

EFEITO DA ADIÇÃO DE ETANOL À GASOLINA NA EMISSÃO DE GASES DO EFEITO ESTUFA

EFFECT OF THE ADDITION OF ETHANOL INTO GASOLINE IN THE EMISSION OF GREENHOUSE GASES

Antonio Carlos Santos¹, Roberto Aguiar Peixoto²

¹Empresa de Pesquisa Energética
Avenida Rio Branco, n.º. 1 Centro CEP: 20090-003 Rio de Janeiro, RJ
E-mail: antonio.santos@epe.gov.br

²Escola de Engenharia Mauá
Praça Mauá, n.º. 1 CEP: 09580-800 São Caetano do Sul, SP
E-mail: robertopeixoto@maua.br

RESUMO

A adição do etanol à gasolina, como é de conhecimento público, reduz a emissão de gases de efeito estufa – GEE quando comparado com aquelas provenientes da gasolina pura. Apesar da longa tradição nessa área, o Brasil não tem um estudo sistemático, incluindo medidas, que mostre o efeito da adição de etanol na emissão de cada tipo de gás. Embora existam ainda limitações na metodologia de cálculo, as emissões de GEE da frota de veículos no Brasil proporcionam uma base de dados para estudar o efeito da adição do etanol à gasolina. São analisadas, também, a variação dos fatores de emissão de NO_x, CO e compostos orgânicos voláteis – COVs, pois existem medidas sistemáticas dos mesmos e, dentro do ambiente da combustão, há uma estreita ligação entre esses gases e os GEE.

Palavras-chave: etanol, gasolina, emissões, gases de efeito estufa.

ABSTRACT

The addition of ethanol in the gasoline, as it is of public knowledge, reduces the emission of greenhouse gases when compared with those proceeding from the clean gasoline. In despite of the long tradition in this area, Brazil does not have a systematic study, including measures, which shows the effect of the addition of ethanol in the emission of each type of gas. Although there are limitations in the methodology, the emissions of greenhouse gases of the fleet of vehicles in Brazil provide a database to study the effect of the addition of ethanol in the gasoline. Also, there were analyzed the variation of the emission factors of NO_x, CO and volatile organic compounds – VOC because there exist systematic measures of those gases and, inside of the combustion environment, there is a narrow linking among those gases.

Keywords: ethanol, gasoline, emissions, greenhouse gases.

1 – INTRODUÇÃO

O motor de combustão interna ciclo Otto, quatro tempos, por aproximação pode-se simular um ciclo termodinâmico composto de aspiração, compressão (combustão), expansão e exaustão.

Segundo Heywood (1988), as reações químicas nesses motores se caracterizam por uma detonação muito rápida e se distinguem daquelas que ocorrem em outros equipamentos pelas seguintes características: alta pressão, devido à fase de compressão; uma zona de reação extremamente fina (0,1milímetro); a inexistência de equilíbrio químico por causa de um tempo de residência muito curto; uma queda de temperatura após as válvulas de saída de gases, devido a expansão no escapamento e posteriormente para o ambiente.

O desequilíbrio químico determina que as concentrações dos poluentes na exaustão do motor sejam diferentes daqueles valores calculados se presumido o equilíbrio. Os processos preliminares da combustão são explicados pelos mecanismos químicos detalhados e suas cinéticas, e são importantes para mostrar como estes poluentes se formam e determinar os níveis de emissão.

Para algumas espécies de poluentes, por exemplo, monóxido de carbono (CO), compostos voláteis orgânicos (CVO), as reações de formação e destruição são acopladas intimamente, a compreensão da formação destes requer o conhecimento da química da combustão.

Os mecanismos de reação combustão de vários hidrocarbonetos entre eles o heptano e o iso-octano (componentes importantes da gasolina) foram estudados por Curran *et al.* (1997-1998), e o etanol puro por Marinov (1998), ambos no *Lawrence Livermore National Laboratory* na Califórnia.

Westbrook *et al.* (1999) estudaram, no Modelo da Cinética química, o número de espécies químicas envolvidas nas reações de combustão, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Modelo da Cinética Química.

Combustível	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄
N.º. de espécies	7	30	100	450	1200
N.º. de reações	25	200	400	1500	7000

Fonte: Westbrook *et al.* (1999).

As Análises dos gases de combustão realizadas mostram que muitos dos compostos orgânicos encontrados

na exaustão não estão originalmente no combustível, indicando que modificações significativas ocorrem durante o processo. As observações realizadas nesses estudos concluíram que as reações de decomposição (pirólise) são predominantes em altas temperaturas, acima de 900K e nas reações em baixas temperaturas, abaixo de 900K, predominam as reações de adição do oxigênio.

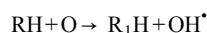
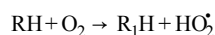
Basicamente as emissões resultantes desse processo são: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), água (H₂O), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos não queimados. Numa reação química estequiométrica, a quantidade relativa dos produtos resultantes para atmosfera depende da composição química do combustível, do projeto do motor, das circunstâncias de operação, das espécies intermediárias que se formaram durante o processo e da existência de catalisador no escapamento. Heywood (1988) estimou as emissões para a gasolina sem catalisador em torno dos seguintes valores: NO_x, 500 a 1000 ppm; e CO, 1 a 2% e hidrocarbonetos não queimados (expressos como metano) em 3000 ppm.

A Agência de Proteção ao Meio Ambiente da Califórnia, (1999) no artigo "Air Quality Impacts of the Use of Ethanol in California Reformulated Gasoline", citando um estudo de Koshland *et al.*, (1998), mostra que a mistura de etanol 10% em volume (3,7% de oxigênio em peso) na gasolina reduz as emissões de CO (13%), COVs (6%) e benzeno (11%). Há aumento de NO_x (5%) e acetaldeído (159%), bem como das emissões evaporativas.

