve cheiro de amoníaco, conforme as características e especificações definidas na ABNT NBR ISO 22241-1 (ABNT; ISO, 2011). Caso os critérios anteriores não sejam atendidos, não prosseguir com a avaliação e considerar a amostra REPROVADA.

5.2 Verificação da água desmineralizada

A água desmineralizada deve ser transparente, límpida, incolor, com viscosidade visual próxima à da água e sem cheiro, além de ser APROVADA pelo método de ensaio de verificação da presença significativa de íons metálicos livres. Atendendo aos critérios anteriores, o recipiente que contém a água desmineralizada deve ser identificado com a data da verificação, técnico responsável e com o termo “VERIFICADA”.

5.3 Determinação da concentração em percentual de fração mássica de ureia

Esta subseção apresenta o método que consiste na determinação da concentração de ureia, em percentual de fração mássica de ureia, utilizando um refratômetro em amostras de ARLA 32.

5.3.1 Reagentes e/ou Materiais

- a) papel absorvente macio para limpeza do prisma do refratômetro;
- b) água desmineralizada.

5.3.2 Aparelhagem

A determinação da concentração em percentual de fração mássica de ureia utiliza o refratômetro e o termômetro. Estes aparelhos devem atender os critérios de especificação conforme **5.3.2.1** e **5.3.2.2**.

5.3.2.1 Refratômetro

Os refratômetros devem cobrir a faixa de medição de 30,0 % a 35,0 % de fração mássica de ureia (28,7 °Brix a 33,2 °Brix) e possuir resolução mínima de 0,5 % de fração mássica de ureia (0,5 °Brix). Devem ser calibrados uma vez a cada três anos, em laboratório acreditado conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT; ISO; IEC, 2017), ao menos nos três pontos: no menor ponto da escala do equipamento, em 32,5 % de fração mássica de ureia (31,0 °Brix) e no maior ponto da escala do equipamento.

Equipamentos com erro de calibração absoluto acima de 5,0 % de fração mássica de ureia (5,0 °Brix) não devem ser utilizados. Para equipamentos com erro de calibração absoluto entre 1,0 % e 5,0 % de fração mássica de ureia (1,0 °Brix a 5,0 °Brix), devem-se corrigir os valores medidos.

Caso o refratômetro forneça resultados apenas em °Brix, a ferramenta de conversão de °Brix para percentual de fração mássica de ureia deve estar prontamente disponível.

Observação: Tabelas e equações são algumas das ferramentas de conversão de °Brix para percentual de fração mássica de ureia disponibilizadas, podendo ocorrer pequenas variações entre as conversões.

5.3.2.2 Termômetro

O termômetro deve ser do tipo medição por radiação infravermelha ou estar embutido no próprio refratômetro. Deve trabalhar em uma faixa de temperatura que contemple as temperaturas de

trabalho do refratômetro. Deve ser calibrado ao menos uma vez a cada cinco anos, em laboratório acreditado conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025, no mínimo, nos três pontos: próximo ao menor ponto, ponto médio e maior ponto da faixa de temperatura de trabalho do refratômetro. A temperatura medida deve estar entre os pontos de calibração utilizados.

5.3.3 Procedimento

Esta subseção descreve todas as etapas que devem ser realizadas para a determinação da concentração em percentual de fração mássica de ureia.

5.3.3.1 Preparação da Amostra

A temperatura da amostra deve estar dentro da faixa de trabalho do refratômetro.

5.3.3.2 Medição

A operação do refratômetro deve obedecer às instruções do fabricante e ao procedimento a seguir:

a) medir e registrar a temperatura da amostra. Caso essa temperatura esteja fora da faixa de operação do refratômetro, interromper a análise da concentração de ureia;

b) higienizar o prisma do aparelho com água desmineralizada conforme **Anexo B** e zerar inicialmente o refratômetro com água desmineralizada;

Observação: Caso o valor de concentração, antes de zerar o refratômetro, seja significativamente maior do que zero, a água desmineralizada pode estar contaminada ou o refratômetro precisa ser verificado.

c) preencher o prisma do refratômetro com uma alíquota da amostra;

d) fazer a medição e registrar o valor de concentração indicado pelo refratômetro;

e) descartar o resíduo;

f) repetir **b)** ao **e)** com uma nova alíquota da mesma amostra;

g) caso a diferença absoluta entre os dois valores sequenciais registrados não seja maior do que 0,5 %, calcular a média desses valores e considerá-la como o resultado final;

h) caso contrário, descartar o valor anterior obtido no cálculo da média e repetir **f)** e **g)**, no máximo, quatro vezes;

i) após a última análise do dia, higienizar o prisma do aparelho com água desmineralizada conforme **Anexo B** e secar com papel macio.

5.3.4 Expressão dos resultados

O resultado final da concentração de ureia, em percentual de fração mássica de ureia, consiste na média descrita pelo **5.3.3.2**. Se uma diferença absoluta entre os dois valores sequenciais finais for maior do que 0,5 %, a medição é considerada REJEITADA. Se a amostra apresentar uma concentração de ureia fora do intervalo de 30,0 % e 35,0 % de fração mássica de ureia, é considerada REPROVADA; caso contrário, a amostra é APROVADA.

Observação: No caso de REJEIÇÃO da medição, empregar um outro refratômetro.

5.4 Verificação da presença significativa de íons metálicos livres

Esta subseção apresenta o método que consiste na verificação da presença significativa de íons

metálicos livres, utilizando um método colorimétrico em amostras de ARLA 32.

