



Universidade Estadual do Centro-Oeste

LUCIANO ZART OLANYK

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS DE UM
MOTOR MONOCILINDRO CICLO OTTO
UTILIZANDO DIFERENTES MISTURAS DE
GASOLINA COM ETANOL E ADULTERANTE**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA

2013

LUCIANO ZART OLANYK

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS DE UM
MOTOR MONOCILINDRO CICLO OTTO
UTILIZANDO DIFERENTES MISTURAS DE
GASOLINA COM ETANOL E ADULTERANTE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer

GUARAPUAVA

2013

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

G169a Olanyk, Luciano Zart
Avaliação das emissões gasosas de um motor monocilindro ciclo Otto utilizando diferentes misturas de gasolina com etanol e adulterante / Luciano Zart Olanyk. -- Guarapuava, 2013
xv, 130 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, 2013

Orientador: Waldir Nagel Schirmer
Banca examinadora: Édson Tomaz, Dionísio Borsato

Bibliografia

1. Biocombustível. 2. Bioenergia. 3. Adulteração da gasolina. 4. Biocombustíveis. 5. Etanol. 6. Gasolina. 7. Poluição atmosférica. 8. Solvente para borracha. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 660

LUCIANO ZART OLANYK

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS DE UM
MOTOR MONOCILINDRO CICLO OTTO
UTILIZANDO DIFERENTES MISTURAS DE
GASOLINA COM ETANOL E ADULTERANTE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Prof. Dr. Édson Tomaz
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina

Guarapuava, 13 de agosto de 2013.

A minha esposa, à minha família e à Deus, fonte de toda inspiração.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Utilizo este espaço para deixar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho. Espero não esquecer de ninguém, porém para aqueles que não forem lembrados, peço desculpas e deixo aqui minha gratidão;

Antes de tudo gostaria de agradecer a Deus, pela vida que me deste, pela perseverança nos momentos de adversidade e por todo o aprendizado proporcionado nesta existência;

Agradeço à minha mãe e a meu pai (*in memoriam*), que me deram a vida e uma criação digna, me ensinando a sempre tentar ser uma pessoa boa, respeitar e a lutar pelos meus sonhos;

Agradeço também aos meus irmãos, Lisiane e Luis, que a partir de suas experiências, sempre me mostraram caminhos retos a serem seguidos;

Agradeço à minha esposa, Priscila, que a cada dia, me dá uma razão a mais para viver, para construir um mundo melhor, para investir em mim, em nossa família, em nosso futuro;

Agradeço ao professor e parceiro Waldir Nagel Schirmer, pela confiança e principalmente pelo exemplo de dedicação;

Agradeço aos professores da UEL, Ricardo Ralisch, Dionisio Borsato e Carmen Luisa Barbosa Guedes, seja na ajuda com infra-estrutura, logística e suporte técnico, bem como pelas discussões, sugestões e aprendizado;

Agradeço ao acolhimento e à troca de experiências dos colegas do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética de Elétrons (LAFLURPE), Talita, Bruna e demais colegas;

Agradeço ao aluno de iniciação científica, Matheus Gueri, e a colaboração dos colegas do Laboratório de Análise de Combustíveis da UNCENRO, Priscila e Douglas;

Finalmente, agradeço a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a concretização desta dissertação.

*A inteligência e a religião da ciência se
acham nos tesouros da sabedoria.
(Eclesiástico, 1, 26)*

OLANYK, L. Z. **Avaliação das emissões gasosa de um motor mono-cilindro ciclo Otto utilizando diferentes misturas de gasolina com etanol e adulterante.** 2013. 130f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia)-Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

RESUMO

As emissões gasosas provenientes da queima de combustíveis fósseis são classificadas como as maiores causadoras da poluição atmosférica. Como forma de mitigação, o Brasil regulamentou o uso de etanol na matriz energética. Porém, a adoção do combustível alternativo, aliado à abertura de mercado para produtos derivados de petróleo, como solventes, incita comercialização de combustíveis adulterados (fora das especificações definidas pelos parâmetros de qualidade). Com efeito, tais condutas podem resultar em diminuição no desempenho dos motores e aumento nas emissões de poluentes atmosféricos. Neste sentido, o presente trabalho avalia os efeitos da adição de etanol e Solvente para Borracha (SPB) na gasolina. Inicialmente, foram realizados ensaios de parâmetros de qualidade (destilação, teor de etanol, cor e aspecto e massa específica); em seguida, de desempenho (consumo mássico e específico) e, finalmente, de emissões dos gases monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e teor de oxigênio (O₂), medidos no escapamento. Para tanto, avaliou-se as formulações de gasolina A misturada a 5, 10, 15, 20 e 25% v/v de etanol anidro e misturas de gasolina com 20% v/v de etanol anidro, combinada a 10, 20, 30 e 40% v/v de SPB. Os ensaios de parâmetros de qualidade seguiram as normas NBR 9619, NBR 13992, NBR 14954 e NBR 7148, enquanto que as avaliações de desempenho e emissões gasosas foram efetuadas conforme a norma NBR 8178. Nesta última avaliação, utilizou-se um motor mono-cilindro de quatro tempos, 196 cc e potência máxima de 6,5 hp (4,85kW) acoplado a um gerador, operando sob cargas de 0, 600, 1200, 1800 e 2000 W. As medidas de concentrações dos gases emitidos no escapamento foram obtidas através de um analisador automático de gases, tipicamente utilizado em inspeções veiculares, equipado com infravermelho não dispersivo (NDIR) para detecção de CO e HC e sensores eletroquímicos para detecção de O₂ e NO_x. Como resultados, comparando as emissões geradas da queima da gasolina pura e misturada a 25% v/v de etanol à carga constante de 2000 W, observou-se redução nas concentrações de CO, HC e NO_x de 33%, 41% e 25% respectivamente. No que diz respeito ao desempenho de consumo e emissões para cargas variáveis, verificou-se para misturas de gasolina A com 25% v/v de etanol, um aumento no consumo de 10%, apesar de serem observadas reduções nas emissões de CO, HC e NO_x em 122, 30, e 18%, respectivamente. Com a adição de SPB, o aumento no consumo foi de 10% e das concentrações de CO e HC, de 38 e 16% respectivamente; porém, as emissões de NO_x reduziram 15% (comparando-se cargas de 0 e 2000 W). Concluiu-se, portanto, que a adição de etanol anidro à gasolina, apesar de reduzir o desempenho, contribui para diminuir as emissões de gases poluentes, tanto para carga constante como para cargas variáveis e que a adição de SPB também resultou na redução do desempenho, contudo, elevaram-se as emissões de CO e HC, apesar de ser observado redução nas emissões de NO_x. Quanto aos ensaios de parâmetros de qualidade, estes foram insuficientes (tendo-se por base a legislação vigente) para revelar presença de SPB à gasolina em algumas das porcentagens estudadas.

Palavras-chave: Adulteração da gasolina; biocombustíveis; etanol; gasolina; poluição atmosférica; solvente para borracha.

OLANYK, L. Z. **Evaluation of gaseous emissions from a single-cylinder spark ignition engine operating on different gasoline-ethanol and gasoline-ethanol-adulterant blends.** 2013. 130f. Dissertation (Master's degree in Bioenergy)-Midwest State University, Guarapuava, 2013.

ABSTRACT

Gaseous emissions from burning fossil fuels are classified as the main causes of air pollution. By way of mitigation, Brazil regulates the use of ethanol in its energy matrix. However, the adoption of this alternative fuel, combined with the opening of the market for petroleum products, as solvents, incites commercialization of adulterated fuels (out of specifications defined by regulated quality parameters). Indeed, such conduct may result in decrease engine performance and increase air pollutants emissions. In this sense, the present study evaluates the effects of the ethanol and rubber solvent (SPB) addition in gasoline. Initially, tests were performed over quality parameters (distillation, ethanol content, color and appearance and density), then the consumption performance (mass and specific consumption) and finally gas emissions of carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC), nitrogen oxides (NO_x) and oxygen content (O₂), measured in the exhaust. For this purpose, the formulations evaluated was pure gasoline mixed with 5, 10, 15, 20 and 25% v/v ethanol anhydrous content and gasoline blends with 20% v/v ethanol anhydrous, combined with 10, 20, 30 and 40% v/v of SPB content. The testing of quality parameters were conducted with NBR 9619, NBR 13992, NBR 14954 and NBR 7148 norms, while consumption performance and gaseous emissions were performed according to NBR 8178. In this case, we used a spark ignition single-cylinder engine, four-stroke, 196 cm³ and maximum power of 6.5 hp (4.85 kW) coupled to a generator operating under loads of 0, 600, 1200, 1800 and 2000 W. Measurements of concentrations of gases emitted in the exhaust were obtained through an automatic gas analyzer typically used in vehicle inspections, equipped with non-dispersive infrared (NDIR) for the detection of CO and HC and electrochemical sensors for the detection of O₂ and NO_x. The results showed that, at a constant load of 2000 W, comparing emissions generated from pure gasoline and mixed with 25% v/v ethanol, there was reduction in the concentrations of CO, HC and NO_x by 33%, 41% and 25% respectively. With respect to the consumption performance and emissions, while varying loads and comparing pure gasoline and ethanol 25% v/v, it was found increase in consumption of about 10%, although it was observed reductions of 12, 30 and 18% for CO, HC and NO_x, respectively. With the addition of SPB increased consumption was about 10% and concentrations of CO and HC, by 38 and 16%, respectively, however, NO_x emissions declined 15% (comparing 0 and 2000 W loads). In conclusion, it was found that the addition of ethanol in gasoline, while reducing consumption performance assists in reducing emissions of pollutant gases for both, constant and variable loads. Also adding SPB resulted in reducing consumption performance but increased emissions of CO and HC, despite being observed reduction in NO_x emissions. For the tests of quality parameters, there were unsatisfying to reveal the presence of SPB in gasoline in some of the studied percentages.

Key words: Atmospheric pollution; biofuels; ethanol; gas adulteration; gasoline; rubber solvent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - As quatro etapas que compõem o ciclo de compressão por centelha	24
Figura 2 - Influência da relação ar-combustível na geração de gases poluentes	27
Figura 3 - Principais fontes de emissão de HC no motor ciclo Otto	30
Figura 4 - Fontes de energia primária no Brasil	38
Figura 5 - Índices de não conformidade da gasolina desde 2005	46
Figura 6 - Índices de não conformidade da gasolina por natureza em 2012	46
Figura 7 - Desenho esquemático do dispositivo usado no teste de destilação	48
Figura 8 - Pressão de vapor da gasolina em função da adição de AEAC.....	56
Figura 9 - Conjunto motor-gerador utilizado no experimento	58
Figura 10 - Projeto do painel de dissipação (a) e medidor de potência (b).	59
Figura 11 - Analisador de gases nas vistas frontal (a) e posterior (b).	59
Figura 12 - Montagem do aparato experimental	60
Figura 13 - Curvas de destilação para a gasolina A, AEAC e SPB.....	66
Figura 14 - Curva de destilação para gasolina A e AEAC	67
Figura 15 - Curvas de destilação entre a primeira gota (0 mL) até 50 mL.....	68
Figura 16 - Curvas de destilação entre 50 mL e 90 mL	69
Figura 17 - Cor e aspecto das misturas estudadas	72
Figura 18 - Influência do fator λ nas concentrações de CO, HC e NO _x	73
Figura 19 - Influência do fator λ para diferentes misturas de gasolina A com AEAC	75
Figura 20 - Cm para misturas de gasolina A e AEAC em função da carga aplicada.....	78
Figura 21 - Variação da temperatura dos gases de exaustão em função das cargas aplicadas e teores de AEAC na mistura.	79
Figura 22 - Variação dos fatores lambda em função das cargas aplicadas e teores de AEAC na mistura	80
Figura 23 - <i>bsfc</i> para misturas contendo gasolina A e AEAC.....	81
Figura 24 - Cm para misturas com gasolina A, AEAC e SPB em função da carga aplicada...	83
Figura 25 - <i>bsfc</i> para misturas contendo gasolina A, AEAC e SPB.....	84
Figura 26 - Emissões de CO para misturas com gasolina A e AEAC.....	85
Figura 27 - Emissões de HC para misturas com gasolina A e AEAC.....	88
Figura 28 - Emissões de NO _x para misturas com gasolina A e AEAC	90
Figura 29 - Emissões de CO para misturas com gasolina A, AEAC e SPB.....	92
Figura 30 - Emissões de HC para misturas com gasolina A, AEAC e SPB.....	94

Figura 31 - Emissões de NO_x para misturas com gasolina A, AEAC e SPB96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação do fator Lambda (λ) em função da mistura de combustível	26
Tabela 2 - Padrões nacionais de qualidade do ar	36
Tabela 3 - Características para controle da qualidade da gasolina automotiva tipo C	44
Tabela 4 - Principais técnicas de utilizadas em analisadores automáticos	52
Tabela 5 - Ensaio com misturas gasolina/etanol reportadas na literatura	55
Tabela 6 - Especificações técnicas para o analisador automático de gases	59
Tabela 7 - Configuração para os ensaios de emissões conforme NBR 8178	62
Tabela 8 - Temperaturas dos componentes para a porcentagem de volumes destilados	65
Tabela 9 - Pontos da curva de destilação controlados pela ANP	68
Tabela 10 - Valores de massa específica para cada componente	70
Tabela 11 - Valores de massa específica para as misturas de gasolina A e AEAC	70
Tabela 12 - Valores de massa específica para as misturas contendo gasolina A, AEAC e SPB	71
Tabela 13 - Consumo mássico para misturas de gasolina A e AEAC	77
Tabela 14 - Consumo mássico para misturas com gasolina A, AEAC e SPB	82
Tabela 15 - Emissões de CO para misturas de gasolina A e AEAC	85
Tabela 16 - Emissões de HC para misturas de gasolina A e AEAC	87
Tabela 17 - Emissões de NO _x para misturas de gasolina A e AEAC	89
Tabela 18 - Emissões de CO para misturas de gasolina A, AEAC e SPB	92
Tabela 19 - Emissões de HC para misturas de gasolina A, AEAC e SPB	94
Tabela 20 - Emissões de NO _x para misturas de gasolina A, AEAC e SPB	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- A/C – Taxa de mistura ar combustível na admissão do motor
- AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível
- AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- bsfc* – *Break specific fuel consumption* (consumo específico de combustível) [g.kWh⁻¹]
- BTEX – Benzeno e seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos)
- cc – Cilindradas ou deslocamento volumétrico do motor [cm³]
- C_m – Consumo mássico de combustível [g.min⁻¹]
- CO – Monóxido de Carbono
- CO₂ – Dióxido de Carbono
- COHb – Carboxihemoglobina
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- COV – Compostos Orgânicos Voláteis
- C_xH_y – Combustível hipotético derivado de petróleo e sem enxofre
- FBP – *Final boiling point* (Ponto final de ebulição)
- E0 – Gasolina A (sem adição de outros componentes)
- E5 – Mistura de gasolina A com 5% v/v de AEAC
- E10 – Mistura de gasolina A com 10% v/v de AEAC
- E15 – Mistura de gasolina A com 15% v/v de AEAC
- E20 – Mistura de gasolina A com 20% v/v de AEAC
- E25 – Mistura de gasolina A com 25% v/v de AEAC
- HC – Hidrocarbonetos totais medidos no escapamento do motor
- HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- IEA – International Energy Agency
- FID – Detector por ionização de Chama
- IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
- λ – Razão entre a taxa de mistura A/C real e a taxa de mistura A/C estequiométrica
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- M_n – Massa de combustível no final de um período de um minuto
- M_{n-1} – Massa de combustível no início de um período de um minuto
- MP – Material Particulado

NDIR – Infravermelho Não Dispersivo

NO – Óxido de Nitrogênio

NO₂ – Dióxido de Nitrogênio

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

O₃ – Ozônio

OAPEC – Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo

P – Potência [W]

PCPV – Plano de Controle de Poluição Veicular

PMQC – Programa Nacional do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis

ppb – Partes por bilhão

PQAr – Padrões de Qualidade do Ar

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

S10 – Mistura composta por 90% v/v de gasolina A e 20% v/v de AEAC mais 10% v/v de Solvente para Borracha (SPB)

S20 – Mistura composta por 80% v/v de gasolina A, 20% v/v de AEAC e 20% v/v de (SPB)

S30 – Mistura composta por 70% v/v de gasolina A, 20% v/v de AEAC e 30% v/v de (SPB)

S40 – Mistura composta por 60% v/v de gasolina A, 20% v/v de AEAC e 40% v/v de (SPB)

SPB – Solvente para Borracha

SO₂ – Dióxido de Enxofre

t – Período de um minuto referente a coleta de dados [min]

THC – *Total hydrocarbons*

U.S.EPA – United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO DE LITERATURA	22
3.1	Poluição Atmosférica	22
3.2	Emissões gasosas a partir de veículos automotores	23
3.2.1	Monóxido de carbono (CO)	28
3.2.2	Dióxido de carbono (CO ₂).....	29
3.2.3	Hidrocarbonetos (HC)	29
3.2.4	Óxidos de nitrogênio (NO _x)	32
3.2.5	Ozônio (O ₃)	34
3.2.6	Material particulado	35
3.2.7	Dióxido de enxofre (SO ₂).....	35
3.3	Padrões de Qualidade do Ar.....	35
3.4	A matriz energética e os combustíveis	37
3.4.1	A matriz energética	37
3.4.2	Biomassa	39
3.4.3	Biocombustíveis	40
3.4.3.1	Biodiesel.....	40
3.4.3.2	Etanol.....	40
3.4.4	Combustíveis fósseis	42
3.4.4.1	Diesel.....	42
3.4.4.2	Gasolina.....	43
3.4.4.3	Adulteração da gasolina	45
3.5	Técnicas físico-químicas de análise de combustíveis	47
3.5.1	Cor e Aspecto	47
3.5.2	Teor de AEAC.....	47
3.5.3	Massa específica.....	48
3.5.4	Curvas de destilação	48
3.6	Monitoramento de emissões gasosas.....	49
3.6.1	Amostragem das emissões gasosas	50
3.6.2	Análise de gases	51
3.6.3	Analisadores automáticos.....	51

3.6.3.1	Infravermelho não dispersivo (NDIR)	52
3.6.3.2	Detector por ionização de chama (FID)	53
3.6.3.3	Quimiluminescência.....	53
3.6.3.4	Sensores paramagnéticos.....	54
3.6.3.5	Sensores eletroquímicos	54
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	55
4.1	Misturas de combustíveis utilizadas.....	55
4.2	Características e montagem dos equipamentos para os ensaios de combustão.....	57
4.3	Procedimentos gerais de ensaio com o motor de combustão interna	61
4.3.1	Procedimento para avaliar as emissões gasosas variando-se o fator lambda (λ) e o teor de etanol adicionado à gasolina.....	61
4.3.2	Procedimento para avaliação do desempenho e das emissões gasosas	62
4.4	Verificação do desempenho de consumo do motor.....	63
4.5	Análise estatística do experimento	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	Análises físico-químicas das misturas de combustíveis.....	65
5.1.1	Curvas de destilação	65
5.1.2	Teor de AEAC.....	70
5.1.3	Massa específica.....	70
5.1.4	Cor e aspecto	71
5.2	Avaliação das emissões gasosas à carga constante e variação do teor de etanol na mistura.....	72
5.2.1	Análise geral das emissões de CO, HC e NO _x variando-se o fator lambda (λ).....	72
5.2.2	Análise das emissões correlacionando o fator λ em conjunto com os teores de etanol adicionados à gasolina	75
5.3	Avaliação do desempenho de consumo do motor	76
5.3.1	Desempenho de consumo para as misturas com gasolina A e AEAC	77
5.3.2	Desempenho de consumo para as misturas com gasolina A, AEAC e SPB	82
5.4	Avaliação das emissões gasosas variando carga e combustíveis	84
5.4.1	Emissões de CO para misturas com gasolina A e AEAC	84
5.4.2	Emissões de HC para misturas com gasolina A e AEAC	87
5.4.3	Emissões de NO _x para misturas com gasolina A e AEAC.....	89
5.4.4	Emissões de CO misturas contendo gasolina A, AEAC e SPB	91
5.4.5	Emissões de HC para misturas com gasolina A, AEAC e SPB	94

5.4.6	Emissões de NO _x para misturas com gasolina A, AEAC e SPB.....	95
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	98
6.1	Análises físico-químicas das misturas de combustíveis.....	98
6.2	Emissões gasosas à carga constante e variação do teor de etanol na mistura	98
6.3	Avaliação do desempenho de consumo do motor	99
6.4	Emissões gasosas variando carga e combustíveis	100
6.5	Recomendações	101
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	APÊNDICES	114
	APÊNDICE A	115
	APÊNDICE B.....	116
	ANEXOS	117
	ANEXO A	118
	ANEXO B	119
	ANEXO C	122

1 INTRODUÇÃO

Poucos aspectos da sociedade têm impactado tanto a qualidade do ar atmosférico quanto o uso de combustíveis fósseis (MANAHAN, 2005; BAIRD, 2002), principalmente devido ao rápido crescimento da frota de veículos automotores que utilizam derivados de petróleo como combustível, e cujos gases resultantes são classificados como os maiores causadores da poluição atmosférica (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002). Atualmente, a contribuição das emissões da frota veicular (fontes móveis) é mais expressiva do que aquela proveniente de atividades industriais (fontes fixas) (FENGER, 2009). Esse quadro é resultado das crescentes taxas de urbanização, das deficiências em políticas para o transporte coletivo e dos altos incentivos ao mercado de veículos automotores, que promovem constantes aumentos no consumo de combustíveis fósseis como a gasolina e o óleo diesel (BRASIL, 2011c; BOUBEL *et al.*, 1994).

Desde a metade do século XIX, os combustíveis fósseis são largamente utilizados, no entanto, após as crises de petróleo iniciadas na década de 70, ocorreram sucessivos choques de preço e reduções no abastecimento pelos principais produtores mundiais (GAZZONI, 2012a). Este fato, aliado aos prejuízos ambientais associados ao seu uso, fez com que muitos países intensificassem pesquisas por combustíveis alternativos, que assegurassem uma adequada correlação entre o desenvolvimento, preservação ambiental e a eficiência energética (ARGAWAL, 2007).

Neste cenário, o Brasil se destaca mundialmente, consolidando a participação de fontes alternativas de energia na matriz energética nacional, em especial do etanol (obtido da cana de açúcar) e do biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal). O incentivo para a produção e comercialização do etanol como combustível iniciou após as crises de petróleo da década de 70, com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), no qual a principal estratégia era minimizar a dependência da gasolina para veículos automotores (NIGRO, 2009; COSTA, PEREIRA e ARANDA, 2010). Contínuas políticas macroeconômicas possibilitaram a criação de projetos inovadores e o desenvolvimento de novas tecnologias. Motores foram modificados para receber Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) como combustível automotivo; a gasolina recebeu um percentual de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e o lançamento do motor flexível, capaz de operar com qualquer formulação de gasolina e AEHC, foi determinante para a continuidade do programa (BRASIL, 2011b; BRASIL, 2012a). Além disso, a abertura de mercado do setor de combustíveis fósseis e seus derivados, após quase meio século de monopólio estatal,

diversificou preços e estimulou a concorrência de mercado. Estes fatos permitiram diversas opções de combustível aos consumidores. Porém, estes acontecimentos incitaram práticas ilícitas, como a comercialização da gasolina com percentuais de etanol fora das especificações, ou combustíveis formulados com substâncias não autorizadas, como por exemplo, o Solvente para Borracha (SPB) (PONTES, 2002). Atualmente, a comercialização de combustíveis fora de especificação regulamentada é praticada em muitos estabelecimentos comerciais e as consequências desta prática são a evasão fiscal, competição desleal entre os estabelecimentos comerciais, potenciais avarias nos motores e danos ao meio ambiente (DAGOSTIN, 2003; TAKESHITA, 2006; FERREIRA, 1999 *apud* SANTOS e TEIXEIRA, 2003).

Para coibir esta prática, o governo fiscaliza a qualidade dos combustíveis comercializados através de análises físico-químicas incorporadas no Programa Nacional do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC). No entanto, apesar da atuação governamental, nota-se um grande número de estabelecimentos comerciais (aproximadamente 38.000) frente aos 23 laboratórios credenciados para realizar as análises (BRASIL, 2006; BRASIL, 2007). Além disso, alguns dos métodos utilizados no PMQC são eficientes, mas não totalmente eficazes para alguns casos de adulteração. Estudos científicos, que avaliaram eficácia destes métodos, concluíram que os limites de controle definidos em norma não caracterizam fraudes em algumas circunstâncias onde a gasolina é adulterada (DAGOSTIN, 2003; TAKESHITA, 2006). Estes contratempos sugerem a ampliação do PMQC, alterações nos métodos do programa e um maior número de estudos para avaliar as concentrações dos gases poluentes atmosféricos, gerados a partir de combustíveis adulterados (COCCO, YAMAMOTO e MEIEN, 2005; JURAS, 2005).

Neste contexto, este trabalho investiga diversas misturas de combustíveis dividindo-se em quatro tópicos: primeiro, a realização de análises físico-químicas destas misturas, contempladas nos métodos do PMQC; segundo, com auxílio de um motor de ignição por centelha, investigação das emissões de gases poluentes em função da adição de AEAC na gasolina A¹; terceiro, a avaliação do desempenho de consumo e investigação das concentrações de gases para as misturas de gasolina A com AEAC segundo método descrito na norma NBR 8178² (ABNT, 2012); finalmente, utilizando este mesmo método, avaliação do

¹ Gasolina tipo A – Gasolina isenta da adição de AEAC ou de qualquer aditivo, não vendida em postos de combustível (BR DISTRIBUIDORA, 2013b).