Em concordância com as considerações feitas, o objetivo deste artigo é fazer uma avaliação das emissões de gases de efeito estufa, dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O) e metano (CH₄) quando se adiciona etanol no combustível, que é a situação existente no Brasil.

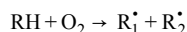
2 – FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO DOS GEE DURANTE O PROCESSO DE COMBUSTÃO

As pesquisas realizadas revelam que, em altas temperaturas, ocorrem decomposição, extração dos átomos de hidrogênio, oxidação, isomerização e adição a dupla ligação. Havendo predominância inicialmente das reações de decomposição e extração do hidrogênio, que segundo Curran *et al.* responde por 50% do consumo do combustível, conforme exemplo abaixo:



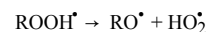
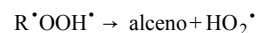
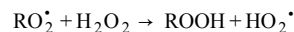
Observa-se nas equações químicas de reação a formação de dois radicais, o OH^{*} e HO₂^{*}, que são responsáveis pela oxidação de muitas espécies presentes nos gases.

Muitos radicais de menor cadeia são formados, principalmente, entre C₁ e C₄. Um exemplo é a reação:

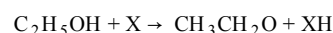
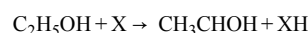
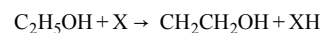


Nas temperaturas abaixo de 900° C, ocorrem as seguintes reações chaves aqui resumidas: extração do

átomo H de alcanos, éter cíclico, do aldeído ou cetona, adição de radicais ao oxigênio, cisão homolítica C-C e O-O e decomposição de diversos radicais, reação do radical peróxido de alquila com HO₂ e H₂O₂, isomerização do radical peróxido e hidroperóxido alquila, cisão β do radical hidroperóxido alquila, oxidação do radical hidroperóxido alquila e formação do éter cíclico do radical hidroperóxido alquila e do radical hidroperóxido. Muitas reações têm como produto OH^{*} e HO₂^{*}.



Marinov (1998), citando os estudos de modelagem de Borisov *et al.* (1991) e Norton e Dryer (1992), mostra que a pirólise do etanol forma três isômeros e radicais importantes.

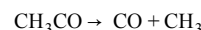
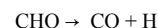


Sendo X os radicais OH^{*}, OH₂^{*}, CH₃^{*} ou os átomos O e H. A presença de etanol na gasolina aumenta a concentração de compostos oxigenados e de radicais no início da combustão.

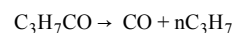
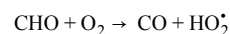
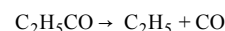
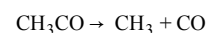
Muharam (2005) analisou um caso típico de uma reação para a mistura n-C₇H₁₆/O₂ em um reator jato-agitado com a pressão de 10 bar, para uma relação estequiometria igual a um e em um tempo de residência de um segundo. As temperaturas escolhidas foram 600 K (oxidação lenta) e 1250 K (oxidação rápida). Os resultados são mostrados a seguir.

2.1 Monóxido de Carbono

Segundo Muharam (2005), a formação do CO a 1250 K começa a partir da decomposição térmica dos radicais formila e acetila, conforme reações abaixo:



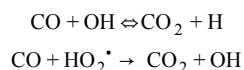
Nas baixas temperaturas, cerca de 600 K, a cadeia de reação para a formação começa com a decomposição de três radicais isômeros da carbonila, e após a formação de diversos intermediários, o CO é produzido por meio da decomposição e oxidação de pequenas quantidades de radicais cetila leves, conforme reações abaixo:



2.2 Dióxido de Carbono

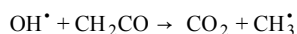
A formação ocorre pela reação do monóxido de carbono com os radicais: hidroxila (OH^{*}) e hidroperóxido (HO₂^{*}),

tanto em alta temperatura como nas baixas segundo as equações:



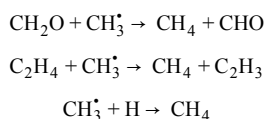
Há, portanto, um incremento das emissões de CO_2 , essa, porém, é a melhor opção do ponto de vista ambiental porque essa mesma reação é a rota da retirada do CO da atmosfera que tem a preferência por ser mais reativa, com prejuízo da retirada de metano. Como consequência há um aumento da concentração desse gás na atmosfera.

Quando a temperatura dos gases cai para o valor entre 600 e 700 K, começa com a decomposição de radicais carbonil formando os radicais cetila; após a formação de compostos intermediários, a formação do CO_2 ocorre também por meio da reação entre cetonas e radicais OH.

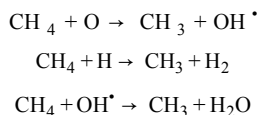


2.3 Metano

A formação do Metano, segundo Muharam (2005), ocorre primariamente via a decomposição dos radicais acetil, com a adição do átomo de oxigênio ao etileno e a decomposição do radical n-propil formando um intermediário, o radical metil que, por sua vez, reage com formaldeídos, etileno e átomos hidrogênio para formar o metano.