5.4.1 Reagentes e/ou Materiais

Para a determinação da concentração em percentual de fração mássica de ureia utilizar os seguintes reagentes e/ou materiais:

- a) Solução de negro de eriocromo T (NET), preparada conforme Anexo A ou disponível comercialmente;
- b) água desmineralizada.

As instruções relacionadas ao armazenamento e validade dos reagentes devem ser obedecidas conforme orientações do fabricante.

5.4.2 Aparelhagem

Utilizar a seguinte aparelhagem para a verificação da presença de íons metálicos livres:

- a) frasco transparente (com volume de, pelo menos, 50 mL);

Observação: Sugere-se um frasco com volume suficiente para homogeneizar a mistura.

- b) conta gotas;
- c) frasco para descarte.

5.4.3 Procedimento

Utilizar o seguinte procedimento para a verificação da presença de íons metálicos livres:

- a) despejar 50 mL da amostra de ARLA 32 no frasco transparente devidamente limpo com água desmineralizada, conforme **Anexo B**;
- b) acrescentar 1 (uma) a 2 (duas) gotas da solução de negro de eriocromo T ao frasco transparente e homogeneizar a solução;
- c) registrar se a solução apresenta coloração azulada ou não azulada.

5.4.4 Expressão dos resultados

O resultado é constituído pela verificação da presença significativa de íons metálicos livres via método colorimétrico. Se a amostra apresentar uma coloração não azulada, evidencia a presença significativa de íons metálicos livres em solução, em relação à especificação do ARLA 32 descrita na ABNT NBR ISO 22241-1 (ABNT; ISO, 2011), e a amostra é considerada REPROVADA; caso contrário, a amostra é APROVADA.

6 RESULTADO DA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA AMOSTRA

Os parâmetros determinados devem atender aos critérios descritos nesta norma, sendo a amostra considerada APROVADA quando todos os parâmetros determinados são atendidos ou REPROVADA quando ao menos um parâmetro não é atendido ou não puder ser medido devido à condição da amostra.

No caso de REPROVAÇÃO da amostra referente a algum dos critérios descritos em 5.1, deverá ser registrado o motivo da REPROVAÇÃO.

7 RELATÓRIO DE ENSAIO

No relatório devem constar, pelo menos, os seguintes dados:

- a) código do ensaio (codificação a critério do executante);
- b) data e horário dos ensaios;
- c) local dos ensaios, incluindo razão social, se aplicável;
- d) identificação do veículo (placa, marca e modelo), se aplicável;
- e) identificação do reservatório não acoplado ao veículo (empresa e código do tanque ou fornecedor do ARLA 32 e lote), se aplicável;
- f) identificação do condutor do veículo ou responsável pela instalação onde foi amostrado o ARLA 32;
- g) características da amostra, caso esteja em desacordo com **5.1** e dispensa do preenchimento de **g) ao j)**;
- h) temperatura do ARLA 32, se aplicável;
- i) identificação do refratômetro;
- j) resultado da determinação da concentração de ureia, em percentual de fração mássica de ureia;
- k) resultado da verificação da presença significativa de íons metálicos livres via método colorimétrico;
- l) avaliação da amostra – () APROVADA ou () REPROVADA;
- m) técnicos responsáveis.

REFERÊNCIAS

ABNT; ISO. **ABNT NBR ISO 22241-1**: motores diesel: agente redutor líquido de NOx automotivo — ARLA 32: Parte 1: requisitos de qualidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ABNT; ISO; IEC. **ABNT NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

...//Anexo A

ANEXO A

Preparo da solução de negro de eriocromo T (NET)

A.1 Método A

Pesar aproximadamente 0,5 g de negro de eriocromo T e, empregando um béquer ou erlenmeyer, dissolver em 5 mL de etanol PA e 15 mL de trietanolamina. Podem-se empregar outras quantidades, desde que mantida a proporção dos compostos.

Observação: Como o negro de eriocromo T é de difícil dissolução, sugere-se empregar um banho de ultrassom para auxiliar o preparo da solução.

A.2 Método B

Pesar aproximadamente 0,5 g de negro de eriocromo T e:

- a) empregando um béquer ou erlenmeyer, dissolver em 100 mL de trietanolamina ou 2-metoximetanol; ou,
- b) dissolver em aproximadamente 100 g de trietanolamina ou 2-metoximethanol.

Pode-se empregar outras quantidades, desde que mantida a proporção dos compostos.

Observação: Como o negro de eriocromo T é de difícil dissolução, sugere-se empregar um banho de ultrassom para auxiliar o preparo da solução.

A.3 Armazenamento e validade

As instruções relacionadas ao armazenamento e validade da NET de origem comercial devem ser obedecidas conforme orientações do fabricante. O armazenamento da NET de origem não comercial deve ser realizado em vidro âmbar, temperatura ambiente, local fresco e arejado.

...//Anexo B

Anexo B

Limpeza da aparelhagem durante a avaliação da qualidade do ARLA 32

Para avaliação da qualidade realizada em campo, toda aparelhagem que tiver contato com a amostra de ARLA 32 deve passar por um processo de limpeza, que consiste em lavar, no mínimo, por três vezes com água desmineralizada, as superfícies que tenham contato com as amostras, como as superfícies internas dos frascos transparentes (com volume de, pelo menos, 50 mL), a superfície externa do prisma/lente do refratômetro, etc..

Observação: Em algumas situações, sugere-se o uso de pisseta e papel absorvente macio.