² Esclarece procedimentos para medição das emissões gasosas em motores de combustão interna.

desempenho de consumo e investigação das concentrações de gases poluentes, mas considerando misturas de gasolina A com 20% v/v de AEAC³ (comercial) e SPB.

³ Gasolina tipo C – Obtida da mistura da gasolina A com AEAC e normalmente comercializada em postos de combustível (BR DISTRIBUIDORA, 2013b).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como **objetivo geral** analisar as propriedades físico-químicas, o desempenho de consumo e as emissões gasosas provenientes da queima, em motor de bancada, tanto da mistura de gasolina A (sem aditivos) com AEAC em diferentes proporções, quanto da gasolina A mais 20% v/v de AEAC (comercial) adulterada (fora dos padrões estabelecidos pela ANP).

Especificamente, objetiva-se:

- Realizar e comparar as análises físico-químicas de destilação, teor de etanol, cor e aspecto e massa específica para todas as misturas estudadas, ou seja, cinco misturas de gasolina A com AEAC (E5, E10, E15, E20 e E25 – além de E0)⁴ e quatro misturas de gasolina A mais 20% v/v de AEAC com SPB (S10, S20, S30 e S40 – além de E20)⁵.

- Investigar as alterações nas concentrações dos gases monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x), devido à adição de AEAC na gasolina A (E5, E10, E15, E20 e E25 – além de E0), em função da variação da relação ar-combustível (A/C) à carga constante.

- Quantificar e comparar o desempenho do conjunto motor-gerador para as misturas de gasolina A com AEAC (E5, E10, E15, E20 e E25, – além de E0), e da gasolina A, AEAC mais o SPB (S10, S20, S30 e S40, – além de E20), em termos de consumo mássico (C_m) e o consumo específico (*bsfc*) conforme norma NBR 8178 (ABNT, 2012), que descreve procedimentos para medição da emissão de gases de exaustão em motores de combustão interna.

- Quantificar e comparar as emissões dos gases monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x) para as misturas de gasolina A com AEAC (E0, E5, E10, E15, E20 e E25, – além de E0) e da gasolina A, AEAC mais o SPB (S10, S20, S30 e S40 – além de E20) conforme a mesma NBR 8178 (ABNT, 2012) .

⁴ As siglas E0, E5, E10, E15, E20 e E25 referem-se à percentagem de AEAC adicionado à gasolina A (E0). Por exemplo, E25 é a mistura de E0 com 25% v/v de AEAC.

⁵ As siglas S10, S20, S30 e S40 referem-se à percentagem de Solvente para Borracha (SBP) adicionado à gasolina A, contendo 20% v/v de AEAC (E20). Por exemplo, S40 é a mistura de E20 com 40% v/v de SPB.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Poluição Atmosférica

Acredita-se que a poluição antropogênica (causada pela ação do homem) ocorra desde que o homem desenvolveu habilidade de manipular o fogo, porém sem afetar a atmosfera de forma significativa (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002). No entanto, muitos estudos reportam que a partir da Revolução Industrial, no século XVIII, houve um aumento significativo da poluição atmosférica, resultante de atividades industriais (fontes fixas) relacionadas ao uso de combustíveis fósseis (especialmente carvão) (SPICER *et al.*, 2002). A partir dos anos 1970 e 1980, com a expansão da urbanização, as fontes de poluição se multiplicaram e o crescimento da frota de veículos automotores agravou o problema, mesmo em áreas não industrializadas. Atualmente, estudos apontam que aproximadamente 200 milhões de toneladas de gases residuais são liberados para atmosfera por ano, sendo que pouco mais da metade é proveniente de motores de combustão interna de veículos automotores (fontes móveis) (THEODORE, 2008).

As fontes de poluição atmosférica são aquelas que promovem a deterioração das características físicas, químicas e biológicas do ar e que causam prejuízos à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e de outras espécies (BRAGA *et al.*, 2005).

Segundo a resolução do CONAMA nº 3 de 28/06/1990:

Poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e à flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (BRASIL, 1990).

Os poluentes atmosféricos de origem antropogênica são classificados em poluentes primários, quando emitidos diretamente a partir de uma fonte, e poluentes secundários, formados a partir de diversas reações dos poluentes primários com os constituintes naturais da atmosfera. Os principais poluentes primários são o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos (HC) e monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de enxofre (SO₂) (BOUBEL *et al.*, 1992). Já os poluentes secundários são formados a partir da tendência natural da atmosfera em oxidar componentes traços de poluentes primários. Por exemplo, o poluente secundário ácido sulfúrico (H₂SO₄) é gerado a partir da oxidação do poluente primário SO₂ e o NO₂ é formado quando o NO é oxidado. O ozônio (O₃) é um dos poluentes

secundários mais problemáticos encontrado na troposfera. É formado a partir da oxidação do oxigênio atmosférico (O_2) e abrange centenas de diferentes reações envolvendo um número indeterminado de substâncias químicas. Sua presença na baixa atmosfera contribui para a formação do fenômeno conhecido como *smog fotoquímico*. Apesar do número indeterminado de substâncias que agem na constituição deste fenômeno, os reagentes mais importantes para a sua formação são os HC e NO_x ($NO + NO_2$), provenientes da queima de combustíveis dos veículos automotores (MANAHAN, 2005).

Tanto os poluentes primários como os secundários são responsáveis pela maior parte dos problemas de insalubridade e prejuízos materiais atribuídos à poluição atmosférica. O CO é um gás tóxico e letal. Já o CO_2 , apesar de ser praticamente inócuo, por ser um gás de efeito estufa, possui importante papel na regulação térmica da atmosfera e o aumento de sua concentração pode estar relacionado ao recente aquecimento global. Dentre os poluentes secundários, o H_2SO_4 participa na formação de chuvas ácidas, que danifica materiais expostos às intempéries e o NO_2 é um dos principais reagentes de formação do O_3 , um potente oxidante que causa danos materiais nas plantas, nos animais e à saúde humana (BAIRD, 2002).

3.2 Emissões gasosas a partir de veículos automotores

Há uma extensa literatura que evidencia a emissão de grandes quantidades de CO, CO_2 , HC, NO_x e outros poluentes provenientes de veículos automotores. Para melhor compreender o impacto causado por estes motores, torna-se imprescindível entender os princípios básicos de operação de um motor de combustão interna. A figura 1 mostra as etapas que abrangem o ciclo de quatro tempos de um motor de combustão por centelha. A queima do combustível ocorre na presença do ar, cuja composição é comumente considerada como sendo 21% oxigênio (O_2) e 79 % de nitrogênio (N_2) (HEYWOOD, 1988). A primeira etapa (item “a” da figura 1) é conhecida como admissão, onde a mistura ar-combustível (A/C) (formado principalmente de HC) é “aspirada”, passando por entre a válvula de admissão, que está aberta, para dentro do cilindro de combustão devido ao movimento descendente do pistão. Na segunda etapa (item “b” da figura 1), a válvula de admissão é fechada e o movimento ascendente do pistão comprime a mistura A/C a uma determinada taxa de compressão. Na terceira etapa (item “c” da figura 1), ocorre a ignição da mistura, originada por uma descarga elétrica que deflagra uma centelha na vela de ignição e que rapidamente gera uma frente de chama, propagando-se a uma distância equidistante da centelha e alcançando temperatura e pressão próximas a $2500^\circ C$ e 40 atm, respectivamente. Com o início do movimento descendente do pistão, o volume dos gases de combustão aumenta e a

temperatura diminui em poucos mili segundos. Este rápido resfriamento “congela” óxidos nítricos na forma de NO, sem permitir a dissociação para N_2 e O_2 . Na última etapa (item “d” da figura 1), a válvula de exaustão é aberta, e o movimento ascendente do pistão executa a exaustão dos gases de combustão, consistindo principalmente de vapor de água, N_2 , CO_2 , O_2 , componentes traços de CO não oxidados, NO constituído a partir de N_2 e O_2 não reduzidos e HC queimados e não queimados (conhecidos como hidrocarbonetos medidos no escapamento) (HEYWOOD, 1988; MANAHAN, 2005).

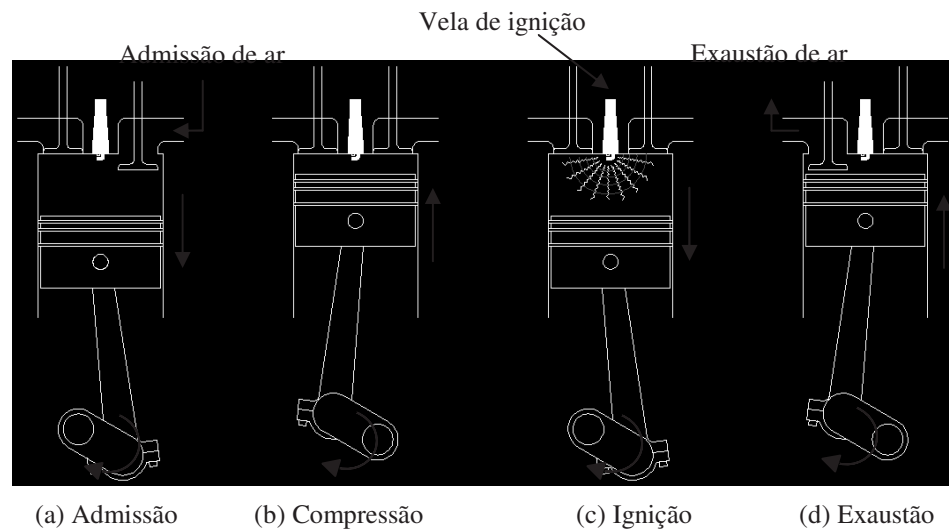
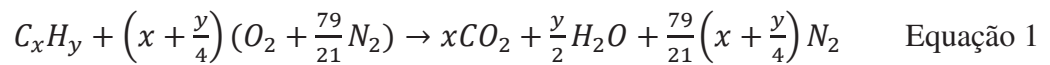


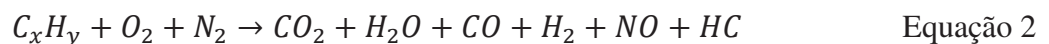
Figura 1 - As quatro etapas que compõem o ciclo de compressão por centelha
Fonte: Adaptado de Manahan (2005).

Segundo Taylor (1995), a concentração desses gases emitidos para a atmosfera possui dependência com o desempenho geral do motor, que decorre do nível de tecnologia empregado no projeto e na fabricação, das condições de manutenção, do tipo de combustíveis utilizados, entre outros. Apesar deste grande número de fatores, as emissões e o desempenho geral de diferentes motores podem ser avaliados através de parâmetros de operação, que são relações utilizadas para comparar seus efeitos, independente do modelo e do tamanho do motor. Dentre estes parâmetros, os que serão avaliados neste trabalho são: o consumo mássico (C_m) de combustível pelo tempo; o consumo específico de combustível no freio (*break specific fuel consumption - bsfc*), ou seja, a razão entre o consumo mássico pela potência medida no eixo (potência esta correspondendo a uma carga, ou freio); e finalmente, a relação A/C, definida pela razão entre a massa de ar, pela massa de combustível, e o fator lambda (λ), razão entre a relação A/C real e a relação A/C teórica (TAYLOR, 1995).

Dos parâmetros listados anteriormente, a relação A/C, medida pelo fator λ , é bastante útil para avaliar eficiência de combustão e também a emissão de poluentes (HEYWOOD, 1988). Quando o valor do fator λ é muito próximo da unidade, indica que a relação A/C real é muito próxima da teórica e diz-se que a combustão (ou a mistura) é estequiométrica, ou seja, teoricamente o oxigênio (O_2) reage com todo o carbono para formar dióxido de carbono (CO_2) e com todo o hidrogênio para formar água (H_2O), enquanto que o nitrogênio não reage quimicamente, conforme a equação 1, para um combustível hipotético (C_xH_y), derivado de petróleo e sem enxofre (BOSCH, 2005).



Segundo Heywood (1988), quando a combustão não é estequiométrica, significa que uma fração da energia química do combustível não é liberada dentro da câmara de combustão. Dessa forma, o autor coloca que valores de λ distantes da unidade correspondem ao surgimento de menores temperaturas, enquanto que valores de λ próximo da unidade, coincidem com as maiores temperaturas dentro da câmara de combustão. Posto isto, na combustão real, sob a presença de altas temperaturas, o N_2 contido no ar reage com o O_2 formando óxidos de nitrogênio (NO)⁶, e como as maiores temperaturas são observadas na combustão estequiométrica (quando o fator λ se aproxima da unidade), as maiores taxas de formação de NO ocorrem na combustão estequiométrica. Durante a ocorrência de excesso de combustível (e insuficiência de O_2) durante a combustão, o fator λ assume valores abaixo da unidade e a combustão é chamada rica, ou seja, haverá formação de CO além de CO_2 , H_2O , NO e HC parcialmente queimados, representados na equação química da combustão incompleta (não balanceada), mostrada na equação 2 (BOSCH, 2005).



Nestes casos, a eficiência de combustão diminui progressivamente à medida que as misturas se tornam mais ricas e, quanto maior a proporção de combustível, maior será a concentração de CO nas emissões (HEYWOOD, 1988, p. 82). Por outro lado, se há excesso de ar e insuficiência de combustível, o fator λ assume valores acima da unidade e a combustão é chamada pobre. Nesse caso, também haverá formação CO , CO_2 , H_2O , NO e HC não

⁶ Após sua emissão, o NO é gradualmente oxidado em NO_2 , em um período de minutos ou horas. Assim, o conjunto destes dois componentes é denominado NO_x (BAIRD, 2002).

queimados, porém a formação do CO se dará a uma menor taxa se comparado a combustão estequiométrica. De forma resumida, os valores de λ podem variar, conforme observado na Tabela 1 (HEYWOOD, 1988).

Tabela 1 - Variação do fator Lambda (λ) em função da mistura de combustível

Mistura	λ
Rica	<1
Pobre	>1
Estequiométrica	=1

Fonte: Heywood (1988)

A maioria dos motores ciclo Otto com carburadores é ajustada para operar em regime de combustão rica ($\lambda < 1$) e, assim, garantir uma operação estável e sem falhas. Esta característica exige maior cuidado no controle das emissões de CO, diferentemente do que ocorre nos motores de ignição por compressão (ciclo diesel), onde a combustão frequentemente ocorre com mistura pobre de combustível, produzindo baixas emissões de CO. A combustão rica também resulta em maiores emissões de HC, apesar do decréscimo na geração de NO_x. A operação com misturas pobres ($\lambda > 1$) pode apresentar vantagens em termos de emissões de CO, no entanto, há o risco de que a combustão seja deficiente por falta de combustível, prejudicando a correta operação e resultando no aumento das emissões de HC não queimados, apesar de também contribuir na redução de emissões de NO_x. Pela figura 2, é possível notar a variação qualitativa da emissão dos poluentes CO, HC e NO_x, considerando a variação do fator λ .

Um motor ciclo Otto frequentemente opera com misturas de A/C desde a região rica até a região pobre, passando pelo ponto estequiométrico, no qual ocorre a maior geração de NO_x. Nota-se na figura 2, que a formação deste gás prevalece somente durante a combustão estequiométrica, quando ocorre maior liberação de calor (HEYWOOD, 1988).

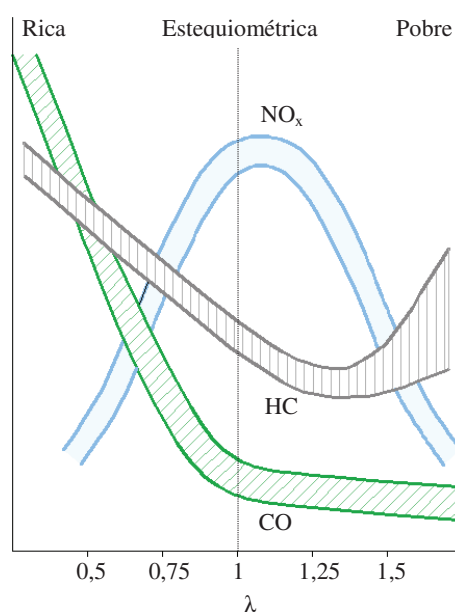


Figura 2 - Influência da relação ar-combustível na geração de gases poluentes
Fonte: Adaptado de Heywood (1988).

O grande desafio tecnológico é a redução nas emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais e os óxidos de nitrogênio (NO_x), pois os parâmetros que influenciam na geração desses poluentes atuam de forma divergente (CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003).

Segundo West *et al* (2008), ao contrário dos motores com injeção eletrônica que possuem sistemas eletromecânicos regulados para manter λ ligeiramente acima da unidade, pequenos motores anexados a geradores, como o utilizado no presente estudo, normalmente, são regulados para operar com misturas ligeiramente ricas ($\lambda < 1$), pois operam com carburadores, cuja injeção de combustível é mecânica. Devido a não existência de aparatos eletromecânicos, este tipo de equipamento não possui mecanismos capazes de compensar as misturas de A/C em função da concentração dos gases de exaustão. Porém, a adição de combustíveis oxigenados (como o etanol) à gasolina resulta em aumentos no fator λ , e causa redução no poder calorífico do combustível. Cataluña (2008b) constatou que a adição destes combustíveis oxigenados, como o AEAC à gasolina, ocasionou uma queima mais pobre ($\lambda > 1$), enquanto que Wu (2004) coloca que, quando se aumenta o teor de AEAC na gasolina, para manter a mesma velocidade e carga constantes, o sistema de injeção aumenta o volume de combustível na admissão.

Em síntese, o parâmetro que mais evidencia a variação nas concentrações dos gases emitidos a partir de motores de combustão interna é o fator λ . E dentre os principais poluentes (primários) emitidos, destacam-se o monóxido de carbono (CO), dióxido de

carbono (CO_2), hidrocarbonetos (HC), óxido de nitrogênio (NO), material particulado (MP) e dióxido de enxofre (SO_x). Ainda, ressalta-se que, a partir de poluentes como NO_x e HC, sob certas condições de temperatura e radiação solar, há a formação de oxidantes fotoquímicos, onde o principal (e mais abundante) representante em atmosferas urbanas é o ozônio (O_3) (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002).

3.2.1 Monóxido de carbono (CO)

A qualidade do ar está diretamente relacionada à emissão de CO. O fato deste gás não ser percebido por ser inodoro e incolor, o torna muito perigoso à saúde humana e a dos animais, isto porque, o CO possui uma grande afinidade com a hemoglobina sanguínea. Na interação entre o sistema respiratório e circulatório, a hemoglobina desempenha um importante papel, pois transporta o O_2 e o CO_2 residual das oxidações bioquímicas. No entanto, o CO forma um complexo cerca de 210 vezes mais estável com a hemoglobina do que com o O_2 , denominado carboxihemoglobina (COHb), levando o organismo à asfixia. (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002; BOUBEL *et al.*, 1994).

As maiores fontes de geração de CO na atmosfera são: a oxidação do metano a partir de elementos orgânicos; a combustão de biomassa e a combustão de combustíveis fósseis, estas duas últimas, grandemente influenciadas pela ação do homem (SEINFELD, 2006). Nos processos de combustão, a formação do CO é decorrente da queima incompleta do combustível devido ao limitado fornecimento de oxigênio (RUTZ e JANSSEN, 2008). Em veículos automotivos equipados com motor ciclo Otto, as emissões de CO podem ser relacionadas ao fator lambda (λ). O fato de estes veículos frequentemente operarem no regime de mistura rica devido ao aquecimento do motor e nas operações transientes faz com que as emissões de CO para a atmosfera sejam bastante consideráveis.

Heywood (1988) esclarece que as emissões de CO na exaustão de automóveis são determinadas pela razão A/C. Atualmente, o controle de emissões de CO em veículos automotores visa uniformizar ao máximo a mistura e manter λ ligeiramente acima da unidade. No entanto, a necessidade de enriquecer as misturas durante estágios de aquecimento do motor e em operações transientes, como em acelerações, causa aumento nas emissões de CO. Estudos realizados por Newhall (1968) demonstraram que as medidas de concentração de CO na exaustão de veículos foram bem menores que valores obtidos durante a queima, dentro da câmara de combustão. Este fato indica que as reações que governam os níveis de exaustão de CO são cineticamente governadas e demonstra que as concentrações de CO dependem do tempo de reação e das concentrações dos reagentes. Resultados destes mesmos estudos

demonstraram que maiores concentrações de CO foram observadas em combustão de misturas ricas ($\lambda > 1$) (NEWHALL, 1968 *apud* HEYWOOD, 1988).

3.2.2 Dióxido de carbono (CO₂)

Embora apenas 0,037% (370 ppm) do ar atmosférico seja atualmente constituído de dióxido de carbono (CO₂), este é um dos gases não poluentes que causam maior preocupação (SEINFELD, 2006). O seu ciclo natural é caracterizado por trocas entre a litosfera e a hidrosfera com a atmosfera por diferentes mecanismos. Este equilíbrio cíclico manteve suas concentrações entre 200-250 ppm por milhares de anos, porém, após a revolução industrial, o CO₂ se tornou o principal produto residual da sociedade industrializada (FANTECHI e GHAZI, 1989 *apud* BOUBEL *et al.*, 1992). Medições da concentração deste gás são realizadas em áreas distantes de atividades industriais, como na Antártica e em Mauna Loa, no Havaí, onde entre os anos de 1958 e 2008, houve um aumento médio local de 312,4 ppm para 382,7 ppm (KEELING *et al.*, 2009).

O CO₂, em conjunto com outros Gases de Efeito Estufa (GEE) e outros componentes da atmosfera, possui importante papel na regulação térmica da atmosfera. No entanto, o aumento da concentração do CO₂, devido principalmente à queima de combustíveis fósseis e desflorestamentos, pode estar relacionado ao aquecimento global observado nas últimas décadas (MANAHAN, 2005; MIDOT e MEGIE, 1988 *apud* DEGOBERT, 1995). Segundo afirma Baird (2002), o desflorestamento contribui com cerca de um quarto das emissões anuais de CO₂, os outros três quartos originam-se principalmente da combustão de combustíveis fósseis.

3.2.3 Hidrocarbonetos (HC)

Os hidrocarbonetos (HC) são constituídos da combinação de átomos de carbono e de hidrogênio e são os principais compostos dos combustíveis fósseis. Em motores de combustão interna, grande parte dos hidrocarbonetos emitidos na exaustão dos veículos é resultado da queima parcial e da não queima dos combustíveis fósseis que foram admitidos na câmara de combustão (HEYWOOD, 1988). Em um motor de ignição por centelha, as concentrações de hidrocarbonetos parcialmente queimados e hidrocarbonetos não queimados, estão associados a parâmetros como a capacidade de mistura entre os reagentes, à quantidade de reagentes favoráveis à oxidação e ao tempo de residência da câmara (CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003).

O diagrama da figura 3 esboça qualitativamente o principal mecanismo de formação de hidrocarbonetos não queimados durante os ciclos de um motor de combustão por centelha.

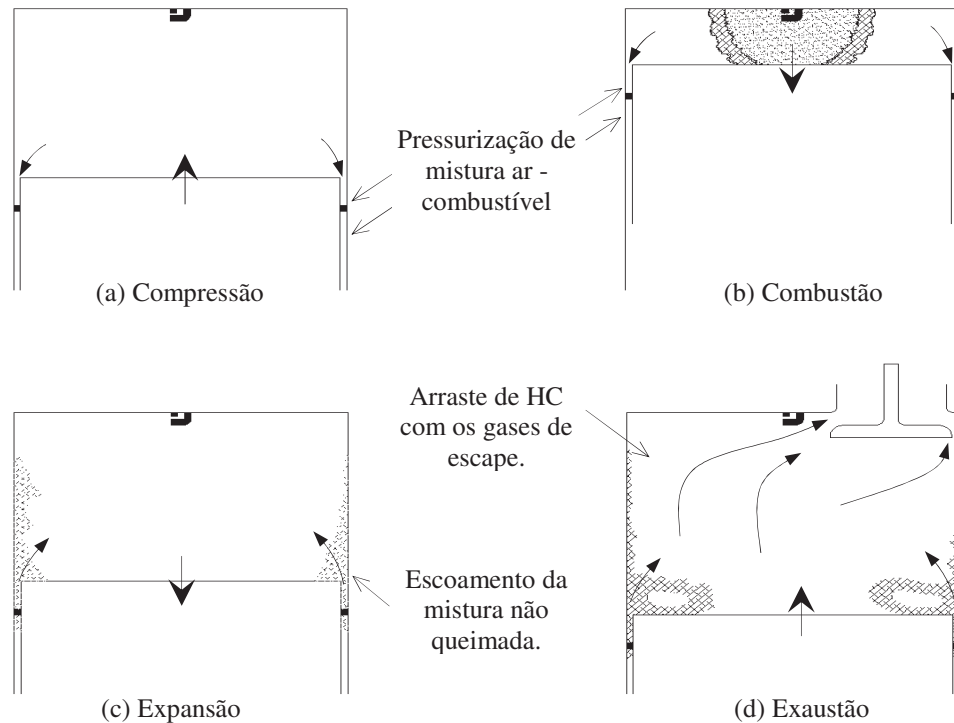


Figura 3 - Principais fontes de emissão de HC no motor ciclo Otto

Fonte: Adaptado de Heywood (1988).