Os mecanismos de destruição do metano formado são mostrados abaixo:



Deve-se observar que as emissões do metano ocorrem concomitantemente com os hidrocarbonetos não queimados. Heywood (1988) descreveu a formação dessas emissões e concluiu que a contribuição dos processos ocorridos nos gases do cilindro é pequena. Os processos descritos por ele (exceto a falha de ignição), considerando uma mistura estequiométrica, mostram como principal para a formação do metano as seguintes causas:

- Queima do combustível próximo à parede da câmara de combustão;
- Enchimento das fendas entre o cilindro e o pistão, com mistura não queimada;
- Formação de uma camada de combustível na parede a partir de uma mistura ar/combustível não queimada ou parcialmente queimada;
- Operação em regime transiente do motor, durante a partida e motor em marcha lenta, quando o sincronismo da faísca em relação à mistura ar/combustível não pode ser adequadamente controlado;

- Absorção de hidrocarbonetos do combustível pelo óleo lubrificante do motor antes e após a combustão.

2.4 Óxido Nitroso

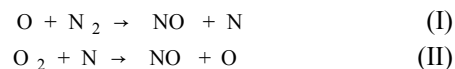
O nitrogênio que forma o óxido nítrico na combustão, que será rota para a formação do óxido nitroso, origina de duas fontes: nitrogênio atmosférico (N_2) do ar de combustão e nitrogênio orgânico no combustível. O N_2 do ar é a fonte mais importante nos motores de combustão interna. Heywood (1988) estimou que se o combustível contiver uma quantidade significativa de nitrogênio orgânico - acima de 1% em peso (um exemplo é a biomassa) - a emissão final NO pode aumentar entre 10% e 30%. Nos destilados leves de petróleo (gasolina, por exemplo), essa porcentagem é baixa, em torno de 0,07 - neste caso o nitrogênio orgânico pouco influi na concentração de NO nos gases de combustão.

Os processos de formação dos óxidos de nitrogênio têm um mecanismo à parte. Deve-se observar, entretanto, que as reações de combustão que produzem estas espécies ocorrem devido ao aumento de temperatura. As interações com os compostos resultantes da combustão explicam os seus processos de destruição. Dessa maneira os dois processos estão ligados.

Existem quatro mecanismos propostos para explicar a formação do NO: o de Zeldovich, ou NO térmico; Fenimore ou "prompt" do NO, a partir da formação do N_2O ; e pela decomposição dos compostos orgânicos de nitrogênio.

Nos motores de combustão interna, utilizando gasolina, as temperaturas típicas situam-se em torno de 2000K. O mecanismo de Zeldovich explica a formação de aproximadamente 95% do NO. A contribuição devido ao "prompt" do NO é estimada em menos de 5% e os demais são muito pequenos.

A quebra da tripla ligação do nitrogênio proveniente do ar requer uma energia de ativação extremamente alta, cerca de 220 kcal/mol. Uma molécula do oxigênio (O_2) não é capaz de quebrar esta ligação nas circunstâncias da combustão. Mesmo em altas temperaturas, a cinética da reação direta entre o nitrogênio molecular e o oxigênio molecular é demasiadamente lenta. Para explicar a formação do NO Zeldovich propôs o seguinte mecanismo:



Posteriormente foi acrescentada mais uma reação a essas duas:



Este mecanismo proposto constituído das três reações acima citadas é conhecido como o mecanismo prolongado de Zeldovich. As concentrações de NO correspondem ao equilíbrio em condições da temperatura na saída dos cilindros.

Devido às características das reações de combustão, as reações de formação do NO não alcançam o equilíbrio químico. Como a temperatura dos gases queimados cai

durante o curso da expansão, as reações que envolvem NO estacionam e sua concentração permanece nos níveis que correspondem ao equilíbrio em condições da exaustão.

A formação do NO, em motores de combustão interna, é particularmente sensível à temperatura. Abaixo de 1700°C a quantidade formada é muito pequena, porém acima de 2000°C ela é acelerada. Outra particularidade a ser observada é a diferença entre o tempo em que ocorrem as reações de combustão e de formação do NO, 10 segundos. Pode-se reduzir a quantidade de NO formado pela diminuição do tempo de residência dos gases no cilindro do motor.

As reações de combustão nas condições reinantes no cilindro e a temperatura adiabática de chama em um motor de combustão interna são decisivas na formação do NO e por extensão do NOx e N₂O. A taxa da formação do NO, segundo o mecanismo de Zeldovich, é fortemente acelerada acima de 2000 K e insignificante se a temperatura estiver abaixo de 1700 K, onde se conclui que no escapamento dos gases para atmosfera não há mais formação de NO, tão somente reações com os demais gases.

O aumento da temperatura adiabática de chama com diferentes percentuais de etanol na gasolina foi calculado, conforme Figura 1, considerando a variação do calor específico com a temperatura, entalpia de combustão e a quantidade de energia para romper a ligação dupla do oxigênio. Foram utilizadas, também, as equações para o cálculo de temperaturas e pressões do ciclo Otto, conforme Van Wilen e Sontag (1976).

O aumento explica uma parcela das emissões do óxido nitroso quando da adição do etanol a gasolina, dado que numa condição estequiométrica, os valores da temperatura adiabática da mistura são maiores do que aquelas alcançadas pela gasolina pura.

Existe uma elevação maior da temperatura porque o volume de gases resultante da mistura é menor e este influi, mais decisivamente, do que o valor mais alto entalpia de combustão da gasolina. A Figura 1 mostra que quanto mais alto o percentual de etanol na gasolina maior é a temperatura de chama e por extensão a formação de uma maior quantidade de NO.

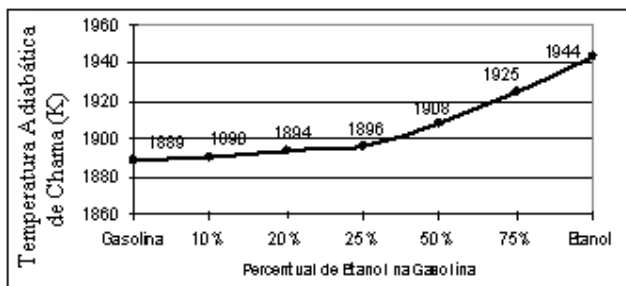


Figura 1. Aumento da temperatura adiabática de chama com o percentual de etanol na gasolina.

Kilpinen (2003) observou que a taxa da formação NO térmico é muito mais lenta do que a de reação da combustão. A primeira ocorre dentro de uma escala de tempo de aproximadamente de 1 segundo.

A explicação para essa maior lentidão na formação do NO é devida a necessidade do átomo de oxigênio alcançar sua concentração de equilíbrio, que acontece após um tempo de residência de aproximadamente 10 segundos. Nesse intervalo, somente em torno de 10 ppm do NO são formados.

A expressão final para calcular a taxa de formação NO térmico é obtida a partir das equações de equilíbrio e da cinética química, utilizando os valores recomendados para as constantes.

$$\frac{dP_{NO}}{dt} = 6,6 \times 10^{15} x \frac{e^{(69090/T)}}{T} x P_{O_2} x \frac{1}{2} x P_{N_2} \quad (1)$$

Onde:

- T é temperatura em Kelvin;
- P_{NO} é a pressão parcial do óxido nitroso;
- P_{O₂} é a pressão parcial do oxigênio;
- P_{N₂} é a pressão parcial do nitrogênio.

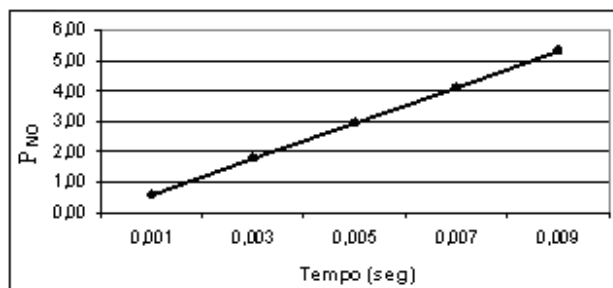
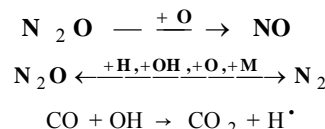


Figura 2. Aumento da pressão parcial do NO com o tempo de residência.

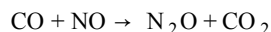
Outro fator que pode aumentar a concentração de NO é a contribuição da pirólise do etanol para a concentração dos radicais OH• e HO•₂. Preferencialmente eles reagem com o CO reduzindo suas emissões, mas um aumento na concentração deve contribuir também para o aumento de NO, reação III de Zeldovich.

A redução das emissões do CO, COVs e os seus sucedâneos, ocorrem devido à reação com os radicais OH• e HO•₂ durante todo o curso da combustão e a adição do etanol à gasolina aumenta a concentração desses radicais em altas temperaturas.

Nas condições reinantes no escapamento ocorrem às seguintes reações secundárias.



Esta última reação pode ser um fator para redução das emissões de N₂O, pois ela impede que:



Haverá, portanto, um aumento de NOx nos gases de combustão da mistura gasolina/etanol.

Dada certa quantidade de NO formado em alta temperatura, pode-se concluir que, nas baixas temperaturas, as concentrações do N₂O nos gases de saída para a atmosfera estão em uma relação inversa com o NO formado.

3 – METODOLOGIA DO CÁLCULO DAS EMISSÕES

O estudo dos efeitos da adição do etanol na gasolina C foi feito a partir do cálculo das emissões dos GEE pela frota de veículos leves no Brasil tendo em vista o histórico do uso dessa mistura.

O cálculo das emissões foi desenvolvido de acordo com a metodologia publicada pelo Intergovernmental Panel Climate Change (IPCC 2006), adaptado para as condições da frota brasileira de veículos leves pelo Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões de Gases de Efeito Estufa publicado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia. Foram feitas correções na metodologia, segundo proposta feita por La Rovere *et al.* (2006) para os motores “flex-fuel”.

Existem limitações, porém, nos valores obtidos devido à qualidade dos dados estatísticos existentes nas áreas de interesse, conforme relatado abaixo:

A frota nacional de veículos tem sua determinação feita por meio das vendas publicadas pela Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA, 2007), utilizando a metodologia proposta por Correia e Matos (1996), uma vez que os dados estatísticos publicados pelo Departamento Nacional de Trânsito mostram-se superestimados.

O consumo de combustíveis no país está distorcido pela quantidade de adulterações existentes, tanto para o etanol hidratado quanto para a gasolina C, segundo estudos efetuados pela Empresa de Pesquisa Energética. Deve-se levar em consideração, também, que uma parte da frota foi convertida para o uso de gás natural e não existem estatísticas a respeito do tipo de veículo que foi convertido, automóveis e comerciais leves.

O motor bicombustível introduziu uma nova variável para o cálculo do consumo de combustível no país: quanto de etanol hidratado e quanto de gasolina C são consumidos nos automóveis. Este conhecimento é essencial quando se quer fazer uma avaliação “bottom up” das emissões.

A determinação do consumo específico é feito em condições de teste, não existe, portanto, uma base de dados sob condições de trânsito.

Não existe uma base histórica dos fatores de emissões do CO₂, CH₄ e N₂O para gasolina C e etanol hidratado, tanto para o cálculo das emissões pela metodologia “top-down” quanto pela “bottom up”. Foram adotados os fatores de emissão do trabalho de Álvares e Linke (2007) e complementados por aqueles determinados pelo modelo IV do “European Topic Centre on Air and Climate Change”.