Durante a compressão da mistura ar mais combustível (item “a” da figura 3), uma pequena parcela da mistura é pressurizada para dentro do estreito espaço ($\leq 0,1\text{mm}$) entre o pistão e a parede do cilindro, permanecendo neste local enquanto ocorre a combustão (item “b” da figura 3). Como a frente de chama não alcança este espaço, os compostos que ali se encontram não são queimados. No movimento descendente do pistão, durante ciclo de expansão dos gases quentes (item “c” da figura 3), a mistura contendo os hidrocarbonetos não queimados escoam para fora do estreito espaço e em seguida, durante o movimento ascendente do pistão, no ciclo de exaustão (item “d” da figura 3), os hidrocarbonetos não queimados se misturam com os outros gases de combustão (HEYWOOD, 1988).

Outra fonte de hidrocarbonetos não queimados é atribuída a um fino filme de óleo motor depositado nas paredes do cilindro, no êmbolo e nos anéis da cabeça do cilindro. Devido à afinidade polar dos compostos, esta camada de óleo lubrificante adsorve os hidrocarbonetos do combustível antes da combustão (item “a” da figura 3) e os desorve nos processos de expansão e exaustão (itens “c” e “d” da figura 3) (WU, 2004).

Estas parcelas de hidrocarbonetos não queimados são exauridas juntamente com os hidrocarbonetos parcialmente queimados no escapamento dos gases de combustão e segundo

Degobert (1995), são denominados hidrocarbonetos totais não queimados - THC: *Total hydrocarbons* – sem precisar sua natureza em particular.

A literatura indica que as emissões de HC parcialmente queimados são os maiores responsáveis pelo aumento nas concentrações de HC totais nos gases de escapamento e que o aumento destas concentrações se deve principalmente à combustão incompleta dos hidrocarbonetos, frequentemente resultado de uma mistura rica de combustível (HEYWOOD, 1988; TAYLOR, 1995). Bahr (1972 *apud* CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003) mostrou que a emissão de HC e de CO segue o mesmo comportamento em relação à eficiência da combustão, e que para reduzir as emissões de ambos os poluentes, os mesmos procedimentos podem ser tomados para que a combustão completa ocorra.

Segundo Guibet (1999), a formação dos hidrocarbonetos parcialmente queimados é evidenciada a partir de compostos orgânicos encontrados na exaustão dos veículos e que não estão presentes no combustível, indicando que reações adicionais, como dissociações e combinações, ocorrem durante a queima do combustível (GUIBET, 1999 *apud* SILVA, 2008). Quando mensurados na exaustão, o agrupamento dos hidrocarbonetos não queimados mais os parcialmente queimados são denominados HC totais medidos no escapamento.

Além das emissões de HC totais medidos no escapamento, ressalta-se que alguns HC gasosos presentes na atmosfera, são resultado da simples evaporação de combustíveis, solventes líquidos e outros compostos orgânicos, em condições normais de temperatura e pressão (BAIRD, 2002), e que o desprendimento destes compostos para a atmosfera depende das características físico-químicas destas substâncias (GIBBS *et al.*, 2009). Segundo Manahan (2005), um automóvel possui diversas fontes potenciais de emissões evaporativas de HC, entre elas respiros, tampas e conexões de reservatórios, carburador, tanques, cárter, etc. Coletivamente, este conjunto de hidrocarbonetos que se vaporizam facilmente mais os “hidrocarbonetos não queimados emitidos na exaustão de motores fazem parte da classe dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV) (GUIBET, 1999 *apud* ALBUQUERQUE, 2007). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA) define os COV como:

Compostos de carbono, excluindo CO, CO₂, ácidos carbônicos, carbonetos metálicos ou carbonatos, e carbonato de amônio, na qual participam em reações atmosféricas fotoquímicas, exceto os designados pela EPA como tendo reatividade fotoquímica insignificante e com composição tal, capaz de volatizar nas condições normais de temperatura e pressão (U.S.EPA, 2010).

Devido ao uso generalizado de veículos automotores, os HC parcialmente queimados e os COV, são predominantes entre os poluentes atmosféricos orgânicos presentes na atmosfera

de centros urbanos. As principais classes desses compostos compreendem os alcanos, alcenos, alcinos e compostos aromáticos. Os alcanos estão entre os hidrocarbonetos mais estáveis, já os alcenos são muito reativos, especialmente na presença de NO_x e luz solar, contribuindo significativamente na formação da *smog fotoquímico*. A ocorrência de alcinos na atmosfera é a menos frequente, diferentemente dos compostos aromáticos, que também contribuem para formação do *smog*. Os hidrocarbonetos aromáticos ainda podem ser divididos em duas grandes classes, aqueles que possuem apenas um anel benzênico (monoaromáticos) e os com múltiplos anéis, conhecidos também como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) (MANAHAN, 2005).

Estudos dos impactos causados por estes compostos à química atmosférica somente iniciaram há cerca de cinco décadas, porém, algumas das principais fontes assim como os perigos que os mesmos representam, atualmente já embasam regulamentações governamentais em alguns países (DERWENT, 1995 e MURLIS, 1995 *apud* ALBUQUERQUE, 2007). Apesar disso, ainda são poucos os inventários de emissões desses poluentes resultantes de atividades veiculares (DERWENT, 1995 *apud* ALBUQUERQUE, 2007). Entre estes, o relatório sobre a qualidade do ar publicado anualmente pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) aponta que em 2012, 70,8% das emissões relativas de HC totais por tipo de fonte na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) foram provenientes de motores de combustão ciclo Otto (veículos leves e motos) (SÃO PAULO, 2012).

Os HC presentes em combustíveis fósseis, principalmente na gasolina, são constituídos de substâncias altamente tóxicas. Entre estas, se destacam os aromáticos como benzeno e seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), abreviados como BTEX. A existência de compostos aromáticos como poluentes do ar é preocupante, já que muitos podem ser carcinogênicos para os humanos. Testes realizados em animais identificaram o benzo[a]pireno (BaP) como o HPA mais comum e provável causador de câncer humano (BAIRD, 2002).

3.2.4 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) estão entre as mais importantes moléculas presentes na química da atmosfera. Dados obtidos por meio do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) indicam que as suas principais fontes de emissões globais na troposfera são a queima de combustíveis fósseis e de biomassa (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Os elementos que formam estes óxidos são os gases nitrogênio e oxigênio molecular contidos no ar atmosférico durante reações de combustão a altas temperaturas. Pelo fato dessa reação ser bastante endotérmica, sua constante de equilíbrio é muito pequena à temperatura ambiente, mas aumenta rapidamente à medida que a temperatura sobe, quando grandes quantidades de monóxido de nitrogênio (NO) são formadas. Como a energia de ativação da reação reversa também é muito alta, também seriam necessárias altas temperaturas para reverter as altas concentrações de NO em nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) moleculares (BAIRD, 2002). Contudo, o rápido resfriamento dos gases de combustão, causado pelo repentino aumento no volume dentro da câmara de combustão, não permite a redução de NO para N₂ e O₂ e assim, grandes quantidades deste gás são lançadas na atmosfera (MANAHAN, 2005). O NO emitido na atmosfera é gradualmente oxidado para formar dióxido de nitrogênio (NO₂), em um período de minutos ou horas, dependendo da concentração dos gases poluentes. Por conta deste fato, coletivamente, NO e NO₂ presentes no ar são designados por NO_x (BAIRD, 2002).

Em motores de combustão interna, a emissão de NO_x depende estritamente da temperatura dentro da câmara de combustão. Uma característica do motor de ignição por centelha é que, quanto mais próximo da combustão estequiométrica, maior será a formação de NO_x, já que é neste regime de combustão que ocorre a maior geração de calor. O oposto acontece quando o motor opera com misturas pobres, na qual há falta de combustível, e nas misturas ricas, com insuficiência de oxigênio. Outro fator é o tempo de ignição da centelha. Adiantando-se a ignição, a combustão inicia muito antes da mistura estar pressurizada. Devido ao movimento ascendente do pistão dentro do cilindro, a combustão adiantada gera um pico de pressão antes da compressão total e, conseqüentemente, ocorre aumento de temperatura acima do esperado, ocasionando maior formação de NO_x. Este fato pode ser identificado pelo fenômeno conhecido como “batida de pino” ou “detonação”, uma vez que pressões altas são produzidas enquanto o pistão está no movimento ascendente. Além da alta produção de NO_x, este fenômeno pode causar danos irreversíveis ao motor. Por outro lado, caso o tempo de ignição seja retardado (efeito antidetonante), a formação de NO_x diminui expressivamente (HEYWOOD, 1988).

As evidências do predomínio das fontes de emissões antropogênicas na formação deste poluente foi constatada a partir de medições de concentrações de NO_x, inicialmente obtidas em áreas rurais (0,2 – 10 ppb) e comparadas com as observadas em locais de grande concentração populacional (10 – 10.000 ppb). Por ser precursor dos oxidantes fotoquímicos,

como o ozônio (O₃) a baixas altitudes (ozônio troposférico), os NO_x são considerados um dos principais responsáveis pela formação do *smog fotoquímico* (SEINFELD e PANDIS, 2006).

3.2.5 Ozônio (O₃)

Segundo Seinfeld (1989) *apud* Albuquerque (2007), a atmosfera é um grande reator no qual uma infinidade de gases poluentes tais como os hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e de enxofre reagem, sob a influência da luz solar, para criar uma série de outros compostos, principalmente o ozônio troposférico, principal componente o *smog fotoquímico*. Para a formação deste fenômeno, devem existir na atmosfera, substanciais concentrações de NO_x, hidrocarbonetos e outros COV em condições climáticas específicas, como temperaturas moderadamente elevadas, intensa radiação solar e pouco movimento relativo da massa de ar. Assim, centenas de reações diferentes, envolvendo reações com um número indeterminado de substâncias químicas ocorrem simultaneamente, resultando em uma neblina com altas concentrações de ozônio, denominado *smog fotoquímico* (BAIRD, 2002).

A presença de ozônio em baixas altitudes (troposférico) tem sido considerada a maior problemática da poluição do ar em muitas áreas do mundo e, por isso, seus níveis de concentração na atmosfera são constantemente revisados. Nos anos 90, a Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (U.S.EPA), retificou os níveis permitidos de ozônio de 120 ppb medidos em uma hora, para 80 ppb, medidos em 8 horas (MANAHAN, 2005). No Brasil, os níveis de ozônio na baixa atmosfera são regulamentados pela Resolução n.03/90 do CONAMA, que limita tanto os padrões primários com secundários em no máximo 160 µg/m³ no período de uma hora, sendo que este valor não pode exceder mais que uma vez ao ano (BRASIL, 1990).

Segundo afirma Baird (2002), muitas estratégias têm sido usadas para melhorar a qualidade do ar em locais propensos à ocorrência do *smog fotoquímico*. Por razões técnicas, a estratégias mais comum tem sido reduzir as emissões de hidrocarbonetos, outras intentam a diminuição nas emissões de óxidos de nitrogênio, conhecido como o “efeito de inibição do NO_x”. Contudo, Albuquerque (2007) menciona que a formação do ozônio troposférico tem se mostrado bastante complexa de ser combatida e que tais estratégias não levam, necessariamente, a uma redução de ozônio na baixa atmosfera (WOLFF e KORSOG, 1992; WOLFF, 1993 e SEINFELD e PANDIS, 1998 *apud* ALBUQUERQUE, 2007).

3.2.6 Material particulado

Sob a denominação de material particulado (MP), encontra-se uma classe de poluentes constituída de poeiras, neblina, aerossóis, fumaça, fuligem e todo o tipo de material sólido e líquido, capazes de se manter em suspensão no ar. As fontes emissoras podem ser tanto naturais como antropogênicas, sendo que esta última cobre um amplo espectro de atividades. Uma vez emitidos, suas propriedades e efeitos podem se alterar tornando-se mais prejudiciais. A característica mais importante dos MP é o seu tamanho, que depende do mecanismo de formação (THEODORE, 2008).

As principais fontes emissoras desses poluentes, de origem antropogênica, são os motores de combustão por compressão (ciclo diesel), que produzem grandes quantidades de fuligem. No entanto, as emissões em motores de ignição por centelha não são significativas e, portanto, para estes motores, não são objeto de controle específico nos projetos de engenharia (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002).

3.2.7 Dióxido de enxofre (SO₂)

Em geral, o dióxido de enxofre (SO₂) é emitido para atmosfera a partir de diversas atividades antropogênicas. Dentre as mais comuns, está a queima de carvão e de combustíveis fósseis, principalmente do óleo diesel. Alguns dos possíveis impactos do SO₂ na atmosfera são reações fotoquímicas na presença de NO_x e de hidrocarbonetos (particularmente alcenos), processos químicos com gotículas de água e reações com partículas sólidas. A presença de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e luz solar aumenta a taxa de oxidação do SO₂ presente na atmosfera que, em contato com a umidade, forma o ácido sulfúrico (H₂SO₄), extremamente corrosivo e precursor da chuva ácida (MANAHAN, 2005). No uso de combustíveis fósseis em veículos automotores, o enxofre está presente no óleo diesel, auxiliando a lubrificação do motor, mas em gasolinas, a concentração de enxofre é insignificante, não sendo objeto deste estudo (ALVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002).

3.3 Padrões de Qualidade do Ar

Os padrões de qualidade do ar (PQAr) indicam principalmente os valores de concentração para os poluentes encontrados na atmosfera, outorgados através da Resolução n° 3 de 1990 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 1990). Outrossim, os PQAr definem especificações, métodos de medição, de análise, metodologias de controle de qualidade. Estes documentos instituídos criam uma base para a prevenção da

degradação da qualidade do ar, cujos valores são fundamentados em estudos toxicológicos e estatísticos do impacto da poluição na atmosfera (PARANÁ, 2011). Dentro desse escopo, os PQA_r estabelecem dois níveis de concentrações de poluentes: os primários, que podem afetar diretamente a saúde da população; e os secundários, que são concentrações que promovem o mínimo efeito adverso à saúde da população assim como à fauna, flora, materiais e ao meio ambiente, sendo importantes para informar a população acerca da qualidade do ar (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2001).

O objetivo básico dos padrões de qualidade do ar é evitar os efeitos adversos causados pela poluição atmosférica, de tal maneira que os parâmetros que regem esta finalidade são definidos em termos de concentração num período de tempo para certos poluentes, conforme descritos na Tabela 2 (PIRES, 2005).

Tabela 2 - Padrões nacionais de qualidade do ar

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$]	Padrão Secundário [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$]	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas ⁽¹⁾	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA ⁽²⁾	80	60	
Partículas inaláveis	24 horas ⁽¹⁾	150	150	Separação inercial/filtração
	MAA ⁽³⁾	50	50	
Fumaça	24 horas ⁽¹⁾	150	100	Refletância
	MAA ⁽³⁾	60	40	
Dióxido de enxofre	24 horas ⁽¹⁾	365	100	Parrarosnilina
	MAA ⁽³⁾	80	40	
Dióxido de nitrogênio	1 hora ⁽¹⁾	320	190	Quimiluminescência
	MAA ⁽³⁾	100	100	
Monóxido de carbono	1 hora ⁽¹⁾	40.000	40.000	Infravermelho não dispersivo
	8 horas ⁽¹⁾	35 ppm	35 ppm	
Ozônio	8 horas ⁽¹⁾	10.000	10.000	Quimiluminescência
	1 hora ⁽¹⁾	9 ppm	9 ppm	
		160	160	

⁽¹⁾ Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

⁽²⁾ Média geométrica anual.

⁽³⁾ Média aritmética anual.

Fonte: Resolução nº 03/90 do CONAMA (1990).

No Brasil, tanto os níveis primários como os níveis secundários, estabelecidos para as fontes de emissões móveis de motores ciclo Otto (CO, HC e NO_x) e também para poluentes de outras origens, são definidos através da Resolução nº 03 de 1990, sendo que, desde os anos 80, os órgãos governamentais brasileiros desenvolvem programas para o controle de poluentes provenientes de veículos automotores. Em 2009, o CONAMA implantou a Resolução nº 418, que dispõe sobre critérios, para que cada estado e o Distrito Federal

elaborem o PCPV (Plano de Controle de Poluição Veicular). O PCPV foi criado para que os estados e municípios com grandes aglomerações urbanas façam o controle das emissões de poluentes provenientes de todos os veículos automotores circulantes. Para isto, um dos principais objetivos deste plano é tornar as inspeções veiculares obrigatórias para todos os veículos automotores, cujos ensaios dessas inspeções incluem análises das emissões gasosas através de analisadores de gases automáticos, o mesmo equipamento utilizado neste trabalho. (SÃO PAULO, 2011; PARANÁ, 2011).

3.4 A matriz energética e os combustíveis

3.4.1 A matriz energética

Durante muitos séculos, o homem procurou se estabelecer próximo a recursos naturais, sobretudo dos energéticos. Mas após a descoberta dos combustíveis fósseis, este fato deixou de ser uma preocupação e grandes centros consumidores se distanciaram das grandes reservas de potencial energético (BRASIL, 2005). Borsato, Galão e Moreira (2009) citam que a facilidade para extração e transporte e a diversidade de uso fizeram com que o petróleo e seus derivados prevalecessem sobre outras fontes de energia. Além disso, formas inovadoras do seu uso, como por exemplo, em motores de combustão interna (ciclos Otto ou Diesel) alavancaram o consumo (GOLDENBERG, 2009). Entretanto, os combustíveis fósseis, não necessariamente, poderão atender às necessidades de energia para o futuro. Segundo coloca Gazzoni (2012a), percalços pontuais, incertezas sobre seu esgotamento e um forte componente ambiental estimulam crescentes movimentos para reduzir sua utilização como fonte de energia carburante.

Nos anos 1970, o petróleo e seus derivados impulsionavam a economia global, quando a OAPEC (Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo) praticou embargos de fornecimento aos principais países consumidores (IEA, 2012). Estes fatos, conhecidos como primeiro e segundo choques do petróleo, elevaram o seu preço, de seus derivados e arrastou consigo as cotações de outras fontes de energia. Além disso, estudos relacionando as reservas provadas em relação ao consumo mundial, apontam para a escassez do produto em aproximadamente meio século (BRASIL, 2011f). Outro componente desfavorável às fontes de energias fósseis surgiu quando diversos grupos científicos correlacionaram alterações nas concentrações de diferentes gases na atmosfera, com os gases gerados pelo uso dessas fontes. Atualmente, conforme relatos do IPCC, as fontes fósseis carburantes, em especial a utilizada

no setor de transporte, constituem-se na principal causa do aquecimento global (GAZZONI, 2012a).

Assim, devido às incertezas de mercado e ao futuro quadro de escassez, aliado aos prejuízos ambientais, muitos países intensificaram pesquisas por combustíveis alternativos em substituição aos combustíveis fósseis, de modo a assegurar uma adequada correlação entre o desenvolvimento, preservação ambiental e a eficiência energética (ARGAWAL, 2007). Ainda assim, em um contexto global, os combustíveis fósseis representam 97% dos combustíveis consumidos pelos veículos automotores e a viabilização de qualquer combustível alternativo depende do aproveitamento da infra-estrutura industrial já estabelecida para o transporte, estocagem e distribuição dos produtos derivados do petróleo (NIGRO, 2012). Neste cenário, o Brasil se destaca mundialmente no uso de fontes alternativas, consolidando o uso da “biomassa moderna” na participação da energia na matriz energética nacional, na qual se destacam o etanol (obtido da cana de açúcar) e o biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal), como observado na figura 4, que mostra a configuração da produção de energia primária⁷ nacional.

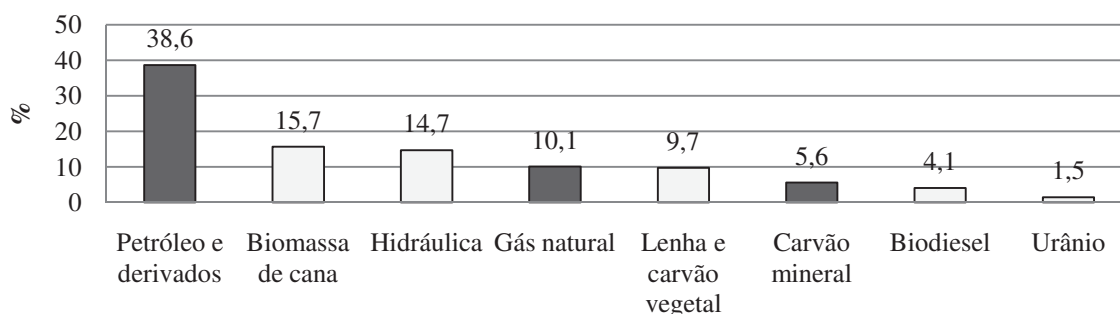


Figura 4 - Fontes de energia primária no Brasil

Fonte: Brasil (2011d)

Observa-se que, apesar dos recursos energéticos não renováveis representarem mais da metade daqueles empregados no país (38,6% para petróleo e derivados; 10,1% para gás natural e 5,6% para carvão mineral), a utilização da biomassa da cana participa consideravelmente na produção de energia primária nacional, superando, atualmente, os recursos energéticos provenientes de fontes hídricas e consolidando a cana-de-açúcar como segunda principal fonte primária para produção de energia no país (BRASIL, 2011d).

⁷ Produtos energéticos providos pela natureza na sua forma direta, como petróleo, gás natural, carvão mineral, resíduos vegetais e animais, energia solar, eólica etc. Fonte: Brasil (2011d).

Para o período de 2011 a 2020, o Plano Decenal de Expansão de Energia - PDE, ano base 2010, ressalta a previsão de aumento do consumo de biocombustíveis líquidos (etanol e biodiesel). Estima-se que a oferta de etanol terá uma maior participação da matriz energética nacional, saltando de 5,2% para 8,7%, enquanto que o biodiesel, de 0,9% para 1,2% cuja soma da participação destes se elevará de 6,1% em 2010 para 9,9% em 2020 e com acentuada redução na participação dos derivados de petróleo, principalmente do óleo diesel, em consenso com a sustentabilidade almejada pelo país (BRASIL, 2011e).

3.4.2 Biomassa

Em meados do século XIX, o uso da “biomassa tradicional” representava 85% do consumo mundial de energia. Antes dessa época, estima-se que o seu uso era praticamente a única fonte de energia térmica empregada pelo homem. No entanto, após diversos aperfeiçoamentos na aplicação do carvão mineral, e com a descoberta do petróleo, a importância da biomassa foi substancialmente reduzida e seu uso limitou-se principalmente a países onde a biomassa existia em abundância ou onde outros combustíveis não estavam disponíveis. Todavia, nas últimas décadas, devido ao uso de novas tecnologias e manejos sustentáveis, o uso da “biomassa moderna” está em crescente retomada como fonte de energia alternativa. Entre as novas tecnologias de conversão energética, estão incluídas a gaseificação, métodos de produção de calor e eletricidade, recuperação de energia de resíduos sólidos urbanos e gás de aterros sanitários além dos biocombustíveis para o setor de transporte (etanol e biodiesel) (GOLDENBERG, 2009).

De acordo com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES, 2008), a biomassa pode ser assim definida:

[...] recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Portanto, seriam exemplos de fontes de bioenergia a lenha e os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis líquidos, como o bioetanol e o biodiesel, e a bioeletricidade, gerada pela queima de combustíveis como o bagaço e a lenha.

3.4.3 Biocombustíveis

De acordo com Gazzoni (2012b), sobre o conceito de biomassa, três grandes vertentes dominarão o mercado da energia alternativa: os derivados de madeira e outras formas de biomassa; os derivados de triglicerídios, como óleos vegetais e o biodiesel e, finalmente, os derivados de produtos intensivos em carboidratos, como o etanol. Estes dois últimos, empregados principalmente como biocombustíveis em veículos automotores.

3.4.3.1 Biodiesel

Devido à sua grande extensão territorial e condições climáticas favoráveis, o Brasil vem se tornando um dos principais países produtores de matéria prima para produção do biodiesel. Em razão desta característica, o governo federal criou em 2004, o Programa Nacional de Biodiesel (PNPB), cuja proposta inicial é implementar a produção do biocombustível, para promover a inclusão social e o desenvolvimento regional em áreas remotas. No entanto, metas ambiciosas, em detrimento à proposta inicial, e a indefinição quanto à melhor matéria-prima para atender tais metas, ainda são os principais obstáculos para este programa (RODRIGUES, 2006; COSTA, PEREIRA e ARANDA, 2010; BRASIL, 2013).

O biodiesel é obtido a partir de uma reação química envolvendo óleos vegetais e gorduras animais. Quimicamente, os óleos vegetais e gorduras animais são ésteres de ácidos graxos (AG), cujos principais são os trigliceróis (TAG) (ligações de ésteres com glicerol). A viscosidade cinemática destes componentes é cerca de uma ordem de grandeza superior ao do óleo diesel (principal combustível derivado do petróleo, utilizado no motor ciclo diesel). Quando carburados, as altas viscosidades desses componentes causam má atomização e formação de borras, que resultam em problemas operacionais no motor. Para resolver este problema, é realizada uma reação química no combustível, denominada transesterificação, que “quebra” as ligações éster-glicerídicas. Após a reação, o glicerol separado é removido e os ésteres restantes denominam-se biodiesel, nomeado assim, devido às suas características físico-químicas, semelhantes ao petrodiesel (KNOTHE, 2011).

3.4.3.2 Etanol

A fim de evitar as políticas de preços realizadas pelos países exportadores de petróleo, em 1975 o governo federal estabeleceu o Programa Nacional do Álcool – Proálcool. Nos primeiros anos, o programa incentivou a produção de Álcool Etílico Anidro Combustível

(AEAC) para ser misturado à gasolina dentro de certos limites regulamentados em lei e a partir de 1977 passou, também, a promover o uso puro de Álcool Etilíco Hidratado Combustível (AEHC), contendo de 5 a 6% v/v de água (NIGRO, 2012).

Após várias fases do programa, políticas macroeconômicas estabilizaram a demanda interna e também estimularam a evolução tecnológica nas indústrias automobilísticas (BRASIL, 2012a). O exemplo mais evidente foi o lançamento dos veículos equipados com motor flexível em março de 2003, com o diferencial de operar com qualquer mistura de etanol hidratado (AEHC) e gasolina. Segundo o PDE (BRASIL, 2011d), estimativas indicam que a representatividade dos veículos com motor flexível na frota nacional aumente de 37% em 2009 para 78% em 2019.

Sob o ponto de vista ambiental, por ser um combustível oxigenado, o etanol é capaz de reduzir significativamente as emissões de gases poluentes resultantes da queima em motores, se comparado com os combustíveis fósseis. Entre as vantagens, citam-se reduções simultâneas nas emissões de CO e HC, uma vez que o decréscimo na concentração destes gases é proporcional ao aumento da concentração de oxigênio presente durante a combustão (SILVA, 2008). Além disso, as emissões diretas de CO₂ (provenientes da combustão em motores) são consideradas neutras, já que durante a fotossíntese e crescimento da planta, equivalentes quantidades de carbono são fixadas na matéria orgânica. Impactos do etanol sobre as emissões de NO_x dependem das temperaturas alcançadas dentro da câmara de combustão. O aumento gradual de etanol à gasolina proporciona menores temperaturas no coletor de admissão e aumento do rendimento volumétrico do êmbolo, que confere aumento na densidade da mistura A/C e favorece o aumento da potência do motor (SILVA, 2008). Dessa forma, verifica-se maiores pressões e temperaturas dentro da câmara de combustão, e que favorecem a formação de maiores concentrações de NO_x (CAN, CELIKTEN e USTA, 2005 e STONE, 1999 *apud* KOÇ *et al.*, 2009). Porém, a literatura indica que, em maiores cargas, a adição gradual de etanol tem maior influência na mistura de combustível, tornando-a mais oxigenada e reduzindo a temperatura dentro da câmara de combustão. Dependendo da combustão que ocorre dentro do motor (rica, estequiométrica ou pobre) maiores ou menores temperaturas podem ser alcançadas, influenciando na geração de maiores ou menores concentrações de NO_x (HISIEH *et al.*, 2002, WEST *et al.*, 2008, HEYWOOD, 1988).

A literatura também indica que a adição gradual de etanol à gasolina aumenta as emissões de COV. Além disso, poluentes atmosféricos como aldeídos (principalmente nas formas de formaldeído e acetaldeído) e peróxidoacetil nitrato (PAN) são formados na atmosfera como subprodutos de combustão incompleta do etanol (RUTZ e JANSSEN, 2008),

embora Rideout Kirshenblatt e Prakash (1994) e Rice *et al.* (1991) coloquem que os danos causados ao meio ambiente devido a emissão dos aldeídos são muito menores do que os danos proporcionados pelos hidrocarbonetos resultantes da combustão da gasolina.

As particularidades relacionadas às emissões de COV e de outros gases consideram características físico-químicas, como a volatilidade, diretamente relacionada à pressão de vapor e à entalpia de vaporização do etanol (CATALUÑA, SILVA e MENEZES, 2008). Estudos realizados pelos mesmos autores mostram que, apesar da pressão do vapor do AEAC ser menor que a da gasolina, misturas dos dois componentes resultam em azeótropos de mínima temperatura, com maiores pressões de vapor e baixas entalpias de vaporização do que os dois componentes isoladamente. Silva (2008) coloca que combustíveis com elevada pressão de vapor e consequente baixa entalpia de vaporização apresentam altas taxas de emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) à pressão atmosférica. Por outro lado, maiores pressões de vapor reduzem a temperatura de evaporação do combustível no coletor de admissão, isto aumenta o rendimento volumétrico de êmbolo, pois a densidade da mistura aumenta. Com efeito, melhora o processo de combustão e corrobora com a redução nas emissões de gases poluentes (SILVA, 2008, p.10).

3.4.4 Combustíveis fósseis

O petróleo bruto é uma mistura constituída por centenas de diferentes substâncias químicas, sendo a maior parte de hidrocarbonetos (83 a 87% de carbono e 11 a 15% de hidrogênio) e cuja composição é resultante de condições em que o mineral se originou. O petróleo, em sua forma bruta, possui poucas aplicações. Para o seu uso, faz-se necessário o refino através do seu desdobramento em frações, em diversas faixas de destilação. Tendo em vista as diversas variações de composição e os diversos processos de refinamento atualmente disponíveis, grandes variedades de combustíveis e derivados podem ser obtidas a partir dessa matéria-prima. A estes, incluem-se também, diferentes tipos de óleo diesel, gasolina e solventes. (BORSATO, GALÃO E MOREIRA, 2009).

3.4.4.1 Diesel

Como o óleo diesel provém do petróleo, também é uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente parafínicos, olefínicos e aromáticos, cuja faixa de destilação situa-se entre 30°C e 450°C e as moléculas são constituídas de 9 a 40 átomos de carbono. O processo de destilação desses compostos é controlado para que a combustão em motores ocorra a altas

pressões, como as que ocorrem nos motores de ignição por compressão (ciclo diesel) (BAIRD, 2002; TAYLOR, 1995).

Uma propriedade importante do óleo diesel é o número de cetanos (NC), obtido em um ensaio que avalia a tendência de auto ignição do combustível. Combustíveis com baixo NC apresentam baixa tendência de auto ignição (longo atraso de ignição), indesejável porque sua queima, resulta em aumentos súbitos de pressão, acarretando danos irreversíveis ao motor; NC muito baixos também extinguir o processo de combustão. É desejável alto NC, apresentando alta tendência de auto ignição (curto atraso de ignição), quando a combustão ocorre assim que o combustível é injetado (KNOTHE, 2011).

3.4.4.2 Gasolina

Assim como o óleo diesel, a gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, cujos mais frequentes são os hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos. A porcentagem de gasolina bruta que se obtém a partir da destilação fracionada de petróleo não é suficiente para atender às necessidades de consumo mundial, por isso, recorre-se a tratamentos térmicos e termocatalíticos, como o craqueamento, a alquilação, a isomeração e mesmo o refino químico, para aumentar esta proporção de gasolina obtida (BORSATO, GALÃO E MOREIRA, 2009). O fato de possuir moléculas de 5 a 13 átomos de carbono, com faixa de destilação entre 35°C e 220°C, lhe confere menor viscosidade e menor pressão de vapor se comparado ao óleo diesel. Isto a torna próprio para utilização em motores de ignição por centelha (ignição controlada) e imprópria para utilização em motores de combustão por compressão (ignição espontânea), devido a sua característica de queima rápida (HEYWOOD, 1988).

Quando a gasolina possui em sua composição principalmente alcanos de cadeia linear e cicloalcanos, o combustível apresenta características de combustão insatisfatórias, pois tende à ignição espontânea (detonação) (BAIRD, 2002). Este fenômeno é indesejável, porque a ignição antes da descarga elétrica pode causar danos irreversíveis ao motor e altas temperaturas, ocasionando aumento nas emissões de NO_x (HEYWOOD, 1988).

Assim como o óleo diesel, a gasolina também é caracterizada pela tendência de auto ignição. O ensaio realizado é semelhante, mas com características contrárias aos ensaios para o óleo diesel, pois para a gasolina, é conveniente que esta tenha resistência à compressão⁸ (BR DISTRIBUIDORA, 2013a).

⁸ A legislação brasileira não estabelece a octanagem para a gasolina A; entretanto a octanagem da gasolina C é definida com base no índice auto detonante (IAD) sendo praticado o valor mínimo IAD igual a 87. Em comparação, o etanol apresenta IAD igual a 99,5 (OWEN, K. e COLEY, T., 1995 *apud* NIGRO, 2012).

No Brasil, conforme a aplicação, vários tipos de gasolina são oferecidos aos consumidores; entretanto, os dois tipos mais comuns são a gasolina tipo A e a gasolina tipo C. A primeira é isenta de aditivos ou outros componentes combustíveis, não é vendida diretamente aos consumidores, mas entregue somente às distribuidoras que efetuam determinadas misturas antes de distribuir aos postos de combustíveis. A segunda, proveniente da mistura da gasolina A com o AEAC, pode ser vendida diretamente aos consumidores para ser utilizada em qualquer motor movido à gasolina (BR DISTRIBUIDORA, 2013b).

No Brasil, as propriedades para controle da qualidade da gasolina automotiva “tipo C” são especificadas através da Portaria ANP n° 57 de 20/10/2011 (BRASIL, 2011h). Dentre estas propriedades, a tabela 3 apresenta aquelas que serão avaliadas neste estudo.

Tabela 3 - Características para controle da qualidade da gasolina automotiva tipo C

Característica	Especificação	Importância do controle	Normas
Cor e aspecto (se isento de corantes)	De cor amarelada, límpido e isento de impurezas.	Indica a presença de contaminantes, oxidação de compostos instáveis e materiais em suspensão que prejudicam o funcionamento do motor	NBR 14954
Teor de AEAC	Portaria MAPA ⁹	A adição de álcool altera a octanagem e a emissão de poluentes	NBR 13992
Massa específica (kg.m ⁻³ , 20°C)	Anotar	Indica possíveis adulterações com produtos mais leves ou mais pesados	NBR 7148
Destilação (°C)			
10 mL destilados	Máximo 65°C	Curva de destilação que mede as características de volatilidade da gasolina	NBR 9619
50 mL destilados	Máximo 80°C		
90 mL destilados	Entre 190 e 145°C		
PFE, max.	220°C		
Resíduo, mL max.	2,0		

Fonte: BRASIL (2011h)

Além das especificações citadas na tabela 3, a mesma portaria também menciona as seguintes características: Índice MON, ASTM D2700; Índice IAD, ASTM D2700; Pressão de vapor, NBR 4149; Goma, NBR 14525; Período de indução, NBR 14478; Corrosividade, NBR 14359; Teor de enxofre, NBR 6563; Teor de Benzeno, ASTM D3606 e Hidrocarbonetos, aromáticos e olefínicos, ASTM D1319 (BRASIL, 2011h).

⁹ O percentual de etanol adicionado à gasolina é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através de portaria. Atualmente, a portaria 678 de 31/8/2011, dispõe sobre a adição de AEAC à gasolina, fixando em 20%, com variação de 1% (BRASIL, 2011a). O percentual pode oscilar, segundo a disponibilidade de matéria-prima e oscilações no preço do etanol ou da gasolina no mercado interno e externo.

3.4.4.3 Adulteração da gasolina

Segundo Pontes (2002), devido à abertura de segmentos industriais à competição externa na década de 1990, o governo também flexibilizou o setor de distribuição e comercialização de derivados de petróleo, permitindo a importação de diversos produtos, assim como a abertura de novos postos, desobrigados de comprar combustível das distribuidoras que representavam. Porém, muitos destes novos postos encetaram práticas ilícitas, como a adição de novos compostos ou o aumento da concentração de compostos já presentes na gasolina. As consequências decorrentes destes fatos foram evasão fiscal, competição desleal, potenciais avarias nos motores e danos ao meio ambiente (DAGOSTIN, 2003; TAKESHITA, 2006).

As principais formas de adulteração envolvem a adição de solventes derivados de petróleo, como o Solvente para Borracha (SPB), além da adição de Álcool Etilico Anidro Combustível (AEAC) em excesso. Como os solventes são normalmente obtidos como resíduos de um processo petroquímico, isto faz com que tenham baixo valor de mercado e, portanto, sejam muito utilizados para adulteração da gasolina. O SPB é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos leves, formados com moléculas de menor cadeia carbônica, entre C6 e C8 (DAGOSTIN, 2003; MENDES, 2012). É um produto não corrosivo, quimicamente estável, que possui evaporação inicial relativamente rápida e de secagem lenta. Por evaporar sem deixar resíduos oleosos, é usado para dissolver borracha, extrair óleos e gorduras. Na indústria, é utilizado na limpeza de máquinas industriais e na formulação de tintas, resinas, vernizes, além da produção de adesivos a base de borracha para a indústria de calçados (BR DISTRIBUIDORA, 2013c). O AEAC, por possuir menor poder calorífico que a gasolina¹⁰, também é um combustível com menor valor de mercado, assim, sua adição acima das especificações previstas em lei também constitui adulteração (DAGOSTIN, 2003; TAKESHITA, 2006).

A adulteração da gasolina, seja pela adição de um novo composto (SPB) ou pelo excesso de um composto já presente (AEAC), provoca mudanças em suas propriedades físicas e químicas, principalmente na curva de destilação, que tem grande influência no controle da ignição, no aquecimento e no consumo do motor (TAKESHITA, 2006; ALEME, 2008). Além da ação no veículo, a adição de solventes apresentam consequências relacionadas ao aumento

¹⁰ Do ponto de vista energético, são necessários 1,41 litros de AEAC para substituir 1 litro de gasolina C, contendo 20% de AEAC.

de emissões de gases de combustão nocivos, como o CO, HC e NO_x, principalmente devido à queima irregular da gasolina no motor (THARBY, 2002).

Para desencorajar esta prática, o governo controla a qualidade dos combustíveis comercializados através do Programa Nacional do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), no qual 23 laboratórios credenciados auxiliam na fiscalização sobre aproximadamente 38.000 estabelecimentos comerciais (BRASIL, 2006; BRASIL, 2007). A ANP tem intensificado esforços para coibir ou prevenir atos que contrariem o interesse público. A figura 5 mostra uma tendência de queda no número de não conformidades desde 2005.

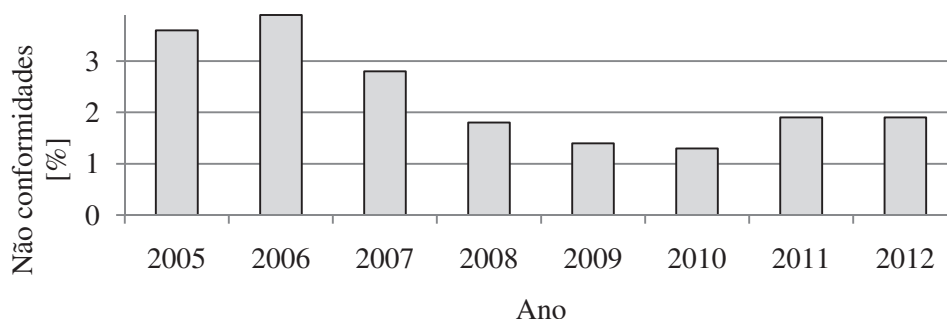


Figura 5 - Índices de não conformidade da gasolina desde 2005

Fonte: Brasil (2012b)

A figura 6 traz as principais naturezas das não conformidades para o ano de 2012.

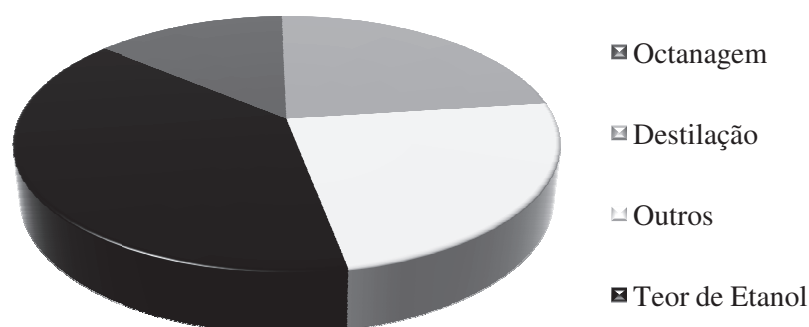


Figura 6 - Índices de não conformidade da gasolina por natureza em 2012

Fonte: Brasil (2012b)

Observa-se que o teor inadequado de etanol foi a principal natureza, seguida pela curva de destilação, enquanto a octanagem ocupou o terceiro lugar. Apesar da intensificação dos trabalhos para coibir estes atos ilícitos, é evidente o pequeno número de laboratórios frente ao

grande numero de estabelecimentos comerciais; além disso, os métodos normatizados para determinação da qualidade dos combustíveis são demorados e onerosos, pois as amostras coletadas devem ser analisadas somente em laboratórios credenciados, conforme as especificações definidas na Portaria ANP n° 57 (BRASIL, 2011h; BRASIL, 2012b).

3.5 Técnicas físico-químicas de análise de combustíveis

3.5.1 Cor e Aspecto

O propósito deste exame é verificar a existência de contaminantes como elementos de compostos instáveis oxidados e materiais em suspensão e se o combustível avaliado contém a coloração conforme a norma aplicável, auxiliando em sua identificação. Cita-se o exemplo do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), que recebe um corante, insolúvel em água e que lhe confere coloração laranja, com o intuito de diferenciá-lo do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), que não possui corante (BRASIL, 2011g).

No entanto, conforme observado por Trindade (2011), os procedimentos regidos pela norma NBR 7148 (ABNT, 2001) são realizados por métodos visuais ou colorimétricos. Por serem simples, estes métodos não oferecem qualquer confiabilidade analítica, principalmente pelo fato de não diferenciarem a presença de corantes de colorações semelhantes, mas que eventualmente contenham estruturas químicas diferentes.

3.5.2 Teor de AEAC

A interação entre as moléculas de água, etanol e os hidrocarbonetos presentes na gasolina permitem a quantificação do teor de AEAC quando misturado à gasolina, através de uma análise absoluta, que não exige a comparação com valores de referência. Esta quantificação permite verificar a ocorrência de fraude devido ao excesso de etanol presente na gasolina (DAZZANI *et al.*, 2003).

Apesar do etanol (quando misturado à gasolina) possuir caráter apolar e polar, tem maior afinidade com a característica polar da água. Assim, a adição de um volume conhecido de solução bicarbonato de sódio diluído em água, em um volume conhecido de gasolina C, provoca a migração do etanol presente na gasolina C (o bicarbonato de sódio é adicionado por aumentar o potencial polar da água). O resultado é um volume heterogêneo (uma fase contendo a solução de bicarbonato de sódio, água mais o etanol e a outra contendo somente gasolina A). Se a mistura é realizada em um recipiente graduado (proveta), e conhecendo os volumes iniciais dos reagentes, esta heterogeneidade pode ser medida, sendo possível

determinar o nível do etanol contido na gasolina C por simples análise absoluta (SANTOS, R., SANTOS, M. e OLIVEIRA, 2012).

3.5.3 Massa específica

Define-se massa específica como a massa de uma substância contida em uma unidade de volume, para uma dada temperatura (ABNT, 1997). Esta técnica é utilizada para fornecer dados sobre a qualidade do combustível. No caso da gasolina tipo C, enquanto esta tem uma massa específica normalmente situando-se entre 0,73 e 0,77 g/cm³ (BRASIL, 2011i), a gasolina adulterada com SPB apresenta em geral uma massa específica menor, devido à adição de um composto orgânico com menor densidade (TAKESHITA, 2006).

3.5.4 Curvas de destilação

A volatilidade de um combustível automotivo utilizado em motores ciclo Otto (expressa em termos da curva de destilação) é definida como a tendência deste evaporar e afeta a partida, o aquecimento do motor e seu rendimento. Combustíveis formados a partir de muitos compostos, como no caso da gasolina, evaporam em diferentes temperaturas de ebulição. Isto posto, surge o conceito de curva de destilação, dada à variação da temperatura em função do volume evaporado (FRENCH e MALONE, 2005). A volatilidade de combustíveis é usualmente medida por meio de um dispositivo, como mostrado no desenho esquemático da figura 7.

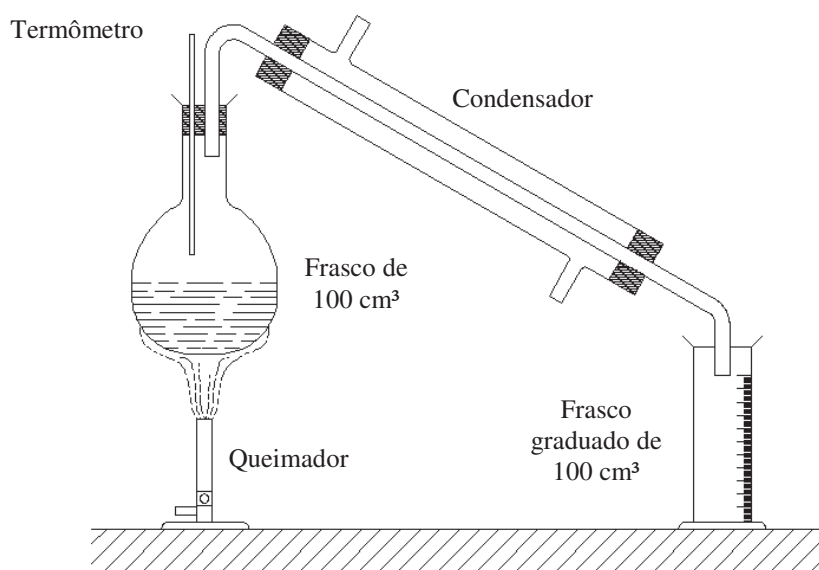


Figura 7 - Desenho esquemático do dispositivo usado no teste de destilação

Fonte: NBR 9619. Adaptado de Taylor (1995)

O aparelho consiste em um frasco com termômetro e um tubo condensador aberto para a atmosfera, que lança o condensado em um frasco graduado. A determinação da curva de destilação é obtida pela leitura das temperaturas de ebulição em função do volume destilado, medido no frasco graduado. Quando um volume igual a 100 mL de combustível, disposto em um frasco, começa a destilar, registra-se a temperatura inicial, para cinco mL e as temperaturas a cada 10 mL de combustível destilado, até que a condensação se encerre. A temperatura final de ebulição (FBP) e o volume do resíduo restante no frasco também são registrados (TAYLOR, 1995).

Como critério de qualidade do combustível, a ANP estabelece limites de temperaturas máximas correspondentes às frações volumétricas de 10 mL, 50 mL, 90 mL destilados e FBP e que podem ser relacionados ao desempenho geral de um motor, conforme a seguinte descrição (GIBBS *et al.*, 2009): a temperatura máxima para 10 mL de gasolina destilada está relacionado à quantidade mínima que deve evaporar para proporcionar partida regular do motor, prevenir tamponamento e perdas evaporativas de combustível; a temperatura máxima para 50 mL é associado com o aquecimento e a operação uniforme sem falhas; e a temperatura máxima para 90 mL, que também possui valor de temperatura mínima, é importante para verificar se o combustível possui tendência a formar depósitos de resíduos nas partes internas do motor e prejudicar a lubrificação, assim como a emissão de COV; o FBP indica o limite de produtos de alto ponto de ebulição, e que podem não queimar por completo na câmara de combustão.

De acordo com Takeshita (2006), além dos limites de temperatura, as curvas de destilação de diferentes combustíveis se apresentam distintas. Por exemplo, considerando uma mistura azeotrópica, a exemplo da gasolina com etanol, a destilação ocorre a uma temperatura aproximadamente constante até que a mistura seja destilada. A partir deste ponto, o volume restante apresenta variação na temperatura, facilmente identificada por um súbito aumento. Diferente fato ocorre para a curva da gasolina A, que não apresenta súbitos aumentos de temperatura. As especificações da norma NBR 9619 (ABNT, 2009), que define os limites de temperatura para a destilação de gasolinas automotivas, são ilustradas na tabela 3, apresentando os valores para as temperaturas de 10 mL, 50 mL e 90 mL de volume destilado, do FBP e do teor de resíduos.

3.6 Monitoramento de emissões gasosas

As principais metodologias utilizadas para o monitoramento de substâncias contaminantes da atmosfera geralmente englobam duas etapas distintas que compreendem

diversas técnicas. A primeira etapa refere-se às técnicas de amostragem e a segunda etapa, técnicas de análises dos contaminantes presentes nestas amostras através de instrumentos analíticos. Também, alguns aparelhos denominados analisadores automáticos, são configurados para realizar análises de gases de combustão, executando as duas etapas (amostragem e análise) simultaneamente (SOUZA, 2004; MACHADO, 2003).

3.6.1 Amostragem das emissões gasosas

O método de amostragem é a etapa crucial do monitoramento de gases na atmosfera. Isso se deve à natureza muito complexa e heterogênea que as amostras podem conter, bem como ao grande número de variáveis que influenciam as diversas técnicas. Assim, a utilização de um método de amostragem adequado é um requisito primordial para a posterior análise destes compostos através de instrumentos analíticos (RAS, BORRULL e MARCÉ, 2009 *apud* UEDA, 2010).

As duas técnicas de amostragem mais utilizadas para a investigação das emissões de poluentes atmosféricos em centros urbanos e industriais são a ativa e a passiva. A diferença básica entre estas duas é que, na primeira, o ar é bombeado diretamente para um recipiente (técnica “whole air”, quando a concentração dos compostos no ar avaliado é suficientemente elevada de modo a permitir sua determinação, sem a necessidade de concentração desses compostos) ou, ainda, bombeado para um suporte sólido absorvente ou adsorvente (quando as amostras exigirem concentração dos compostos a serem analisados, devido à sua baixa concentração no ar a ser avaliado) (CRUZ e CAMPOS, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2007; LE CLOIREC, FANLO e DEGORGE-DUMAS, 1991 *apud* SCHIRMER, 2004; SCHIRMER, 2004; UEDA, 2010). Segundo Albuquerque (2007) e Rodrigues *et al.*, (2007), as técnicas de amostragem ativa são as mais empregadas para o monitoramento de COV. Na segunda técnica (amostragem passiva), predominam os fenômenos de fluxo livre (difusão) de moléculas. A transferência da substância contaminante para um suporte absorvente ou adsorvente é baseado na primeira Lei de Fick, onde o movimento de difusão das moléculas se dá pelas diferenças de concentração ao longo do volume do sistema (gradiente de concentração) (ANDRIETTA *et al.*, 2010; GUARDANI e MARTINS, 2000). Sua utilização é bastante indicada no caso de monitoramento ocupacional (exposição individual) e para avaliação da qualidade do ar em ambientes fechados (KOT-WASIK *et al.*, 2007; KUME *et al.*, 2008; VARDOULAKIS, LUMBRERAS e SOLAZZO, 2009).