Há, portanto, necessidade de muitos estudos para obter dados estatísticos e métodos apropriados a fim de aperfeiçoar o atual modelo de cálculo das emissões brasileiras. A despeito dessas limitações procurou-se tirar conclusões dos dados obtidos.

4 – EMISSÃO DE GASES POLUENTES E DE EFEITO ESTUFA PELA MISTURA GASOLINA E ETANOL

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 18, maio de 1986, limitou as emissões nos veículos leves conforme os valores da Tabela 2:

Tabela 2. Valores das Emissões.

Veículos Leves	Fabricação		
	1989	1992	1997
CO - marcha normal	24,0	12,0	2,0
CO – marcha lenta	3,0	2,5	0,5
Hidrocarbonetos	2,1	1,2	0,3
Óxidos de Nitrogênio	2,0	1,4	0,6

Fonte: Resolução Conama (1986).

O estudo do comportamento dos fatores de emissão CO, COVs da gasolina e etanol hidratado registrados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), entre 1980 e 2001, Figuras 1, 2 e 3 indicam uma queda durante todo o período. O NO_x até 1988 aumenta para depois reduzir no restante do período.

A responsabilidade pela queda no período 1980/90 pode ser creditada a modificação na composição do combustível, adição do etanol e após esse período a evolução tecnológica dos motores.

Antes da introdução de novas tecnologias nos motores, até aproximadamente o ano 1990, a adição do etanol anidro a gasolina foi decisiva na queda dos fatores de emissão de CO e COVs. Os valores caem até próximos àqueles emitidos pelo etanol hidratado, conforme Figuras 3 e 4.

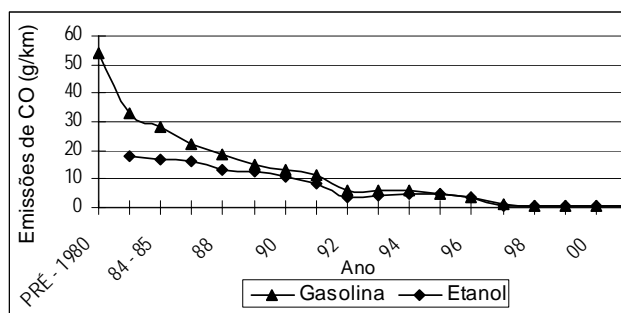


Figura 3. Variação dos fatores de emissão do CO. Fonte: Proconve/Cetesb (2007).

Pode-se notar, entretanto, um aumento no valor do fator emissão do NO_x, que também é alto para o etanol hidratado, conforme Figura 5.

Após a introdução dos motores de 1.000 cilindradas multivalvulados e da injeção eletrônica, os níveis de emissões se tornam praticamente iguais nos motores de gasolina e etanol hidratado.

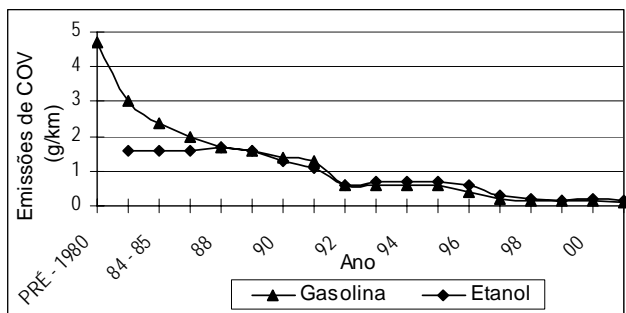


Figura 4. Variação dos fatores de emissão do COVs. Fonte: Proconve/Cetesb (2007).

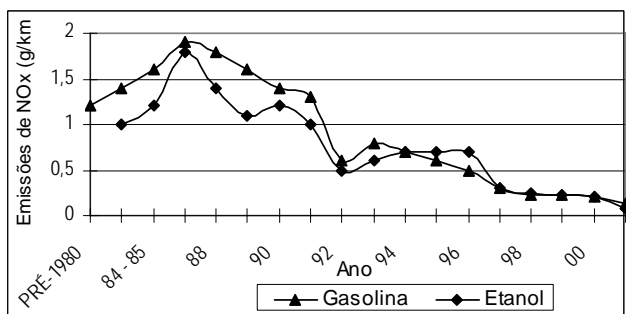


Figura 5. Variação dos fatores de emissão do NOx. Fonte: Proconve/Cetesb (2007).

5 – AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE GEEs. PELA FROTA DE VEÍCULOS LEVES NO BRASIL.

A avaliação das emissões de gases de efeito estufa (CO₂, N₂O e CH₄) quando se adiciona etanol no combustível foram feitos em dois cenários distintos 1990-1994, calculados no Primeiro Inventário Brasileiro de Gases de Efeito Estufa no período 2001-2006. No primeiro período é de se esperar pouca influência das novas tecnologias porque a predominância na frota é de veículos antigos.

A frota de veículos leves e o consumo de combustível evoluem conforme Figuras 6 e 7. Observa-se no primeiro período que a frota de etanol e gasolina estaciona e o consumo praticamente acompanha.

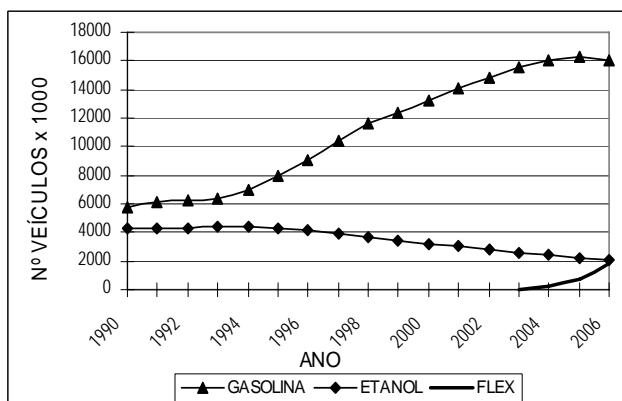


Figura 6. Evolução da frota de veículos leves 1990-2006.