3.6.2 Análise de gases

A segunda etapa do monitoramento dos gases consiste em técnicas de análises dos componentes presentes nas amostras, através de instrumentos analíticos. De maneira geral, vários métodos analíticos para quantificação de poluentes atmosféricos têm sido desenvolvidos, entre estes, principalmente métodos cromatográficos, empregados subsequentemente às técnicas de amostragem citadas na etapa anterior (CRUZ e CAMPOS, 2008). Assim, depois da etapa de coleta, as amostras são transferidas para o equipamento de análise. Para compostos orgânicos, se a amostragem realizada foi ativa com concentração ou passiva, esta transferência geralmente ocorre por técnicas que empregam dessorção térmica ou extração com solventes (ALBUQUERQUE, 2007).

A função do cromatógrafo é separar os compostos da amostra para posterior detecção. Neste processo, a amostra é vaporizada e injetada em uma coluna cromatográfica. O transporte dos componentes desta amostra ocorre por meio de uma fase móvel, que é um gás de arraste inerte, que força a passagem destes pela fase estacionária imiscível fixa da coluna, geralmente um líquido adsorvido ou ligado quimicamente a um sólido (IUPAC, 1995).

Segundo Loeper (1995), a cromatografia gasosa (GC) pode ser associada uma grande variedade de detectores, tais como ionização de chama (*Flame Ionization Detector* – FID), captura de elétrons (*Electronic Capture Detector* - ECD), condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector* – TCD), espectrometria de massa (*Mass Spectrometry* – MS) (fotoionização (*Photoionization Detector* - PID), etc.

3.6.3 Analisadores automáticos

Ao contrário dos processos de amostragem e análise descritos anteriormente e realizados em etapas distintas, um analisador automático de gases é equipado com uma bomba para amostragem e dispositivos que utilizam técnicas de análise, que permitem executar os dois processos de forma conjunta e com resposta muito rápida. Estas técnicas de análise favorecem reações físico-químicas da amostra, resultando em sinais elétricos que são convertidos, por um microprocessador, em informações como concentrações de componentes traços, temperatura, etc. Devido à relativa simplicidade de construção, frequentemente os analisadores automáticos são equipamentos portáteis (também conhecidos como analisadores de campo), podendo ser instalados em locais onde se deseja um monitoramento rápido e contínuo. Contudo, a grande maioria destes equipamentos possui altos limites de detecção de gases, porém, suficiente para determinar concentrações de gases em algumas aplicações

específicas, como aquelas envolvendo combustão (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002; LISBOA e KAWANO, 2007; ALTWICKER *et al.*, 1999; U.S.EPA 2002).

Para o caso de motores de combustão interna, técnicas de análise dos gases de escapamento vêm sendo empregadas desde o nascimento do automóvel, porém, ao longo das últimas décadas, tais técnicas têm sido aprimoradas dadas as maiores exigências com relação ao desempenho geral e a redução nas emissões de poluentes (GRAF, GLESSON e PAUL, 1934; DEGOBERT, 1995). Os dispositivos mais comuns, instalados em analisadores automáticos, examinam CO₂, CO, HC (hidrocarbonetos totais não queimados - THC: *Total hydrocarbons* – sem precisar sua natureza em particular), NO_x (que geralmente designa a soma NO + NO₂) e O₂. Os valores de concentrações de CO₂, CO e O₂ são geralmente expressos em porcentagem de volume (%), os valores de NO_x em partes por milhão (ppm ou 10⁻⁶ vol.) e os valores de HC são também expressos em ppm (equivalente de um hidrocarboneto particular) (DEGOBERT, 1995).

A construção de tais dispositivos é baseada em diferentes técnicas de análise de gases, desenvolvidas principalmente, para aplicações com motores de combustão interna (ciclo Otto ou Diesel). A tabela 4 resume as técnicas de análise com os respectivos gases.

Tabela 4 - Principais técnicas de utilizadas em analisadores automáticos

Gases	Técnicas de análise
CO, CO ₂	Infravermelho Não Dispersivo (NDIR), Sensor Eletroquímico
HC totais	Ionização de Chama (FID) e NDIR
NO _x	Sensor Eletroquímico, NDIR e Quimiluminescência
O ₂	Sensor Paramagnético e Sensor Eletroquímico

Fonte: Lisboa e Kawano (2007), Degobert (1995)

3.6.3.1 Infravermelho não dispersivo (NDIR)

Alguns gases possuem a capacidade de absorver determinados comprimentos de onda dentro do espectro infravermelho. Baseado nisto, a tecnologia de NDIR utiliza um emissor infravermelho capaz de emitir todos os comprimentos de onda. Porém, um filtro ótico permite a passagem apenas de comprimentos de onda que podem ser absorvidos pelo gás a ser analisado. O filtro, conectado a um detector infravermelho, produz um sinal elétrico proporcional à energia infravermelha absorvida pelo gás de interesse. Este sinal é processado em um microprocessador que correlaciona a quantidade de luz absorvida pelo gás da amostra

e gera dados informando a concentração do gás, representada na unidade adequada. Os aparelhos não dispersivos (sem decomposição espectral), de caráter industrial, foram desenvolvidos para a medição de um componente em particular continuamente e são frequentemente empregados em banco de ensaio de motores de combustão interna (JACKSON, 1966, KING, WILSON e SWARTZ, 1962). Uma desvantagem deste sistema ocorre devido à presença de umidade na amostra, a qual também absorve energia em regiões espectrais infravermelhas, resultando em valores de leitura inexatos. Porém, esta interferência pode ser reduzida com a remoção da umidade da amostra (ABREU e MELO, 2005).

3.6.3.2 Detector por ionização de chama (FID)

Esta técnica baseia-se na ionização de uma chama de hidrogênio, com os compostos de hidrocarbonetos, sendo introduzidos nesta chama. O elemento de análise do aparelho é constituído por um queimador que gera uma chama de difusão, que queima um combustível (geralmente hidrogênio ou hidrogênio diluído em um gás inerte), mais ar. A chama é mantida acesa enquanto a amostra, contendo o gás a ser analisado, é pré-misturada com o fluxo do combustível. Uma diferença de potencial de 100 a 300 Volts é aplicada entre dois eletrodos opostos e com a chama localizados entre estes. A corrente gerada depende da quantidade de hidrocarbonetos (átomos de carbono) que atravessam a chama. Assim, a variação das cargas elétricas produzidas através da chama são medidas e enviadas para um microprocessador que correlaciona com parâmetros de referência e fornece a concentração de HC totais. Nos analisadores automáticos, os aparelhos de análise FID foram progressivamente substituídos pelos analisadores NDIR para a determinação da taxa de HC totais, pois, apesar de sua resposta ser mais uniforme para os diferentes tipos de HC observados nos gases de escapamento motor, os resultados de medição podem sofrer interferência do oxigênio presente na reação de queima (JACKSON, 1966; KING, WILSON e SWARTZ, 1962).

3.6.3.3 Quimiluminescência

O processo pelo qual os produtos químicos reagem para produzir luz é chamado de quimiluminescência. Se as condições para uma reação particular são bem conhecidas e podem ser controladas em um instrumento analítico, a quimiluminescência pode ser usada de maneira sensível e seletiva para determinar a concentração dos componentes de uma reação. Uma das aplicações mais comuns utilizando a quimiluminescência é a detecção do óxido de nitrogênio (NO) e de dióxido de nitrogênio (NO₂) em uma reação envolvendo o ozônio (O₃). A luz

criada pela reação é detectada por um tubo fotomultiplicador, cujo sinal de saída é processado e correlacionado à quantidade de luz produzida com a quantidade de NO_2 (BAIRD, 2002).

3.6.3.4 Sensores paramagnéticos

A propriedade paramagnética do oxigênio molecular (O_2) permite a sua análise mesmo quando combinado com uma variedade muito grande de outros gases. O dispositivo utilizado nesta aplicação opera quando uma amostra da mistura de gases contendo O_2 se move por entre um campo magnético gerado. O mesmo dispositivo também é configurado para medir permeabilidade magnética do gás. Quando o oxigênio contido na amostra se move no campo magnético, produz uma baixa corrente elétrica, mas suficiente para ser detectada e enviada a um microprocessador, configurado para calcular o teor de oxigênio, quando comparado com valores previamente calibrados (DOCQUIER e CANDEL, 2002; SILVA, 2006). A principal restrição deste instrumento está na sua utilização com amostras contendo material particulado, pois pode deteriorar componentes internos do dispositivo (KING, WILSON e SWARTZ, 1962).

3.6.3.5 Sensores eletroquímicos

Atualmente, o monitoramento de algumas espécies gasosas (O_2 , CO e NO_x) é obtido com o uso de sensores produzidos a partir de materiais semicondutores como o óxido de zircônio (ZrO_2) agregados a outros óxidos e componentes como Platina (Pt). O sensor utilizado para medir O_2 , conhecido como sonda lambda, permite comparar concentrações de O_2 entre duas amostras de gases, uma com baixa concentração de O_2 (gases de exaustão) e outra com alta concentração de gás de O_2 (normalmente o ar atmosférico), cujo resultado é conhecido como fator lambda e na qual é possível determinar a relação A/C. Conforme o modelo de Nernst (RUSSEL, 1994), uma força eletromotriz é gerada, mensurada e enviada para um microprocessador que correlaciona com valores previamente calibrados (DOCQUIER e CANDEL, 2002). Diversas publicações também reportam a aplicação de sensores de zircônio para análise de monóxido de carbono (CO) (DOCQUIER *et al.*, 2001; HAMMER *et al.*, 2000; CAN *et al.*, 1995; MIURA *et al.*, 1998; SORITA e KAWANO, 1997; HEINSOHN e BECKER, 1974 *apud* DOCQUIER e CANDEL, 2002) e análise de óxidos de nitrogênio (NO_x) (HASEI *et al.*, 2000; JACOBS *et al.*, 1996; KUNIMOTO *et al.*, 1999; LU, MIURA e YAMAZOE, 1997; MIURA *et al.*, 1996 *apud* DOCQUIER e CANDEL, 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção descreve as misturas de combustíveis utilizadas e os parâmetros físico-químicos para a análise dessas misturas, apresenta o aparato instrumental, os procedimentos experimentais aplicados a este estudo e o método para cálculo do desempenho de consumo do motor.

4.1 Misturas de combustíveis utilizadas

Para a realização dos ensaios, foram utilizados dois conjuntos de misturas, o primeiro considerou gasolina A mais AEAC e o segundo, gasolina A, AEAC mais SPB. A gasolina A e o AEAC foram gentilmente cedidos pela Ipiranga Produtos de Petróleo S.A, de Guarapuava, enquanto que o SPB foi fornecido pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis da Universidade Estadual de Londrina – UEL.

A determinação das porcentagens de misturas de combustíveis utilizadas para o *primeiro conjunto de misturas* (gasolina A mais AEAC) foi inicialmente definida a partir de trabalhos similares, reportados na literatura e resumidos na tabela 5, que relaciona os combustíveis mais utilizados.

Tabela 5 - Ensaios com misturas gasolina/etanol reportadas na literatura

Produção científica	E0	E3	E5	E10	E15	E20	E22	E25	E30
Al-Hasan M. (2003)	x		x	x	x	x		x	
Cataluña <i>et al.</i> (2008a)	x		x		x			x	
Ceviz M. A.; Yüksel, F. (2005)	x		x	x	x	x		x	
Costa, R. C.; Sodré, J. R.(2010)							x		
Graham, L. <i>et al.</i> (2008)				x	x				
Hsieh, W. D. <i>et al.</i> (2002)	x		x	x		x			x
Jia, L. W. <i>et al.</i> (2005)				x					
Schifter, I. <i>et al.</i> (2011)	x		x	x	x	x			
West, B. <i>et al.</i> (2008)	x		x	x	x	x		x	
Wu, C. W. <i>et al.</i> (2004)	x		x	x		x			x
Yang, H. H. <i>et al.</i> (2012)	x	x							
Total para cada mistura	8	1	7	8	6	6	1	4	2

Vê-se pela Tabela 5, que as misturas de gasolina A com o AEAC mais estudadas nos trabalhos citados foram E5, E10, E15 e E20, além de E0. Atualmente, a gasolina C utilizada no Brasil possui 20% v/v de etanol anidro misturado à gasolina A, regulamentada pela portaria 678 de 2011 do MAPA (BRASIL, 2011a). Porém, como nas últimas duas décadas esse percentual vem variando entre 20 e 25% v/v (BRASIL, 2011b), sugeriu-se também, a inserção desta última mistura nos ensaios. Também por orientação do fabricante do conjunto

moto gerador, a porcentagem de AEAC misturado à gasolina limitou-se a 25% v/v. Considerando as menores porcentagens (5% e 10% v/v), Cataluña (2008b) evidenciou o aumento nas medidas de pressão de vapor das misturas formuladas. Em outro trabalho, Takeshita (2006) estudou o efeito da adição de etanol à gasolina sobre a pressão de vapor, mostrado na figura 8.

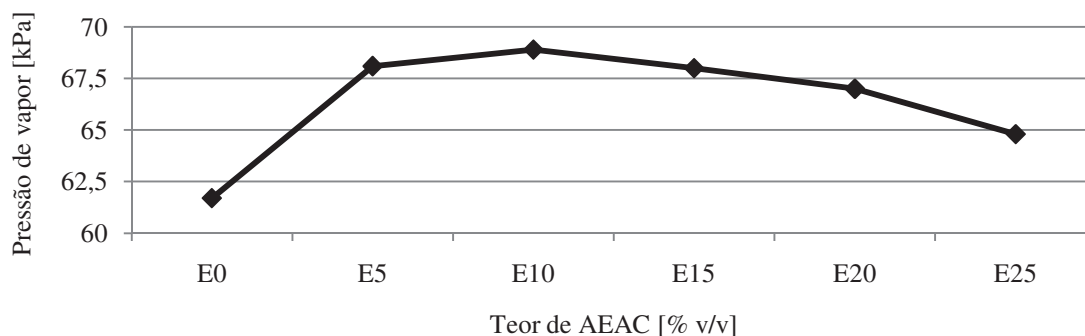


Figura 8 - Pressão de vapor da gasolina em função da adição de AEAC

Fonte: Takeshita (2006)

Adicionando-se AEAC à gasolina A, a autora constatou aumento acentuado nas medidas da pressão de vapor da mistura até 5% v/v de AEAC, seguido por uma elevação menos intensa até a mistura E10. A partir deste ponto, a autora constatou a diminuição destes valores.

O *segundo conjunto de misturas* contendo gasolina A, AEAC e SPB, foi configurado, tomando-se como referência, o trabalho de Dagostin (2003), em que foram avaliados ensaios de destilação para as misturas contendo 10, 20, 30 e 40% v/v de SPB à gasolina A com 20% v/v de AEAC. Os resultados destes testes (realizados com todos os conjuntos de misturas) serão discutidos mais adiante.

Em síntese, esses dois conjuntos de misturas compreenderam inicialmente em testes com as misturas E5, E10, E15, E20, E25, mais o E0 (em que o número representa o percentual de AEAC adicionado à gasolina A) e finalmente nos ensaio com as misturas S10, S20, S30 e S40, mais o E20 (com o número representando o percentual de solvente de borracha adicionado à mistura de gasolina A e ao AEAC).

Os parâmetros físico-químicos determinados para cada combustível avaliado (E0, E5, E10, E15, E20, E25, S10, S20, S30 e S40) foram: destilação, teor de AEAC, cor e aspecto e massa específica de acordo com as especificações em norma, reportados na Tabela 3.

O preparo das misturas de combustível foi realizado no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética de Elétrons (LAFLURPE) da UEL e as análises dos parâmetros físico-químicos das amostras foram realizadas no Laboratório de Análise de Combustíveis da UNCENRO, em Guarapuava. Para as misturas de gasolina A com AEAC (primeiro conjunto das misturas), as quantidades do etanol em volume (correspondentes aos percentuais de 5, 10, 15, 20 e 25% v/v), foram dosadas em proveta graduada e dispostas em um béquer de quatro litros. Gasolina A foi então adicionada até completar o volume final do béquer. De maneira similar, a preparação das misturas para o segundo conjunto de misturas (contendo AEAC, gasolina A e SPB) seguiu-se procedimento similar. Todas as misturas foram realizadas utilizando-se a mesma proveta e o mesmo béquer. Após a elaboração das misturas, a fim de evitar degradação das amostras, estas foram acondicionadas em embalagens hermeticamente fechadas, em local escuro e refrigerado. As análises físico-químicas iniciaram com a destilação – NBR 9619 (ABNT, 2009), seguida pelas análises de teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) – NBR 13992 (ABNT, 1997), massa específica – NBR 7148 (ABNT, 2001) e finalmente cor e aspecto – NBR 14954 (ABNT, 2011). Todas as análises físico-químicas foram realizadas em duplicata.

4.2 Características e montagem dos equipamentos para os ensaios de combustão

O aparato experimental foi montado a partir dos equipamentos disponibilizados na Fazenda-Escola da UEL, em Londrina, e consistiu dos seguintes itens: grupo motor-gerador, painel de dissipação de energia elétrica, medidor de potência, analisador automático de emissões gasosas, termômetro digital infravermelho, balança digital de precisão e computador para aquisição dos dados.

O grupo motor-gerador da marca Toyama, modelo TG2800, mostrado na figura 9, possui como características um motor de combustão ciclo Otto, monocilíndrico, com deslocamento volumétrico de 196 cc, com o diâmetro do cilindro igual a 68 mm, curso de 54 mm e taxa de compressão igual a 8,5:1. O ciclo é de quatro tempos, com carburador e desenvolve potência máxima de 6,5 hp (4,85kW) a uma velocidade constante de 3600 rpm, controlada mecanicamente. Este motor está acoplado a um gerador, modelo síncrono, operando neste experimento com 110 Volts e com frequência próxima de 60 Hz, derivada da velocidade constante do motor. O gerador possui potência máxima de operação de 2,5 kW (TOYAMA, 2012).



Figura 9 - Conjunto motor-gerador utilizado no experimento

O painel de dissipação utilizado neste experimento (figuras 10.a e 10.b) tinha a função de dissipar a potência gerada pelo dínamo do gerador (desempenhando assim, o papel de um dinamômetro). Quando uma carga é conectada aos terminais do gerador, ocorre a geração de uma corrente e uma potência é dissipada. Neste estudo, a carga foi aplicada através do painel de dissipação e mensurada por um leitor de potência. Na medida em que se aumentou a carga, amplificou-se a intensidade do campo magnético entre o rotor e o estator, no interior do gerador. Este aumento de intensidade no campo magnético entre a parte móvel e a parte fixa do gerador demanda maior torque no eixo do motor, originando o freio equivalente a um dinamômetro. O painel de dissipação foi especificamente projetado¹¹ para garantir cargas constantes de operação. O equipamento é composto de 10 lâmpadas alógenas, cada uma com 0,3 kW de potência, sendo a primeira lâmpada conectada a um variador de luminosidade que permite configurar todos os modos de operação (cargas) utilizados neste estudo. A aferição das cargas era realizada por meio de um medidor de potência, modelo ET-4055 (marca Minipa), conectado ao painel de dissipação e ao computador (figura 10.b) (MINIPA, 2012).

¹¹ O projeto do painel, assim como a lista de componentes está disponível nos Apêndices deste trabalho.

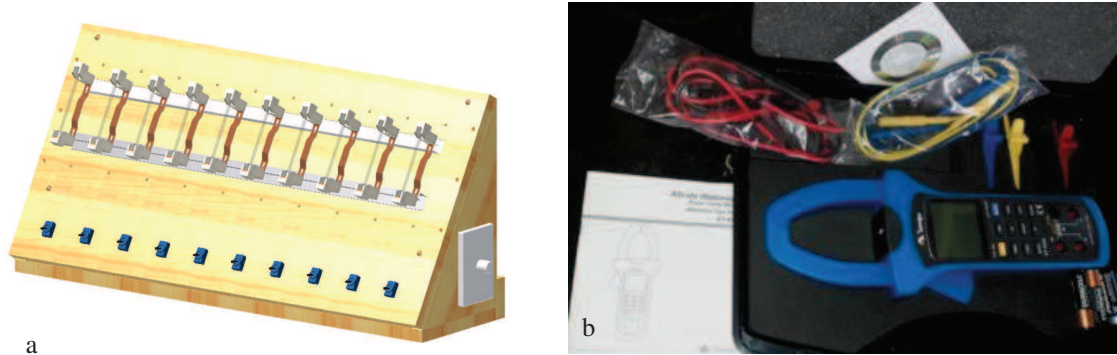


Figura 10 - Projeto do painel de dissipação (a) e medidor de potência (b).

A amostragem e análise das emissões gasosas, assim como o processamento das informações deu-se através de um analisador de gases automático, modelo TM 132 (marca Tecnomotor), devidamente calibrado e mostrado conforme as figuras 11.a e 11.b, cuja sonda ligada ao equipamento, era inserida no escapamento do motor. As especificações técnicas com a técnica de análise dos gases, faixas de medição e resolução do analisador são apresentadas na tabela 6.

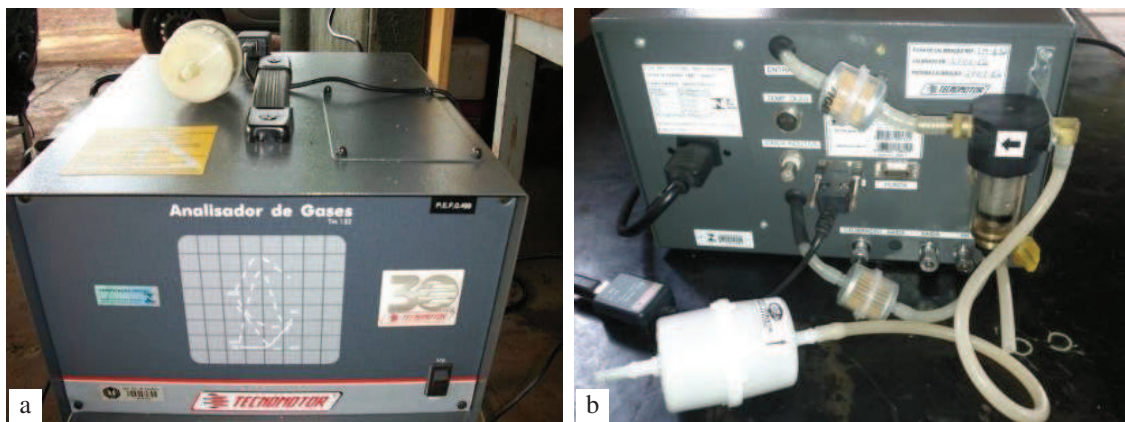


Figura 11 - Analisador de gases nas vistas frontal (a) e posterior (b).

Tabela 6 - Especificações técnicas para o analisador automático de gases

Gás	Especificações técnicas		
	Técnica de medição	Faixas de medição máximas	Resolução
CO	NDIR	10% Vol.	0,01%
HC Totais	NDIR	20.000 ppm Vol.	1 ppm
NO _x	Célula eletroquímica	5.000 ppm Vol.	1 ppm
O ₂	Célula eletroquímica	25% Vol.	0,01%

Fonte: Tecnomotor (2003)

A aquisição de dados das concentrações dos gases, medidas continuamente, era obtida por meio do software SOFTGAS (TECNOMOTOR, 2003), instalado em um computador.

O consumo mássico de combustível (C_m) era obtido em função do tempo, com auxílio de balança de precisão modelo SSR 600 (marca BEL) e de um cronômetro. A balança não possuía conexão com o computador e determinou-se o consumo mássico anotando-se a variação de massa de combustível na balança, em função do tempo.

A figura 12 exhibe a configuração de montagem do experimento para os ensaios de combustão.

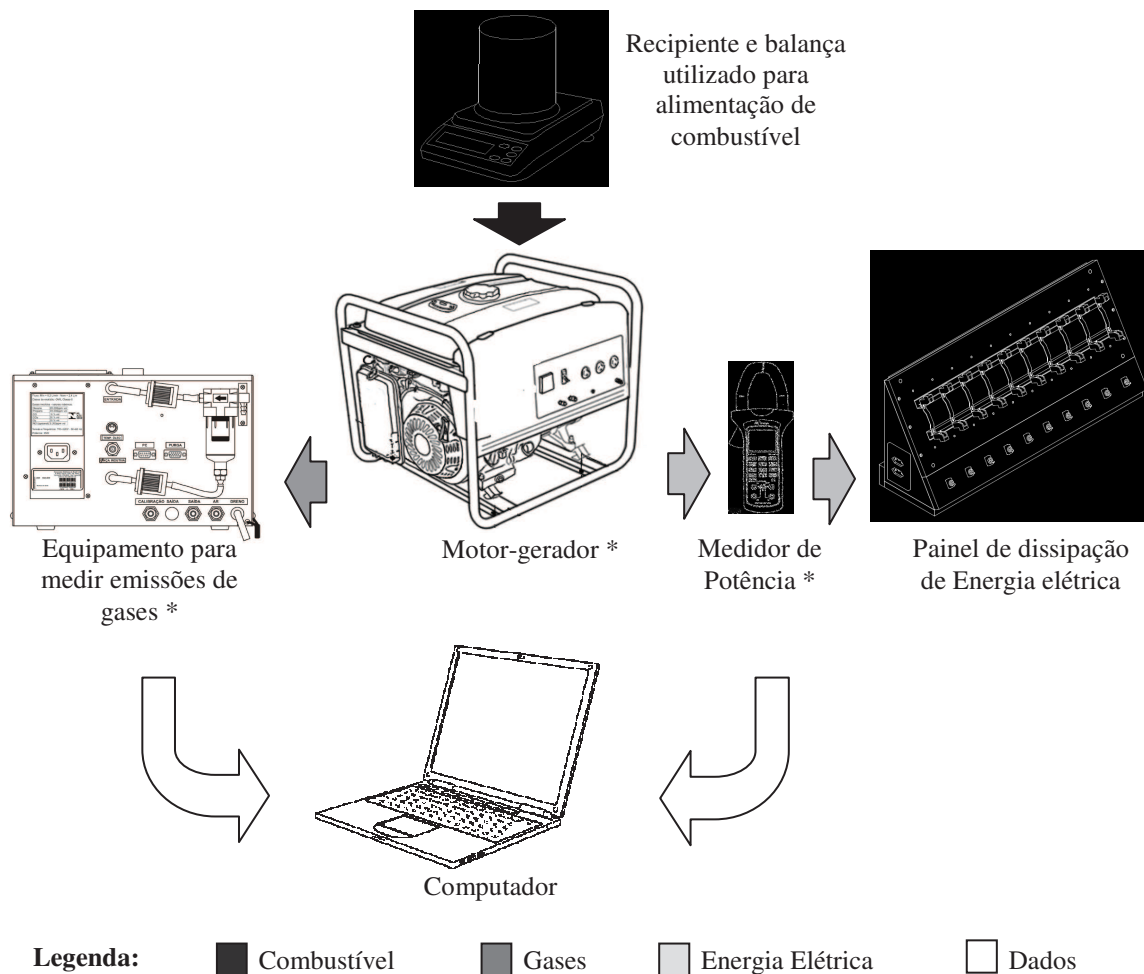


Figura 12 - Montagem do aparato experimental

Fontes: *Manuais dos equipamentos TM132, TG2800 e ET4055

Observa-se através das setas, o fluxo de combustível do recipiente sobre a balança para o motor-gerador, o fluxo de gases do escapamento do motor para o analisador de gases, o fluxo de corrente elétrica do gerador para o dissipador de energia (passando pelo medidor de potência) e a aquisição de dados pelo computador, provenientes do analisador de gases e do medidor de potência.

Para cada ensaio, houve ainda a coleta da variação de temperatura dos gases de exaustão na parede externa do escapamento do motor. Efetuou-se a medição tomando como referência sempre o mesmo ponto e a mesma distância, acima do orifício de exaustão dos gases do escapamento, onde uma sonda metálica de coleta de gases foi inserida. A temperatura foi medida com auxílio de um termômetro infravermelho modelo MT 350 (marca MINIPA).

4.3 Procedimentos gerais de ensaio com o motor de combustão interna

Os ensaios seguiram dois procedimentos distintos, o primeiro teve como referência estudos realizados por outros autores (CATALUÑA, 2008 e WU, 2004), enquanto que o segundo, utilizou como referência os estudos realizados por West *et al*, 2008. Preliminarmente, antes da execução de cada procedimento, realizava-se o aquecimento do motor e o esgotamento do recipiente de combustível. Para isto, o motor era posto em operação por um período aproximado de 40 minutos sob carga de 2000 W. Também ao final de cada etapa do procedimento, por orientação do fabricante, realizava-se limpeza da sonda através da passagem de uma corrente de ar comprimido pela mangueira da sonda, para eliminar compostos adsorvidos nos dutos do aparelho, e que poderiam interferir nos resultados.

4.3.1 Procedimento para avaliar as emissões gasosas variando-se o fator lambda (λ) e o teor de etanol adicionado à gasolina

Este primeiro procedimento avaliou o comportamento das concentrações dos gases CO, HC e NO_x em função tanto da variação do fator lambda (λ), fornecidos pelo analisador automático de gases, quanto das misturas gasolina mais AEAC. Nesse caso, considerou-se aqui somente o primeiro conjunto de misturas, gasolina A com AEAC (E5, E10, E15, E20 e E25), além da gasolina A (E0). Segundo Cataluña (2008b), a correlação entre as concentrações de emissão de gases e valores do fator λ (relação A/C) pode ser utilizado para avaliar a formulação de novos combustíveis do melhor ajuste da operação do motor e, assim, melhorar o desempenho geral e reduzir as emissões de contaminantes atmosféricos. Este procedimento baseou-se em estudos similares realizados por Cataluña (2008b) e Wu (2004). Os seis tipos de combustível do primeiro conjunto de misturas (E5, E10, E15, E20 e E25, mais o E0) foram avaliados separadamente, à carga constante de 2000 W, alterando-se somente a relação A/C, através de ajuste manual do afogador do motor. A execução deste procedimento incluiu a divisão do curso do afogador em cinco posições equidistantes:

totalmente aberto (mistura pobre), três posições intermediárias e totalmente fechado (mistura rica). Para cada mistura e para cada posição do afogador, foi gerado um relatório de emissões gasosas. Como resultado, foram obtidas 30 medidas de concentrações para cada um dos três gases estudados.

A partir deste procedimento, pretendeu-se confrontar os resultados com as informações apresentadas na revisão de literatura (item 3.2, onde se discutiu a influência da relação A/C na geração de gases poluentes). Procurou-se ainda verificar se o aparato experimental utilizado neste estudo produz dados coerentes e concomitantes aos valores frequentemente encontrados em estudos semelhantes. Além disso, a certificação de que estes dados são coerentes com outros estudos, pode contribuir para fundamentar os resultados obtidos a partir do segundo procedimento, descrito a seguir.

4.3.2 Procedimento para avaliação do desempenho e das emissões gasosas

Este segundo procedimento foi executado com intuito de comparar o desempenho de consumo e as emissões considerando o primeiro e segundo conjunto de misturas e tomando-se como referência a norma ISO 8178 (NBR 8178) (ABNT, 2012), que especifica os critérios de ensaio para determinação de emissões gasosas em motores de combustão interna. A tabela 7 mostra os critérios de ensaio para motores ciclo Otto (ABNT, 2012), com dimensão similar ao utilizado neste estudo.

Tabela 7 - Configuração para os ensaios de emissões conforme NBR 8178

Ciclos de ensaio para motores com deslocamento volumétrico entre 100 e 225cc.						
Ciclo de ensaio	1	2	3	4	5	6
Carga [%]	100%	75%	50%	25%	10%	0
Carga [W]	2400	1800	1200	600	240	0

Fonte: NBR 8178 (ABNT, 2012)

As duas primeiras linhas da tabela 7 mostram o ciclo de ensaio e as respectivas cargas proporcionais para um motor com deslocamento volumétrico entre 100 e 225 cc (faixa em que se encontra o conjunto motor-gerador do aparato experimental). A terceira linha descreve as cargas em Watts, considerando a potência máxima de 2400 W. No entanto, por recomendação do fabricante, neste trabalho optou-se por alterar a primeira carga, reduzindo de 2400 W para 2000 W. As outras cinco cargas seguiram as especificações da norma. A literatura mostra que as emissões dos gases gerados em motores de combustão interna são diretamente

proporcionais às cargas aplicadas no motor avaliado, daí a importância de variar as condições de carga (BEDOYA, ARRIETA e CADAVID, 2009; CASTELLANALLI, 2006; MIRANDA, 2007; PIPATMANOMAI, KAEWLUAN e VITIDSANT, 2009). A coleta de dados deste segundo procedimento cobria um período de cinco minutos para cada ciclo. A cada minuto, anotava-se a variação da massa de combustível na balança, media-se a temperatura e geravam-se três relatórios de emissões. O grande número de relatório de emissões é corroborado por Hsieh *et al.* (2002), que atribui súbitas variações nos valores de concentração dos gases devido ao movimento recíproco de motores ciclo Otto e propõe várias coletas durante o ensaio para uma mesma carga. Assim, ao final de cada carga havia cinco medidas de consumo mássico, cinco medidas de temperatura e 15 relatórios de emissões com as concentrações de CO, HC, NO_x e (λ). Neste segundo procedimento, o afogador operou totalmente aberto (mistura pobre); no entanto, com intuito de avaliar a influência da adição do combustível oxigenado, valores de λ também foram coletados para as misturas de gasolina A e AEAC. Este procedimento foi repetido para os seis ciclos de ensaio (2000, 1800, 1200, 600, 240 e 0 W) seguindo a sequência apresentada na tabela 7. Uma vez finalizado o ciclo de ensaio, trocava-se a mistura de combustível, aquecia-se o motor e reiniciava um novo ciclo de ensaio a partir da carga de 2000 W. Inicialmente, executaram-se ensaios com o primeiro conjunto de misturas (misturas com gasolina A e AEAC), iniciando com E0 e finalizando com E25 e novamente em duplicata. Em seguida com o segundo conjunto de misturas (gasolina A, AEAC e SPB), iniciando com S10 e finalizando com S40 e finalmente em duplicata.

4.4 Verificação do desempenho de consumo do motor

A avaliação do desempenho de consumo do motor foi obtida mediante cálculos de consumo mássico e específico. O consumo mássico (Cm_n , conforme equação 3) foi determinado pela variação da massa de combustível na balança a cada período, com intervalos de 1 minuto.

$$Cm_n = \frac{(M_{n-1}) - (M_n)}{t} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: Cm_n é o consumo mássico [$g \cdot \text{min}^{-1}$] do período n ; M_{n-1} é a massa no início do período [g]; M_n é a massa final [g] e t correspondente ao período de um minuto de ensaio [min]. Para cada ciclo de ensaio (condição de carga), foram obtidos cinco valores ($n=1, 2, 3, 4$ e 5) de Cm_n , cuja média destes valores resultou no consumo mássico (Cm) para a mistura

avaliada no respectivo ciclo de ensaio. Esse procedimento foi feito em duplicata para as mesmas condições de carga e mistura de combustível.

A partir dos valores de consumo mássico (equação 3) foram determinados os valores do consumo específico de combustível, conforme a equação 4.

$$bsfc = \frac{3,6 \times 10^3 \times Cm}{P \cdot 0,5} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: $bsfc$ (g.kWh^{-1}) é o consumo específico do combustível e P (W) é a potência dissipada; o segundo termo no denominador corresponde a uma eficiência de conversão de energia térmica em energia elétrica, definida pelo fabricante em 50%.

4.5 Análise estatística do experimento

Segundo Watzlawick (2012), um experimento deve ser configurado para ser elementar, mas consistente com os objetivos listados. O delineamento experimental deste trabalho considerou como tratamentos, as misturas de combustíveis. Tanto os números de repetições quanto os tratamentos foram definidos em função de revisão bibliográfica (WEST *et al.*, 2008). Além disso, o planejamento estatístico incorporou a análise de variância, que averigua se existe diferença significativa, através do teste de Tukey utilizando o software ASSISTAT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em quatro seções. Primeiramente, serão considerados os parâmetros físico-químicos dos combustíveis e suas misturas. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do procedimento citado no item 4.3.1, na qual se avalia a influência do fator lambda nas emissões dos gases de escapamento. Depois, conforme procedimento citado no item 4.3.2, será considerado o desempenho de consumo do motor e, finalmente, as emissões gasosas medidas no escapamento do motor considerando-se todas as misturas (gasolina/etanol e gasolina/adulterante).

5.1 Análises físico-químicas das misturas de combustíveis

Devido à utilização das análises físico-químicas como ferramenta de fiscalização contra adulteração de combustíveis, é grande o número de estudos que avaliam a eficiência destes métodos. Dagostin (2003) e Takeshita (2006) demonstraram que a maioria dos limites de controle utilizados nos testes de destilação são insuficientes para a caracterização de fraudes de adulteração da gasolina com alguns teores de adulterantes. Outros autores propuseram ferramentas estatísticas para auxiliar na identificação de ações fraudulentas (COCCO, YAMAMOTO e MEIEN, 2005; MENDES, 2012).

5.1.1 Curvas de destilação

Esta seção traz os efeitos nas curvas de destilação, inicialmente para cada um dos componentes e em seguida para as nove misturas estudadas. Os resultados da figura 13 exibem o comportamento da curva de destilação para cada um dos componentes (gasolina A, AEAC e SPB), cujos valores são exibidos na tabela 8.

Tabela 8 - Temperaturas dos componentes para a porcentagem de volumes destilados

	% destilado, v/v									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	Temperaturas [C°]									
Gasolina A	55,3	64,4	75,0	86,5	96,3	112,4	124,4	140,2	155,7	190,0
AEAC	74,5	76,9	76,8	77,7	77,5	77,5	77,5	78,6	77,8	78,0
SPB	87,3	88,5	89,5	90,1	90,4	91,4	92,8	93,4	94,8	97,6

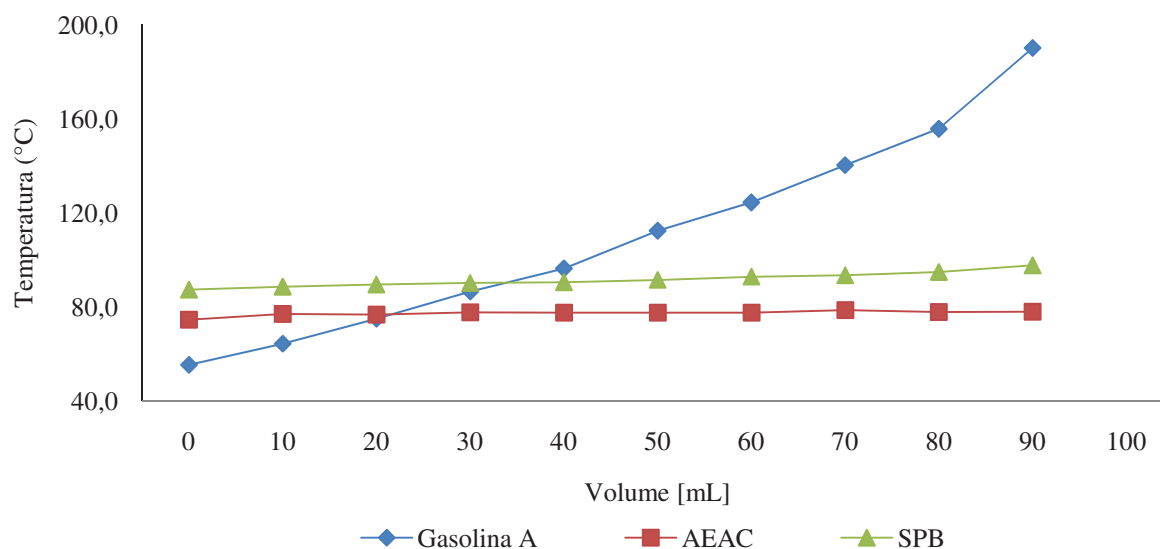


Figura 13 - Curvas de destilação para a gasolina A, AEAC e SPB.

Todas as curvas de destilação (gasolina A, AEAC e SPB) apresentam traços aproximadamente retilíneos, sem demonstrar súbitos aumentos nas temperaturas de destilação. A destilação do SPB inicia com temperatura acima do AEAC e aumenta progressivamente. Além disso, observa-se que a destilação deste componente ocorre em uma faixa com pouca variação de temperatura (entre 87°C e 98°C).

A curva de destilação da gasolina A apresenta a maior inclinação, alcançando a temperatura de destilação do AEAC aos 23 mL do volume destilado, a temperatura de destilação do SPB aos 35 mL destilado e atingindo temperaturas próximas a 190°C aos 90 mL do volume destilado. Isto ocorre porque a gasolina A é constituída basicamente por hidrocarbonetos entre 4 a 12 átomos de carbono, cuja faixa de destilação varia de 30 a 220°C (TAKESHITA, 2006). O SPB, também é composto por hidrocarbonetos, porém com predomínio dos alifáticos leves, com cadeias carbônicas contendo 6 a 8 átomos de carbono. Conseqüentemente, o SPB possui temperaturas de destilação inferiores se comparado com a gasolina A e faixa de temperatura de destilação mais estreita (MENDES, 2012, JURAS, 2005).

Em contrapartida, o AEAC, por se tratar de um componente puro, possui temperatura de destilação bem definida, com a curva de destilação apresentando simetria próxima de uma linha reta e com inclinação aproximadamente igual a zero. De acordo com Perry e Don (1999), a temperatura de destilação deste composto é em torno de 78,4°C, como pode ser verificado de fato na figura 13, ou seja, inferior mesmo ao SPB, dada a natureza ainda “mais

leve” de seus constituintes (essencialmente etanol, possui peso molecular aproximadamente $46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Quando porcentagens de AEAC são misturadas à gasolina A, constata-se alterações nas curvas de destilação conforme mostradas na figura 14.

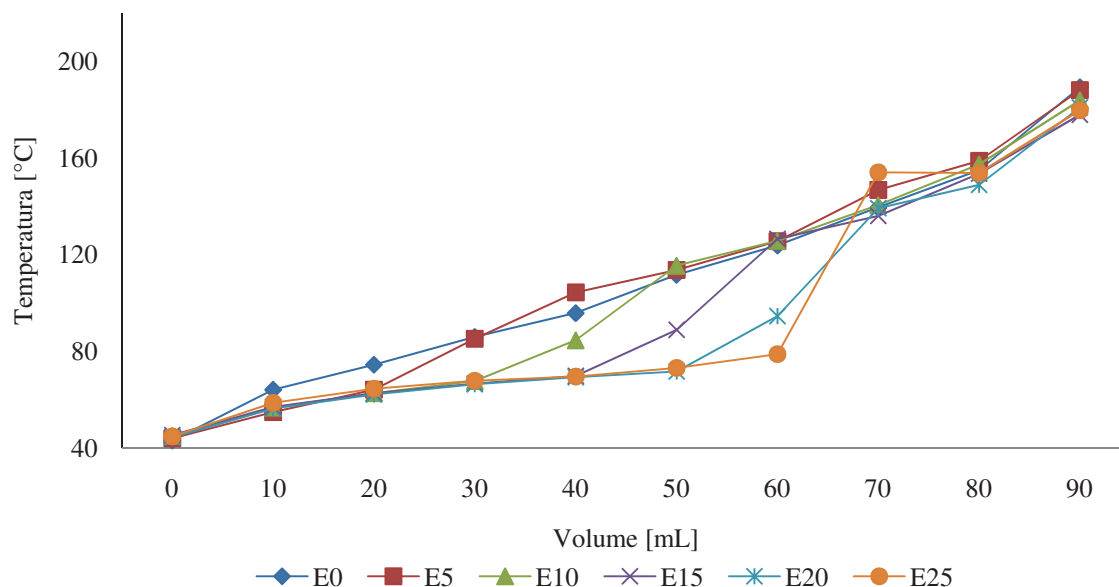


Figura 14 - Curva de destilação para gasolina A e AEAC

Nestas misturas, as regiões com transições se tornam mais evidentes na medida em que se aumenta a proporção de AEAC nas misturas. A causa deste fenômeno é a formação de misturas azeotrópicas entre o AEAC e a gasolina A. No início da destilação, os primeiros componentes que entram em ebulição são as misturas azeotrópicas, com pouca variação na temperatura. Quando todas as misturas azeotrópicas são destiladas, os hidrocarbonetos restantes entram em ebulição nas suas respectivas temperaturas. Este fenômeno é facilmente identificado devido a um súbito aumento da temperatura na curva de destilação, originando uma região de transição (FRENCH e MALONE, 2005). Algumas conclusões podem ser obtidas, analisando a figura 14 em conjunto com os limites de controle da tabela 3 e transcritos para a tabela 9, a seguir (BRASIL, 2011h). Considerando o limite de 65°C , para os 10 mL destilados, nenhuma mistura estudada ultrapassou esta temperatura. Porém, as misturas E5, E10 e E15, além de E0, ultrapassam 80°C para os 50 mL destilados, apesar deste fato não configurar adulteração, pois o teor de AEAC está abaixo de 20% v/v.

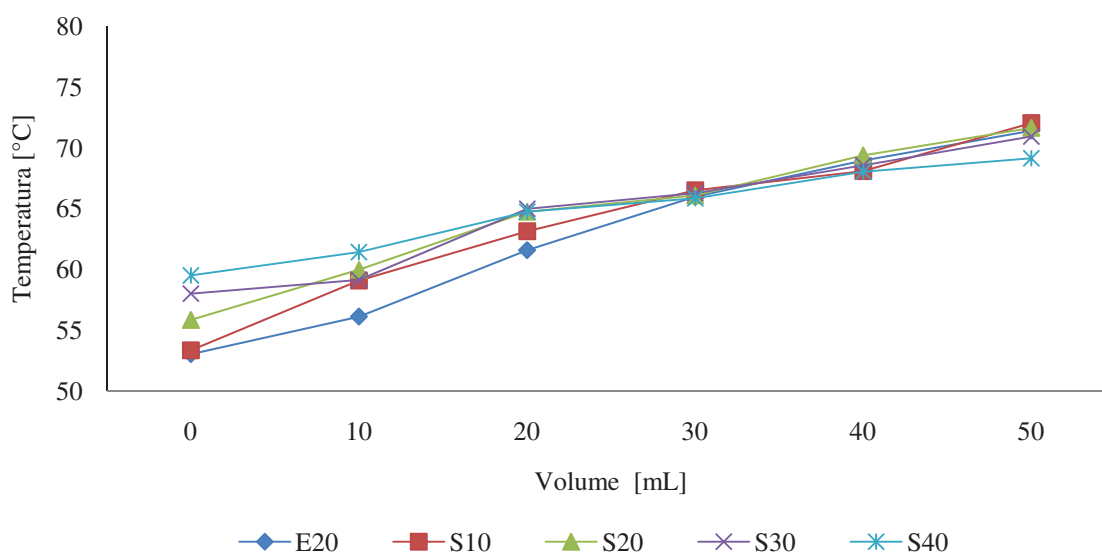
Tabela 9 - Pontos da curva de destilação controlados pela ANP

% Volume destilado	10 mL	50 mL	90 mL	
Limite de temperatura	Máx.	Máx.	Min.	Máx.
Gasolina C	65	80	145	190
Gasolina A	65	120	155	190

Fonte: Brasil (2011h)

Em última análise, todas as misturas (E5, E10, E15, E20 e E25, além de E0) encontram-se abaixo do limite de 190°C, estabelecidos para os 90 mL destilados, e também não configura adulteração. Com isto, demonstra-se que a adulteração da gasolina A com excesso de AEAC (até 25% v/v) não é detectada através das curvas de destilação. Em seus estudos, Takeshita (2006) observou que somente as misturas com teores de AEAC acima de 45% v/v não atendem ao limite mínimo de 145°C para os 90 mL destilados, permanecendo abaixo desta temperatura. De acordo com os estudos da autora, este foi o único limite que indicou fraude para misturas de gasolina A com teores acima de 45% v/v de AEAC.

A figura 3 mostra as temperaturas relativas às curvas de destilação para as misturas S10, S20, S30 e S40, além do E20, entre a primeira gota destilada (0 mL) até o volume de 50 mL destilados.

**Figura 15** - Curvas de destilação entre a primeira gota (0 mL) até 50 mL

Observando a figura 15, a primeira gota destilada indica uma diferença de 11% na temperatura de destilação entre E20 e S40. Verifica-se que o aumento gradual de SPB nas

misturas torna as temperaturas de destilação maiores para a primeira gota. Este fato pode estar relacionado às maiores temperaturas de ebulição do SPB no início da destilação, em relação à gasolina A (figura 13). Porém, a figura 15 indica que para o volume de 10 mL destilados, nenhuma mistura contendo SPB aparece acima do limite máximo de temperatura (65°C), definido em norma (BRASIL, 2011h). Da mesma forma, para 50 mL de volume destilado, não foram observados indícios de adulteração, já que as temperaturas permaneceram abaixo de 80°C . Diante do exposto, verifica-se que os volumes destilados mostrados na figura 15, entre 0 mL a 50 mL, se apresentam em conformidade com a resolução 57, apesar da diferença de temperatura (11%) para a primeira gota destilada entre as misturas E20 e S40. A figura 16 ilustra as curvas de destilação entre os volumes de 50 mL e 90 mL destilados.