A partir de 1994 a frota de gasolina cresce, estacionando no período 2005-2006 quando há um incremento na frota do motor bicombustível, enquanto que

a frota a etanol hidratada sofre um declínio acentuado, a produção desse tipo de motor foi descontinuada.

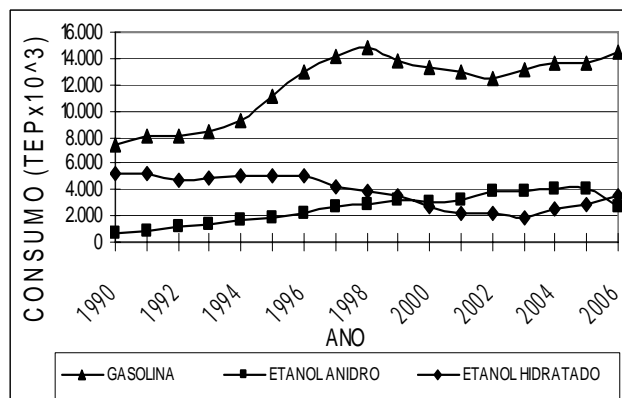


Figura 7. Evolução do consumo de combustíveis 1990-2006. Fonte: Balanço Energético Nacional 2006.

Apesar do aumento da frota houve uma queda no consumo de gasolina entre 1998-2002. Os motivos para essa redução foram o aumento do teor de etanol anidro na gasolina e as crises econômicas que ocorreram no período.

O consumo de etanol hidratado teve uma queda acentuada no período recuperando-se a partir de 2004 com a entrada do motor bicombustível.

Os aumentos das emissões calculadas para o CO₂ e N₂O entre 1990-94, conforme Figuras 8 e 9, para a gasolina, estão de acordo com os acontecimentos registrados no período, quando houve uma redução nas vendas de veículos à álcool, permanecendo a frota praticamente estacionada por conta da crise de abastecimento. Chama-se também a atenção para o fato de as reduções das emissões de CO e COV serem convertidas para CO₂.

As emissões evitadas no período 1991/94 foram de 13.248 Gg/ano para 15.905 Gg/ano, conforme Figura 8, acompanhando o consumo total de etanol.

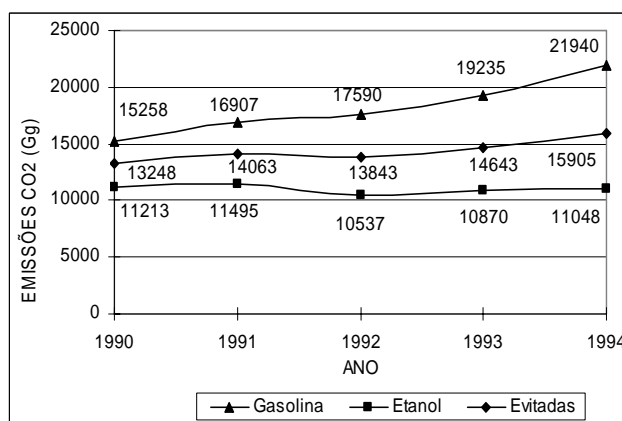


Figura 8. Emissões de CO₂ pela frota de veículos leves 1990-1994. Fonte: Emissões de Gases de Efeito Estufa por Fontes Móveis.

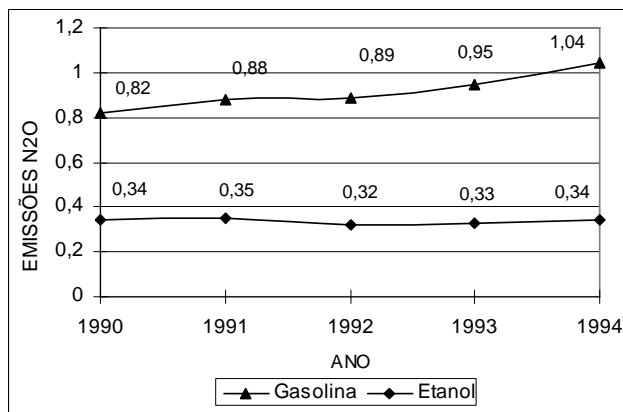


Figura 9. Emissões de N₂O pela frota de veículos leves 1990-1994. Fonte: Emissões de Gases de Efeito Estufa por Fontes Móveis.

O Primeiro Inventário Brasileiro dos Gases de Efeito Estufa partiu do princípio que os hidrocarbonetos totais (HC) constituem-se da soma de metano (CH₄) e de compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM). As emissões evaporativas também são constituídas de COVNM, que é obtida pela seguinte equação:

$$COVNM = HC - CH_4 + Emis._Evap.$$

Para o CH₄ foi estimado um fator de emissão que mantivesse a relação entre o CH₄ e o COVNM que consta do IPCC (1997) no volume 3 pg.1.81 tabela 1-36.

$$CH_4 / NMC OV = 0,0132$$

Observando a equação acima pode-se deduzir que se houver uma redução das emissões dos compostos orgânicos voláteis não metano deve-se esperar uma queda concomitante das emissões de metano.

A Figura 4 mostra uma queda dos fatores de emissão dos COV em todo o período é de se esperar que o mesmo ocorra com o metano, conforme Figura 10.

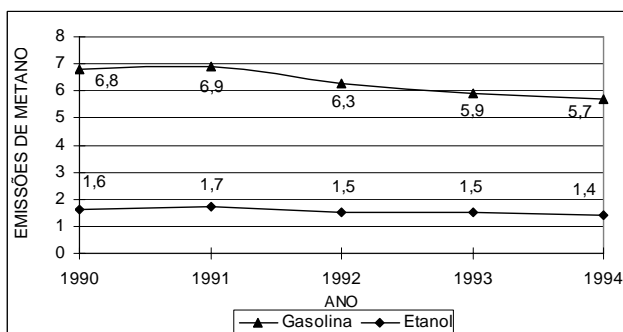


Figura 10. Emissões de CH₄ pela frota de veículos leves 1990-1994. Fonte: Emissões de Gases de Efeito Estufa por Fontes Móveis.

No intervalo entre os dois cenários, o consumo médio de Gasolina C foi de 15.057.000 m³ em 1994 e 23.098.000 m³ em 2001, um aumento de 53,4%, enquanto que o etanol hidratado foi 10.695.000 m³ para 5.444.000, uma queda de 96,5%, como mostram os dados do Balanço Energético

Nacional (BEN) (2007), da Empresa de Pesquisa Energética.

As emissões entre 1994 e 2001 aumentaram em 42%, o que está perfeitamente coerente com o aumento da frota à gasolina e a evolução tecnológica dos motores, porém os fatores de emissão dos gases poluentes continuaram em queda devido a este último fator e melhorias na qualidade da gasolina.

As emissões evitadas caíram no período 1994 e 2001: foram de 15.905 Gg/ano para 11.318 Gg/ano, uma redução de 28,5%, devido à queda do consumo etanol hidratado, como era de se esperar.

Entre 2001 e 2002 houve uma pequena redução na venda de veículos, devido à crise econômica. Os movidos a gasolina, por exemplo, caíram de 1.412.420 para 1.283.963, ANFAVEA (2007). Observa-se, porém, que no período 2001-2004 a frota se expandiu, o consumo teve uma pequena redução, mas logo retomou a ascensão. As emissões também tiveram um pequeno aumento no período, conforme Figura 11.

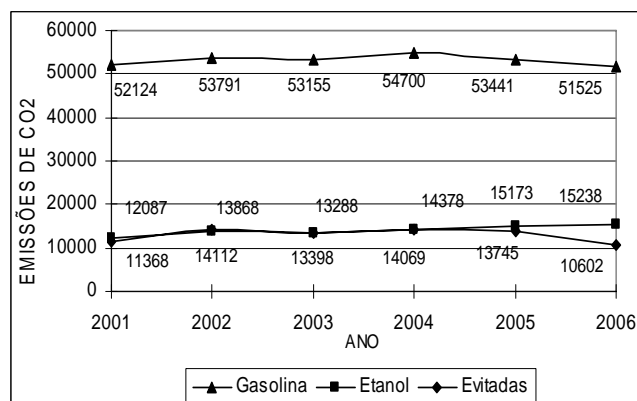


Figura 11. Emissões de CO₂ pela frota de veículos leves 2001-2006.

A partir de 2003 com entrada do veículo “flex” o cenário muda com a retomada do consumo de etanol hidratado e por extensão a redução nas emissões de CO₂, N₂O e CH₄ a partir de 2004.

As emissões de CH₄ e N₂O para o etanol hidratado permaneceram estáveis no período apesar do aumento do consumo, a explicação para essa estabilidade reside na evolução tecnológica dos motores, Figuras 12 e 13.

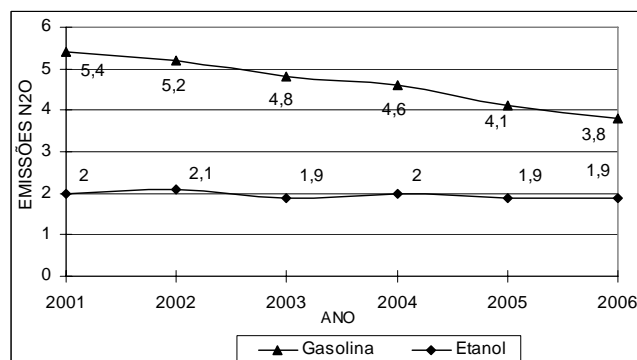


Figura 12. Emissões de N₂O pela frota de veículos leves 2001-2006.

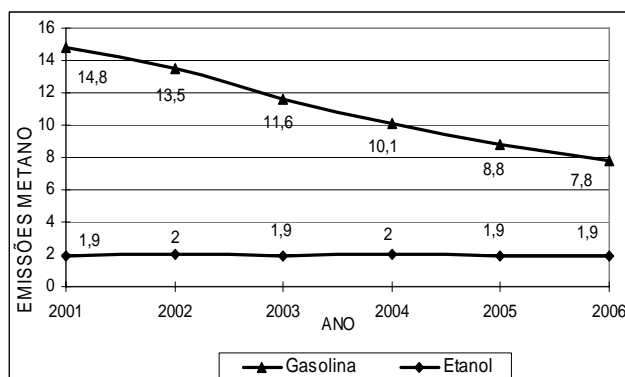


Figura 13. Emissões de CH₄ pela frota de veículos leves 2001-2006.

6 – CONCLUSÕES

Os cenários apresentados demonstram que a mistura do etanol na gasolina influenciou nas emissões de CO₂, CH₄ e N₂O.