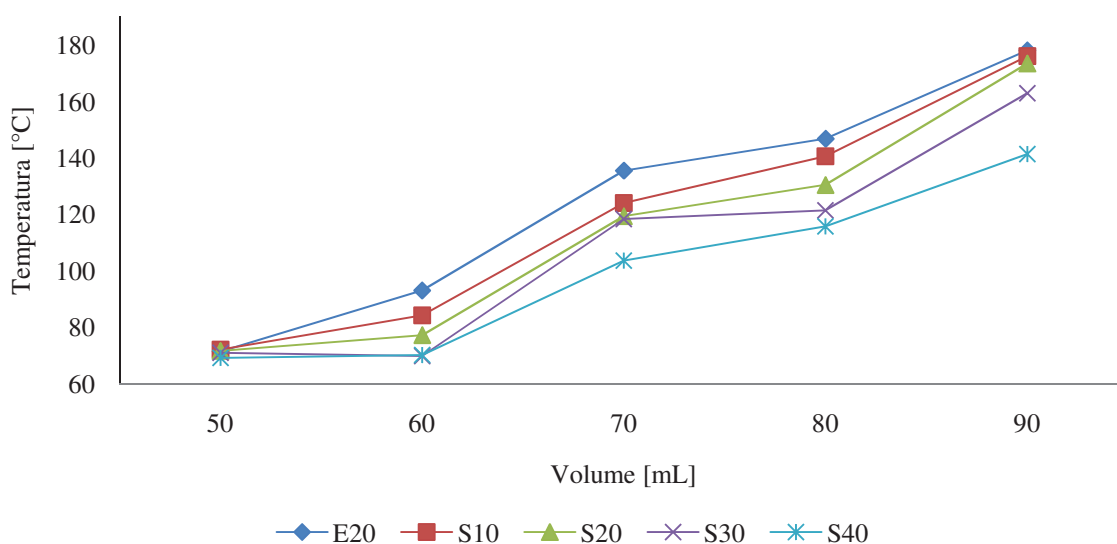


Figura 16 - Curvas de destilação entre 50 mL e 90 mL

Tem-se que, quanto menor o teor de SPB na mistura, mais súbito é o aumento nas temperaturas. Quando os volumes destilados se aproximam de 90 mL, constata-se a tendência de menores temperaturas de destilação para as misturas com maiores teores de SPB. Neste estudo, encontrou-se 21% de diferença nas temperaturas de destilação entre E20 e S40. A diferença já era esperada, uma vez que as temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos alifáticos presentes no SPB são inferiores às temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos que compõem a gasolina A (figura 13). No intuito de coibir a presença de contaminantes, a temperatura para 90 mL do combustível destilado não pode ser superior a 190°C e inferior 145°C para gasolina C (DIAS *et al.*, 2007; BRASIL, 2011h). Durante os ensaios, as temperaturas de destilação para as outras misturas (S10, S20 e S30) permaneceram dentro dos

limites estipulados, apenas a mistura S40 apresentou temperatura de 141°C, abaixo do limite de 145°C (BRASIL, 2011h). Não obstante, este estudo indica que este limite de temperatura não é eficiente para detectar a presença de determinadas proporções de contaminantes, considerando os limites estipulados pela NBR 9619 (ABNT, 2009). Os valores de temperatura e porcentagem de combustível destilado são similares aos resultados encontrados por Dagostin (2003), na qual a contaminação com SPB na gasolina A contendo 20% v/v de AEAC não foi detectada através dos limites estipulados para a curva de destilação. Em seu trabalho, a autora justifica isto, devido ao fato do SPB evaporar em faixas de temperaturas ligeiramente acima do AEAC (conforme pode ser observado na figura 13). A partir dos resultados obtidos neste estudo, corroborados pela literatura, verifica-se a dificuldade em determinar a adulteração de gasolina, pela legislação atual, quando misturada com teores de AEAC (até 25% v/v) e com teores de SPB (até 40% v/v) através da curva de destilação.

5.1.2 Teor de AEAC

As medidas do teor de AEAC nas misturas de gasolina A com AEAC respeitaram as proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% v/v, não demonstrando alterações. De maneira semelhante, não se verificou alterações nas misturas contendo SPB, na qual todas as misturas foram preparadas com 20% v/v de AEAC.

5.1.3 Massa específica

As tabelas 10, 11 e 12 apresentam os valores encontrados para a massa específica e os desvios padrão para três amostras, medidos conforme a NBR 7148 (ABNT, 2001). A tabela 10 informa os valores para cada componente (puro, sem mistura) e as tabelas 11 e 12, os valores para as misturas de gasolina A com AEAC e gasolina A com AEAC (em 20% v/v) e SPB, respectivamente.

Tabela 10 - Valores de massa específica para cada componente

Componentes	Gasolina A	AEAC	SPB
Massa específica [kg.m⁻³]	750 ±0,0	789 ±0,3	727,8 ±0,0

Tabela 11 - Valores de massa específica para as misturas de gasolina A e AEAC

Mistura	E5	E10	E15	E20	E25
Massa específica [kg.m⁻³]	750,5 ±0,0	751,2 ±0,3	751,8 ±0,3	754,2 ±0,3	758 ±0,0

Tabela 12 - Valores de massa específica para as misturas contendo gasolina A, AEAC e SPB

Mistura	S10	S20	S30	S40
Massa específica [kg.m⁻³]	752,2 ±0,3	751 ±0,3	750 ±0,0	746,2 ±0,0

Considerando que os combustíveis fósseis são formados de hidrocarbonetos, Gibbs *et al.* (2009) coloca que as variações nos valores de massa específica desses combustíveis líquidos geralmente são proporcionais às variações nos valores do poder calorífico¹². A tabela 10 mostra que os menores valores para a massa específica correspondem ao SPB, este fato pode indicar um menor poder calorífico para este composto. O mesmo autor coloca que isto não se aplica ao AEAC, que não é fóssil, pois apesar de apresentar maior massa específica, a presença de oxigênio na cadeia carbônica reduz o poder calorífico deste componente.

Os valores típicos para a massa específica da gasolina A, mais 20% v/v de AEAC (E20) não são especificados pela resolução 57 (BRASIL, 2011b), porém a faixa típica de massa específica situa-se entre 730 e 770 kg.m⁻³ (BRASIL, 2011i). Nas tabelas 11 e 12, nenhuma mistura apresentou valores fora da faixa típica. Verifica-se, contudo, o aumento da massa específica da mistura de combustível com aumento do teor de etanol (tabela 11) e o inverso é verificado na tabela 12, pois a massa específica do SPB é menor que a da gasolina A.

5.1.4 Cor e aspecto

A figura 17 exhibe as cinco misturas de combustíveis (S10, S20, S30 e S40, além do E20), assim como cada um dos componentes que originaram as misturas, dispostos em tubos de ensaio para avaliação pelo método visual.

¹² Os valores de poder calorífico superior e massa específica para a gasolina são 8.325 kcal.L⁻¹ e 0,742 kg.m⁻³ respectivamente, enquanto que para o diesel estes valores são 9.160 kcal.L⁻¹ e 852 kg.m⁻³ (BR DISTRIBUIDORA, 2013b).

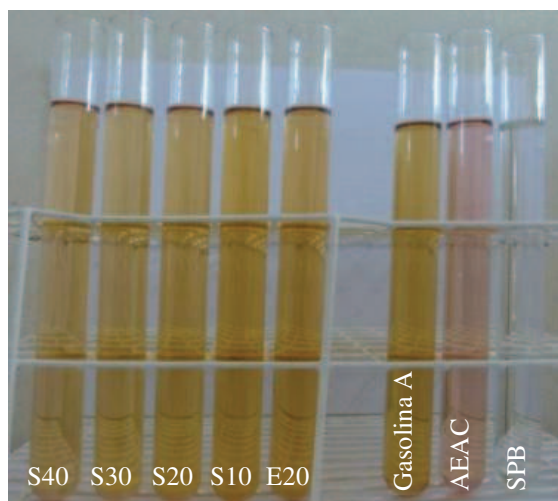


Figura 17 - Cor e aspecto das misturas estudadas

Com a gradual adição de SPB nas amostras, verifica-se pelo método visual (ABNT, 2011), alteração na coloração das misturas de combustível, de uma tonalidade amarelada (E20) até um amarelo claro (S40). Este fato está associado com a diluição da gasolina A pelo SPB, uma vez que as colorações dos componentes que originaram as misturas, são de tonalidade amarelada para a gasolina A e incolor para o SPB (figura 17). Não obstante, todas as amostras apresentaram aspecto límpido e isento de impurezas.

5.2 Avaliação das emissões gasosas à carga constante e variação do teor de etanol na mistura

Esta seção apresenta os resultados dos ensaios realizados seguindo o procedimento descrito no item 4.3.1, que avalia o comportamento das concentrações dos gases CO, HC e NO_x em função tanto da variação do fator lambda (λ), fornecidos pelo analisador automático, quanto das misturas gasolina/AEAC. Considerou-se aqui somente o primeiro conjunto de misturas, gasolina A com AEAC (E5, E10, E15, E20 e E25), além da gasolina A (E0).

5.2.1 Análise geral das emissões de CO, HC e NO_x variando-se o fator lambda (λ)

A figura 18¹³ mostra, de forma geral, o perfil na concentração para cada gás CO, HC e NO_x, considerando as 30 medidas obtidas para todas as misturas (E5, E10, E15, E20 e E25 além da gasolina A - E0) e caracterizadas pela restrição de ar na mistura ar-combustível

¹³ Os valores referentes a figura 18 encontram-se no Anexo deste trabalho.

(relativo à variação no curso do afogador) - Verifica-se pela figura, correlação entre a variação nas concentrações dos gases com valores do fator λ , fornecidos pelo analisador automático de gases.

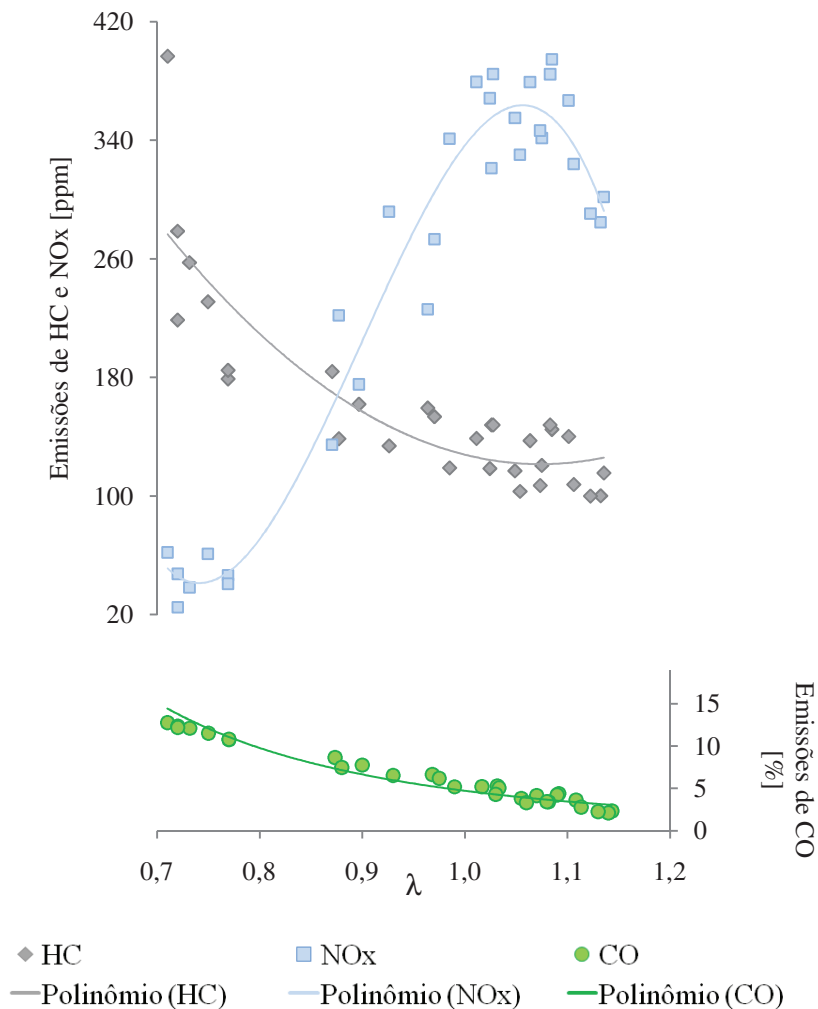


Figura 18 - Influência do fator λ nas concentrações de CO, HC e NO_x

Observa-se semelhança entre a figura 18 e a figura 2, página 25 (influência da relação ar-combustível na geração de gases poluentes), descrita por Heywood (1988), apresentada no item 3.2. De uma maneira geral, quando o ar foi restringido (curso do afogador totalmente fechado), a mistura se tornou rica e menores valores de λ foram observados. Nestas condições, os gases de escape apresentaram as maiores concentrações nas emissões de CO e HC, porém menores concentrações de NO_x. Com a progressiva abertura do afogador (e consequente empobrecimento da mistura), os valores de λ tendem a aumentar e, com isso, as concentrações de CO e HC reduziavam enquanto que as concentrações de NO_x aumentavam até

a região em que λ assumiu valores ligeiramente acima de um (mistura mais pobre). A partir desta região, manteve-se a tendência de redução nas concentrações de CO, com redução significativa nas concentrações de NO_x e um ligeiro aumento nas concentrações de HC.

A variação nas concentrações de CO é justificada pela mudança na quantidade de oxigênio durante a queima de combustível, uma vez que a formação de CO está ligada à queima incompleta do combustível por falta de O₂ (RUTZ e JANSSEN, 2008). Como o oxigênio contribui para a conversão de átomos de carbono do combustível em CO₂, a sua escassez resulta em um maior volume de CO emitido nos gases de escape (queima incompleta). O aumento do valor de λ significa maiores quantidades de oxigênio na mistura ar-combustível, favorecendo a queima completa. Pela figura 18, observa-se que as menores concentrações de CO emitidos nos gases de escape foram justamente obtidas quando os valores de λ se elevaram acima da unidade.

A mesma tendência se observou para as concentrações de HC totais emitidos nos gases de escape, apresentando maiores valores na região onde λ assume os menores valores e decrescendo com o aumento de λ . Conforme já reportado, a falta de oxigênio (característico de misturas ricas) leva à combustão incompleta por excesso de combustível, resultando em elevadas concentrações de HC, cuja maior parcela provavelmente é de hidrocarbonetos parcialmente queimados (HEYWOOD, 1988; TAYLOR, 1995). No entanto, verifica-se redução nas concentrações de HC com o aumento de λ até a região onde λ assume valores ligeiramente acima da unidade (combustão próxima a da estequiométrica), quando então, diferentemente das emissões de CO, as concentrações de HC tornam a aumentar novamente. Isto ocorre porque em regiões onde λ assume valores acima da unidade, ocorre mistura pobre pela falta de combustível, conseqüentemente podem ocorrer falhas no processo de combustão, aumentando a emissão de combustível não queimado junto com os gases de exaustão (como se vê nesse caso, predominando as emissões de HC não queimados) (HEYWOOD, 1988; TAYLOR, MORAN e BELL, 1996; WU, 2004).

Como as reações que governam a geração de NO_x diferem daquelas que influenciam as emissões de CO e HC, as concentrações nas emissões destes três gases divergem significativamente (CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003). A formação de NO_x é resultado da oxidação dos próprios componentes do ar (O₂ e N₂) em função das altas temperaturas (BAIRD, 2002). Portanto, o aumento na concentração deste gás está relacionado com a forma como se dá a combustão dentro do cilindro. Quando a combustão não é estequiométrica (com valores de λ distantes da unidade), uma fração da energia química do combustível presente na

mistura A/C não é liberada dentro da câmara de combustão, correspondendo a menores temperaturas em comparação com combustões onde os valores de λ se aproximam da unidade. Posto isto, como as maiores temperaturas são observadas na combustão estequiométrica, as maiores concentrações de NO_x ocorrem quando o fator λ se aproxima da unidade (HEYWOOD, 1988). Isto é corroborado pela figura 18, onde se verifica que as maiores concentrações de NO_x ocorreram quando a combustão alcançou as maiores temperaturas, ou seja, na combustão próxima da estequiométrica, quando λ está próxima da unidade. Menores valores de concentração de NO_x são verificados para menores valores de λ (misturas ricas) e uma tendência de redução nas emissões de NO_x para maiores valores de λ , quando as misturas se tornavam pobres.

5.2.2 Análise das emissões correlacionando o fator λ em conjunto com os teores de etanol adicionados à gasolina

A figura 18 mostrou, de forma geral, as consequências nas emissões de CO, HC e NO_x , quando se restringiu ar ou combustível durante o processo de combustão (para todas as misturas gasolina/AEAC). A figura 19 por sua vez, apresenta, separadamente, o perfil de concentração dos gases de escape, considerando as variações do lambda para cada mistura gasolina/AEAC.

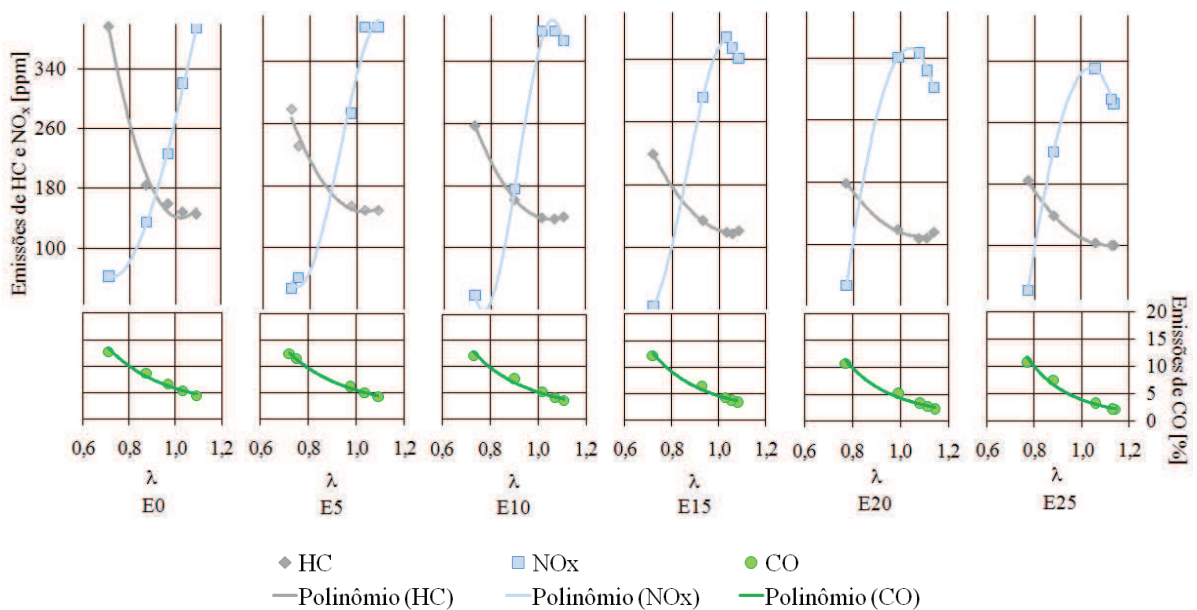


Figura 19 - Influência do fator λ para diferentes misturas de gasolina A com AEAC

Comparando as curvas, verifica-se redução nas emissões dos três gases estudados (graficamente mais evidente para o HC e menos evidente para o CO) em função do aumento do teor de AEAC à gasolina A. Confrontando as misturas E0 e E25, para o menor valor de λ , as emissões de CO, HC e NO_x reduziram 15%, 53% e 34%, enquanto que para o maior valor de lambda, 52%, 31% e 16% respectivamente. Percebe-se que reduções nas emissões de CO são susceptíveis ao enriquecimento de oxigênio proveniente do AEAC. Segundo coloca Wu (2004), este efeito está relacionado à maior quantidade de oxigênio presente no AEAC, contribuindo para a combustão total do combustível. No que diz respeito ao HC, as reduções nas concentrações deste poluente também podem estar associadas ao maior teor de oxigênio presente no AEAC e à melhora na qualidade de combustão dentro do cilindro de combustão, devido ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível (HEYWOOD, 1988), mesmo em misturas ricas. Com relação às emissões de NO_x, como a carga utilizada neste procedimento foi alta (2000 W), a redução nas concentrações deste gás pode estar relacionada ao aumento de λ . Através da figura 19, observa-se que, com a gradual adição de etanol, os pontos de NO_x se afastam da unidade, tendendo para valores maiores que um. Hsieh *et al.* (2002) estudaram a combustão das misturas E0, E5, E10, E20 e E30, e observaram que a adição de etanol torna a razão A/C mais pobre nas cargas mais altas. Além disso, segundo West *et al.* (2008), motores como o utilizado neste estudo (que operam com carburador), apresenta aumentos de λ acima da unidade, por não possuírem mecanismos capazes de compensar as misturas de A/C em função dos gases de exaustão. Como a variação do fator λ está relacionada à variação da temperatura dentro da câmara de combustão (HEYWOOD, 1988), o aumento de λ acima da unidade resulta na redução na temperatura, e consequentemente, na redução de formação de NO_x nos gases de exaustão.

5.3 Avaliação do desempenho de consumo do motor

Os resultados de desempenho de consumo, mostrados nesta seção, correspondem aos valores para todos os conjuntos de misturas, conforme o procedimento descrito no item 4.3.2 e 4.4. Primeiramente, são apresentados e discutidos os resultados para o primeiro conjunto de misturas (E0, E5, E10, E15, E20 e E25) e em seguida para segundo conjunto de misturas (S10, S20, S30 e S40). Apesar de os ensaios de desempenho de consumo do motor terem sido realizados seguindo a ordem apresentada na tabela 7 da seção 4.3.2 (do ciclo de ensaio 1, de 2000W, para o 6, sem aplicação de carga), para favorecer a análise e discussão dos resultados,

optou-se por inverter a ordem de apresentação dos dados, considerando os valores da menor para a maior carga (inicialmente 0 e finalmente 2000 W).

5.3.1 Desempenho de consumo para as misturas com gasolina A e AEAC

A tabela 13 apresenta os valores de consumo mássico (Cm) para as misturas de gasolina A com AEAC em função da carga aplicada no motor-gerador.

Tabela 13 - Consumo mássico para misturas de gasolina A e AEAC

Mistura de combustível	Consumo mássico [g.min ⁻¹]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E0	6,43 ±	7,12 ±	8,27 ±	10,54 ±	14,96 ±	15,38 ±
	0,06 _(d)	0,12 _(d)	0,07 _(c)	0,04 _(e)	0,40 _(d)	0,24 _(d)
E5	6,96 ±	7,28 ±	8,76 ±	10,74 ±	15,26 ±	15,66 ±
	0,04 _(c)	0,05 _(cd)	0,14 _(b)	0,08 _(d)	0,08 _(c)	0,20 _(d)
E10	7,11 ±	7,72 ±	8,94 ±	11,12 ±	15,38 ±	16,06 ±
	0,20 _(c)	0,36 _(b)	0,24 _(b)	0,14 _(c)	0,15 _(c)	0,25 _(c)
E15	7,15 ±	7,49 ±	8,86 ±	11,63 ±	15,80 ±	16,16 ±
	0,27 _(bc)	0,15 _(bc)	0,46 _(b)	0,26 _(b)	0,24 _(b)	0,05 _(bc)
E20	7,36 ±	7,77 ±	8,95 ±	11,49 ±	16,06 ±	16,36 ±
	0,23 _(ab)	0,15 _(b)	0,18 _(b)	0,14 _(b)	0,08 _(ab)	0,14 _(ab)
E25	7,41 ±	8,07 ±	9,33 ±	11,81 ±	16,28 ±	16,54 ±
	0,13 _(a)	0,33 _(a)	0,20 _(a)	0,11 _(a)	0,08 _(a)	0,32 _(a)

A análise de variância ao nível de cinco por cento de probabilidade¹⁴ indica que as médias seguidas pela mesma letra, mostradas na tabela 13, não diferem estatisticamente. A figura 20 representa os valores da tabela 13 com os respectivos desvios padrão, acima de cada coluna.

¹⁴ Os resultados da análise de variância para o consumo mássico para as misturas de gasolina A e AEAC encontram-se anexo.

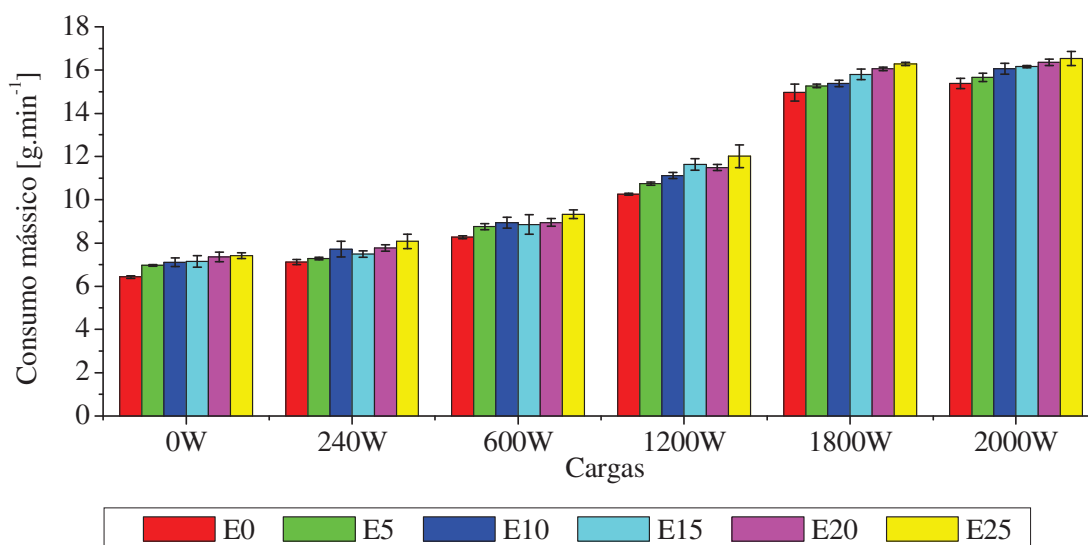


Figura 20 - Cm para misturas de gasolina A e AEAC em função da carga aplicada.