Observa-se, de um modo geral, que no período 1994-2001 houve uma expansão da frota de gasolina, por extensão o aumento do consumo, mas o aumento das emissões de todos os gases (exceto NO_x) não acompanha esse crescimento. O crédito deve-se à mistura etanol anidro.

No período 2001-2004 a frota se expandiu, o consumo teve uma pequena redução, mas logo retomou a ascensão. As emissões também tiveram um pequeno aumento no período, porém as emissões continuam a não acompanhar esse aumento. Nesse caso, credita-se a evolução tecnológica dos motores.

Em 2003 começou a produção do motor bicompostível, sua influência começa se fazer sentir a partir de 2004. Observa-se que as emissões declinaram embora o consumo tenha um pequeno aumento no período. Novos estudos e coletas de dados mais precisos serão necessários para confirmar as conclusões aqui apresentadas entre eles, pode-se citar: medições mais precisas do consumo específico médio dos veículos leves e da quilometragem anual média, o fator de emissões para os gases de efeito estufa que reflita a realidade nacional.

REFERÊNCIAS

ÁLVARES JR, O. M.; LINKE, R. R. A. **Metodologia Simplificada de Cálculos das Emissões de Gases do Efeito Estufa de Frotas de Veículo no Brasil**. Disponível em: <www.ambiente.sp.gov.br/proclima/PDF/inventario_efeitoestufa.pdf>. Acesso em: 25 set. 2007

ANFAVEA – Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores –2007. **Anuário Estatístico da Indústria Automobilística**.

CONAMA. Resolução N°. 018, de 6 de maio de 1986. **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE**.

CURRAN, H. J.; CHEN J. S.; LITZINGER, T. A. **The Lean Oxidation of Iso-Octane at Elevated Pressures**. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551. Disponível em: <<https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/235217.pdf>> Acesso em: 10 ago. 2008.

CURRAN, H. J.; GAFFURI, P.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. **A Comprehensive Modeling Study of Iso-octane Oxidation. Combustion and Flame**. 129:253-280 (2002). Lawrence Livermore National Laboratory. Disponível em: <http://www.cmls.llnl.gov/data/docs/science_and_technology/chemistry/combustion/iso-octane_paper.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2008.

CURRAN, H. J.; GAFFURI, P.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. **A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation**. Lawrence Livermore National Laboratory. Disponível em: <<http://www.llnl.gov/tid/nc7/.pdf>> Acesso em: 01 set. 2007.

CURRAN, H. J.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K.; CALLAHAN, C. V.; DRYER, F. L. **Comprehensive Oxidation of Automotive Primary Reference Fuels at Elevated Pressures**. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551. United States of America. Disponível em: <http://www.cmls.llnl.gov/data/docs/science_and_technology/chemistry/combustion/prf_paper.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2008.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2006**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em: 10 ago. 2008.

EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS. **Balanco Energético Nacional 2007**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em: 10 ago. 2008.

EUROPEAN TOPIC CENTRE ON AIR AND CLIMATE CHANGE. **Model Copert IV**. Disponível em: <<http://lat.eng.auth.gr/copert/docs.htm>>. Acesso em: 10 ago. 2008.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. Singapore: McGraw Hill Book Co. 1988. 567 p.

Intergovernmental Panel Climate Change. **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan. Disponível em: <<http://www.ipccngip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>>.

Acesso em: 10 de ago. 2008.

KILPINEN, P. **NO_x Emission Formation in Marine Diesel Engines – towards a quantitative understanding**. Disponível em: <http://www.wartsila.com/Wartsila/global/docs/en/ship_power/media_publications/marine_news/2003_2/no_x_emission_formation.pdf>.

Acesso em: 10 ago. 2008.

LÁ ROVÈRE, Emilio Lebre; PEREIRA, A.S.; DUBEUX, C.B.S.; MENDES, F.E.; WILLS, W. **Cenários de Demanda de Combustíveis Motores Ciclo Otto e Abatimento de CO₂ devido à Produção e o Uso do Alcool no Brasil**. Disponível em: <www.servicos.capes.gov.br/arquivos/avaliacao/estudos/dados1/2006/31001017/045/2006_045_31001017102P5_Prod_Bib.pdf>.

Acesso em: 20 jul. 2007.

CORREIA, E. L.; MATTOS, J. A. B. 1996. Uma Nova Estimativa da Frota de Veículos Automotivos no Brasil, VII Congresso Brasileiro de Energia, **Anais...** p. 1267-1277, RJ.

MARINOV, N. M. **A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation**. Disponível em: <http://www.cmls.llnl.gov/data/docs/science_and_technology/chemistry/combustion/ethanol_paper.pdf>.

Acesso em: 10 ago. 2008

Ministério de Ciência e Tecnologia. Emissões de Gases de Efeito Estufa por Fontes Móveis, no Setor Energético. Brasília, DF. 2006. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0008/8848.pdf> Acesso em: 10 ago. 2008.

MUHARAM, Y. **Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms**. University of Heidelberg – Alemanha. 2005. Disponível em: <<http://reaflow.iwr.uni->

heidelberg.de/Diss/Muharam (2005).pdf>. Acesso em: 10 ago. 2008.

PROCONVE/CETESB. Fatores de Emissão. Departamento de Tecnologia de Emissões de Veículos. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/proconve3.asp>.

VAN WILEN, G.; SONTAG, R. E. **Termodinâmica Clássica.** Ed. Edgar Blücher, São Paulo, 1976.

WESTBROOK, C. K. **The internal combustion at work.** Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore United States of America. Disponível em: <<http://www.llnl.gov/str/Westbrook.html>>. Acesso em: 09 ago. 2008.