Observa-se, pela figura 20, que à medida que se elevam as porcentagens de AEAC na gasolina A, em geral há um aumento no consumo mássico para todos os seis ciclos de ensaio. Este comportamento pode ser atribuído ao elevado teor de oxigênio contido no etanol (35% em massa), que resulta em um poder calorífico aproximadamente 70% menor, se comparado à gasolina A (NIGRO, 2009; SILVA, 2008). Além disso, o etanol tem proporção estequiométrica de 8,4:1 (8,4 partes de ar para uma parte de etanol) enquanto que a gasolina tem 13,5:1, ou seja, para uma mesma massa de ar, é utilizado aproximadamente 60% a mais de massa de etanol (WU, 2004). Observa-se ainda um aumento do consumo mássico quando as cargas sobem. Este fato se justifica pela maior intensidade do campo magnético no gerador, responsável pela geração de energia elétrica e que demanda maiores torques no eixo do motor.

O aumento no consumo de combustível para maiores cargas também se correlaciona à variação de temperaturas dos gases de exaustão (medidas na parede externa do escapamento do motor), como mostra a figura 21.

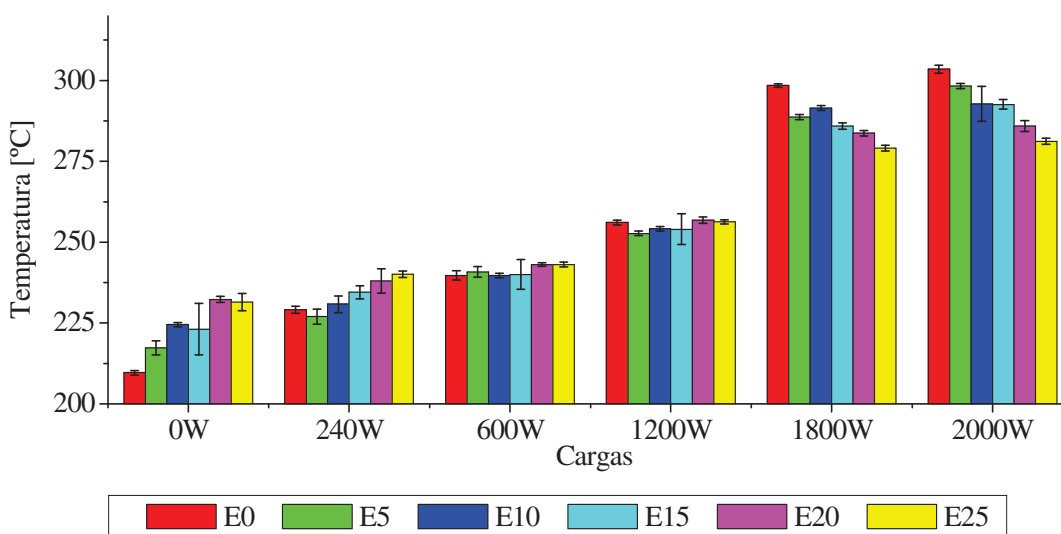


Figura 21 - Variação da temperatura dos gases de exaustão em função das cargas aplicadas e teores de AEAC na mistura.

Constata-se, pela figura 21, que as menores temperaturas foram obtidas na menor carga (0 W), estando entre 200 e 230°C. Em geral, conforme as cargas foram aumentando, as temperaturas dos gases do escapamento elevaram-se devido a maior intensidade do campo magnético no gerador, responsável pela geração de energia elétrica para suprir a carga demandada. Esta alteração de temperaturas resulta em um melhor aproveitamento termodinâmico do combustível. Segundo Heywood (1988), a qualidade da queima do combustível (ou aproveitamento termodinâmico do combustível) está relacionada com a razão da mistura ar-combustível (A/C) injetada dentro da câmara de combustão e, conforme a figura 18, menores consumos de combustível (menores volumes de mistura A/C injetados) ocorrem nos regimes de menores cargas. Quanto maior o volume de mistura injetada (maior consumo), maiores são as temperaturas, pressões e torque produzido no eixo do motor. Assim, quanto maiores a razão de mistura A/C injetadas mais energia é entregue pelo combustível dentro da câmara de combustão. Conseqüentemente, melhora-se a qualidade da queima do comburente, queimando-se a parcela do combustível que eventualmente não seria carbonizada, assim como outros gases gerados durante o processo de combustão, como o CO e os HC parcialmente queimados, que provavelmente seriam emitidos como gases de exaustão (HEYWOOD, 1988).

Porém, a figura 21 também mostra que, para cada mistura de combustível e cargas avaliadas, a temperatura variou de modo diferenciado. À medida que se aumentou a proporção de AEAC nas misturas para as menores cargas (0 e 240 W), notou-se uma tendência de aumento nas temperaturas. Por outro lado, para as maiores cargas (1800 e 2000

W), esta tendência se inverteu, ocorrendo redução de temperatura. A tendência de aumento na temperatura – para as menores cargas (0 e 240 W) – pode estar associada à maior entalpia de vaporização do AEAC (em comparação com a gasolina). Quanto maior o volume proporcional de AEAC na mistura A/C, menores são as temperaturas na admissão do motor (devido à maior entalpia de vaporização do AEAC). Isto aumenta o rendimento volumétrico de êmbolo, pois a densidade da mistura aumenta (também decorrente do aumento do consumo de combustível – figura 20). Como há mais mistura de combustível para queimar, há maior liberação de energia e assim, maior temperatura na câmara de combustão (SILVA, 2008; CAN *et al.*, 2005 e STONE, 1999 *apud* KOÇ *et al.*, 2009). Contudo, a tendência de redução de temperatura nas maiores cargas (1800 e 2000 W), quando se aumentou a proporção de AEAC, pode estar relacionada a alterações nos valores do fator λ . Segundo West *et al.* (2008), como o motor utilizado neste estudo opera com carburador, este não possui mecanismos capazes de compensar as misturas de A/C em função dos gases de exaustão; assim, a adição de combustíveis oxigenados (como o AEAC) à gasolina resulta em aumentos no fator λ para todas as cargas e, conforme reportado no item 3.2, a variação do fator λ está relacionada à variação da temperatura dentro da câmara de combustão (HEYWOOD, 1988). Este fato também foi observado em estudos semelhantes (CATALUÑA, 2008; WU, 2004). Posto isto, a figura 22 apresenta as medidas obtidas para as cinco misturas de gasolina A com AEAC, mais o E0 considerando a variação a relação A/C, medida pelo fator lambda (λ).

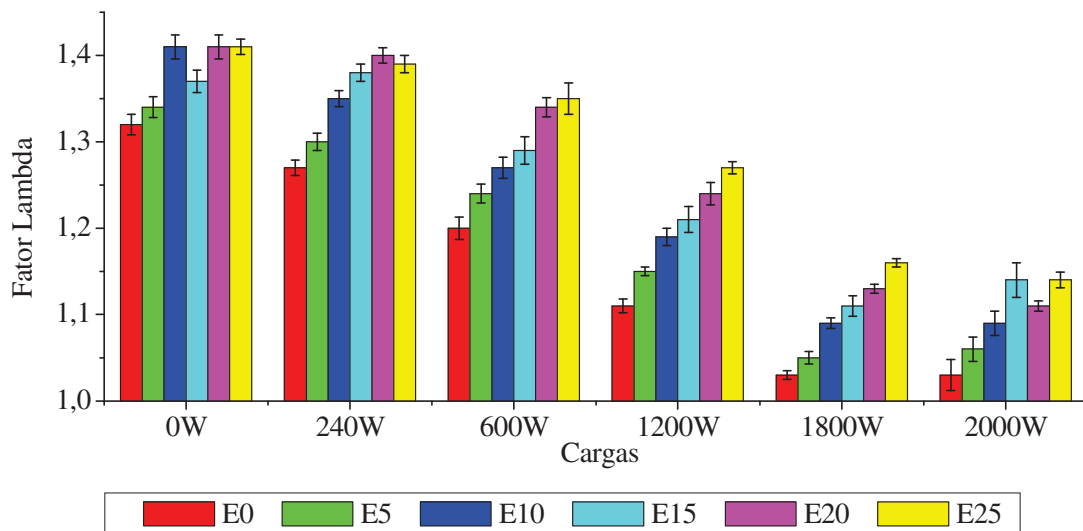


Figura 22 - Variação dos fatores lambda em função das cargas aplicadas e teores de AEAC na mistura

Pela figura 22, vê-se que λ está acima da unidade para todas as misturas. Observa-se, ainda, que à medida que a carga aplicada ao sistema motor-gerador aumenta, o fator lambda diminui, aproximando-se da unidade, principalmente nas misturas com menor teor de AEAC. O valor de λ mais próximo da unidade implica em uma combustão mais próxima da estequiométrica, resultando diretamente em um melhor aproveitamento químico do combustível, uma vez que a combustão estequiométrica está associada a maiores temperaturas dentro da câmara de combustão (HEYWOOD, 1988). Este fato condiz com as variações de temperatura observadas para as maiores cargas (1800 e 2000 W) na figura 21, onde as maiores temperaturas são observadas para E0 e as menores temperaturas para E25. Esta ocorrência também foi verificada por Silva (2008) e Cataluña (2008a). Bayraktar (2005) propôs um modelo teórico para misturas de etanol à gasolina e também estudou as variações no fator lambda (λ), em função de experimentos com motor, para diversas misturas contendo este dois combustíveis. Os resultados desses estudos apontam para a redução de λ , quando se aumentam as cargas, independentemente das misturas. Outro estudo, realizado por Hsieh *et al.* (2002), que considerou as misturas E0, E5, E10, E20 e E30, concluiu que em sistemas mecânicos (operado com carburador), a adição de etanol torna a mistura A/C mais pobre para cargas mais altas, corroborando com os valores do fator λ encontrados neste estudo.

A figura 23 mostra os resultados do consumo específico (*bsfc*), que é a razão entre o consumo mássico e a carga aplicada.

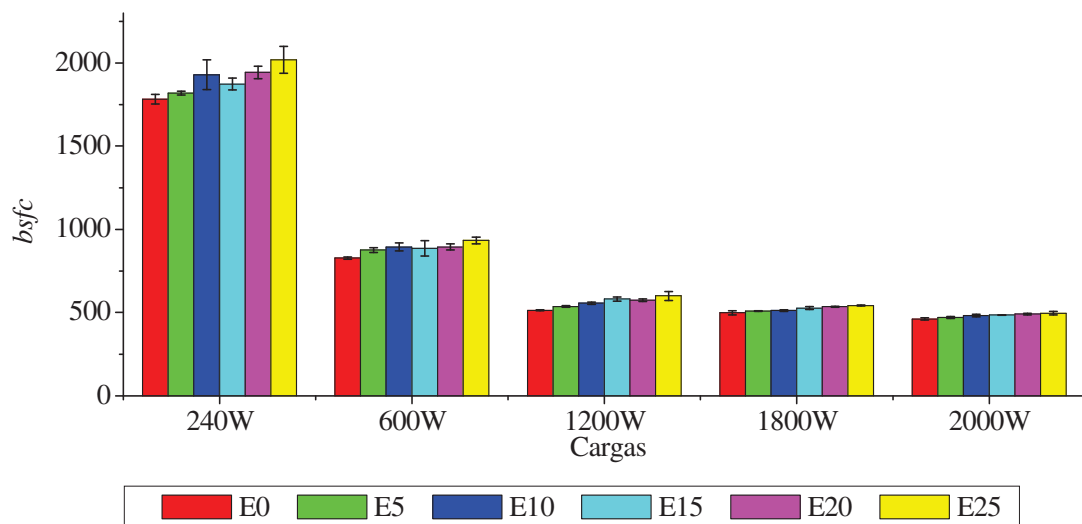


Figura 23 - *bsfc* para misturas contendo gasolina A e AEAC

Conforme a definição deste parâmetro (equação 4), o *bsfc* é diretamente proporcional ao consumo mássico e inversamente proporcional à carga aplicada. Para cargas muito baixas, o *bsfc* assume valores extremamente altos; por outro lado, os valores de *bsfc* reduzem à medida que as cargas aumentam. Heywood (1988) apresentou curvas de desempenho de motores que exibem aumento do *bsfc* em função da redução da carga em motores que operam à velocidade constante. Segundo o autor, isto se deve a perdas de eficiência mecânica em razão das reduções da pressão específica do motor e que tais perdas estão associadas em grande parte a forças de atrito e ao baixo aproveitamento termodinâmico do combustível na câmara de combustão.

5.3.2 Desempenho de consumo para as misturas com gasolina A, AEAC e SPB

As médias dos valores de consumo mássico para o segundo conjunto de misturas, ou seja, para as misturas preparadas com gasolina A, 20% v/v de AEAC, e SPB (S10, S20, S30 e S40) são mostradas na tabela 14. Para fins de comparação com um combustível que respeita as especificações normativas (isento de adulteração), a tabela também mostra os valores obtidos para E20 (já que todas as misturas com SPB foram obtidas a partir da mistura E20).

Tabela 14 - Consumo mássico para misturas com gasolina A, AEAC e SPB

Mistura de combustível	Consumo mássico [$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$]					
	Cargas [W]					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E20	7,36 ±	7,77 ±	8,95 ±	11,49 ±	16,06 ±	16,36 ±
	0,14 _(c)	0,47 _(c)	0,41 _(d)	0,08 _(b)	0,70 _(ab)	0,09 _(c)
S10	8,50 ±	8,84 ±	10,34 ±	12,72 ±	16,28 ±	16,76 ±
	0,43 _(ab)	0,27 _(ab)	0,31 _(b)	0,06 _(a)	0,65 _(a)	0,10 _(ab)
S20	8,35 ±	8,62 ±	9,92 ±	12,41 ±	16,08 ±	16,52 ±
	0,26 _(b)	0,09 _(b)	0,52 _(c)	0,16 _(a)	0,07 _(a)	0,13 _(bc)
S30	8,45 ±	8,62 ±	9,98 ±	12,53 ±	15,99 ±	16,54 ±
	0,22 _(ab)	0,13 _(b)	0,13 _(bc)	0,58 _(a)	0,32 _(b)	0,37 _(bc)
S40	8,72 ±	9,00 ±	10,84 ±	12,65 ±	16,37 ±	16,88 ±
	0,23 _(a)	0,15 _(a)	0,18 _(a)	0,14 _(a)	0,08 _(ab)	0,14 _(a)

A partir do teste estatístico¹⁵, verifica-se uma variação estatística significativa pouco representativa, apesar da classificação das letras apontarem para uma ordem crescente na medida em que se reduz a quantidade de SPB nas misturas (com exceção para a carga de 1800 W). A figura 24 representa os valores da tabela 14 com os respectivos desvios padrão.

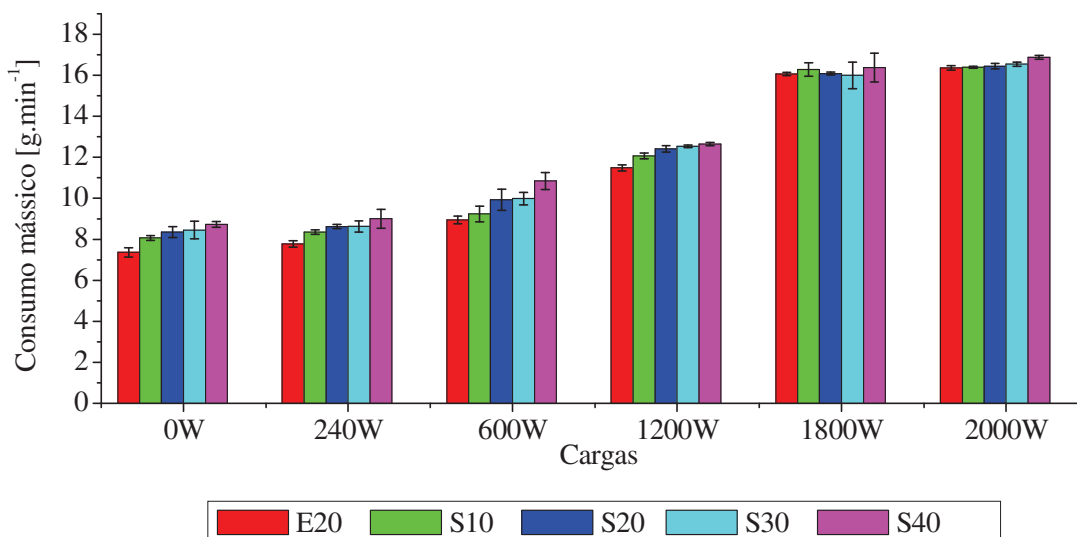


Figura 24 - C_m para misturas com gasolina A, AEAC e SPB em função da carga aplicada

Vários autores citam que a adição de solventes, incluindo o SPB aumenta o consumo mássico de combustível (TAKESHITA, 2006; ALEME, 2008; LIMA e HIDALGO,2011). Neste estudo, a exemplo do que fora observado na figura 20, o consumo mássico das misturas de gasolina com adulerante também aumentou com a ampliação da carga aplicada. Comparando as misturas E20 e S40 para as cargas de 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W, o aumento de C_m observado foi 16%, 14%, 17%, 9%, 2% e 3%, respectivamente. Em geral, este aumento indesejável pode estar relacionado à menor massa específica do SPB (em torno de $727,8 \text{ kg.m}^{-3}$) em relação à gasolina (com valores médios de 750 kg.m^{-3}) e que resulta em um menor poder calorífico (GIBBS *et al.* 2009).

Os valores para o consumo específico de combustível ($bsfc$) são mostrados na figura 25.

¹⁵ Os resultados da análise de variância para o consumo mássico para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB encontram-se anexo.

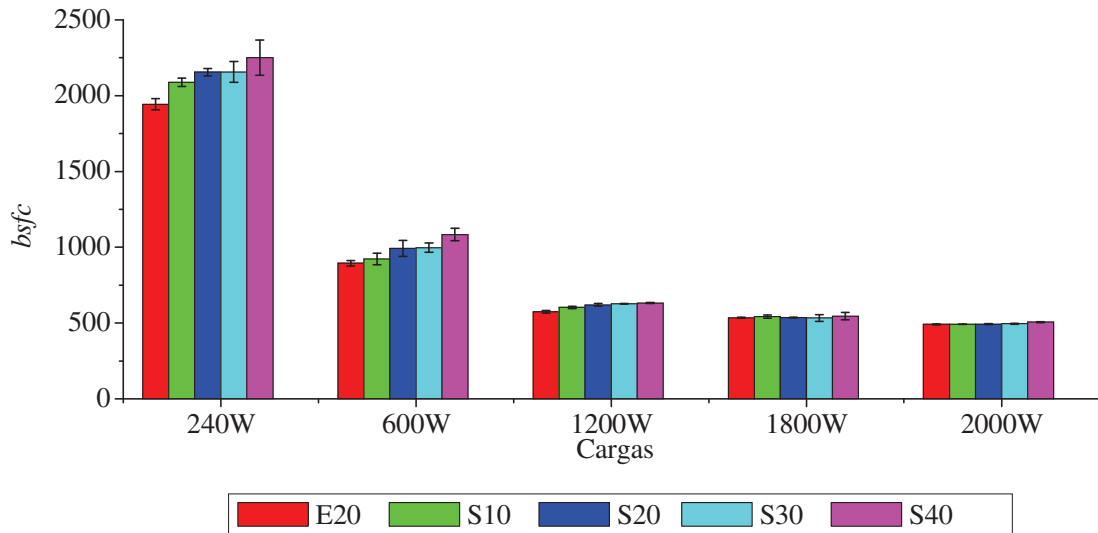


Figura 25 - *bsfc* para misturas contendo gasolina A, AEAC e SPB

Observa-se na figura 25, o mesmo comportamento verificado na figura 23 (que demonstra o *bfs* para misturas de gasolina A com AEAC). O *bsfc* para misturas com gasolina A, AEAC e SPB também tendem a aumentar para as cargas menores, porém, ressalta-se que o aumento no consumo específico ocorre mesmo mantendo-se o teor de etanol constante.

5.4 Avaliação das emissões gasosas variando carga e combustíveis

Assim como na seção anterior, a avaliação das emissões gasosas mostrada nesta seção corresponde aos valores para todos os conjuntos de misturas, inicialmente considerando o primeiro conjunto de misturas (gasolina A e AEAC) e, finalmente, o segundo (gasolina A, AEAC e SPB). Também nesta seção, a apresentação dos resultados foi invertida, apresentando os valores da menor para a maior carga (0 e 2000W respectivamente).

5.4.1 Emissões de CO para misturas com gasolina A e AEAC

As concentrações de CO, para os gases de exaustão do motor de combustão, quando operado com misturas de gasolina A com AEAC são mostrados na tabela 15.

Tabela 15 - Emissões de CO para misturas de gasolina A e AEAC

Mistura de combustível	Emissões de CO [%]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E25	2,09 ±	1,73 ±	1,29 ±	1,28 ±	1,69 ±	1,69 ±
	0,08 _(e)	0,10 _(f)	0,14 _(f)	0,09 _(f)	0,05 _(f)	0,07 _(f)
E20	2,36 ±	2,02 ±	1,78 ±	1,83 ±	2,27 ±	2,36 ±
	0,10 _(d)	0,08 _(e)	0,13 _(e)	0,11 _(e)	0,06 _(e)	0,06 _(e)
E15	2,81 ±	2,16 ±	2,47 ±	2,42 ±	3,01 ±	2,69 ±
	0,12 _(c)	0,07 _(d)	0,14 _(d)	0,18 _(d)	0,12 _(d)	0,12 _(d)
E10	2,16 ±	2,52 ±	2,89 ±	3,01 ±	3,56 ±	3,45 ±
	0,13 _(e)	0,09 _(c)	0,13 _(c)	0,07 _(c)	0,05 _(c)	0,15 _(c)
E5	3,15 ±	3,28 ±	3,48 ±	3,69 ±	4,38 ±	4,06 ±
	0,13 _(b)	0,11 _(b)	0,09 _(b)	0,08 _(b)	0,06 _(b)	0,15 _(b)
E0	3,64 ±	3,96 ±	4,35 ±	4,53 ±	4,94 ±	4,89 ±
	0,10 _(a)	0,08 _(a)	0,14 _(a)	0,11 _(a)	0,06 _(a)	0,19 _(a)

A figura 26 mostra os valores mostrados na tabela 15. Em uma primeira análise, verifica-se alteração apenas na média referente à mistura E10 na carga de 0 W; para os outros valores, é evidente a significância estatística entre as médias, quando avaliadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade¹⁶.

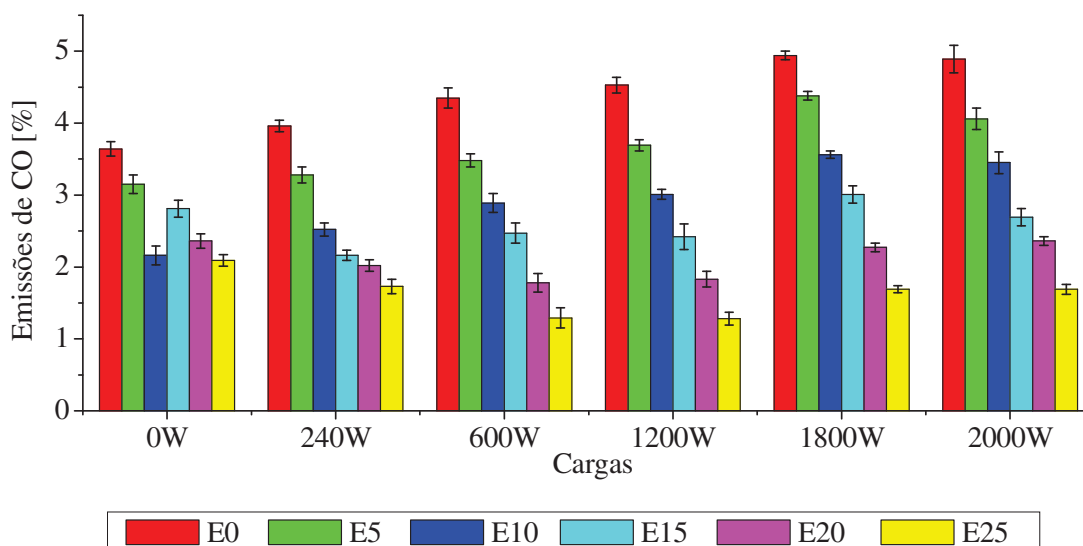


Figura 26 - Emissões de CO para misturas com gasolina A e AEAC

¹⁶ Os resultados da análise de variância para concentrações de CO para as misturas de gasolina A e AEAC encontram-se anexo.

A figura 26 exibe a tendência de redução nas concentrações de CO à medida que se aumentou a proporção de AEAC nas misturas. Comparando os valores de emissões de CO entre E0 e E25, as reduções observadas foram 75%, 130%, 238%, 254%, 192% e 189% para as cargas 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W respectivamente. Pela mesma figura, constata-se ainda que, a exemplo do fator lambda (λ) (observado na seção 3.2), as emissões de CO também se alteram conforme o incremento de cargas ao motor. Examinando apenas o E0, observa-se na figura 22 (seção 5.3.1), que nas maiores cargas (1800 e 2000 W), o fator λ está mais próximo da unidade (onde também se observam as maiores temperaturas – figura 21), diferente do que ocorre para as menores cargas; assim, a partir da figura 22, pode-se supor que nas menores cargas se observam as menores emissões de CO, já que estas reduzem quando λ assume valores crescentes acima da unidade ($\lambda > 1$) (conforme reportado no item 3.2). Também, seria razoável afirmar que o aumento do consumo mássico de combustível (C_m), devido ao aumento das cargas, deveria proporcionar maiores concentrações de CO na exaustão do motor (dada a maior massa de combustível e quantidade de carbono presente dentro da câmara de combustão). Porém, com a elevação das cargas, o aumento das emissões de CO não seguiu a mesma proporção de aumento do C_m . Ou seja, enquanto o C_m aumentou 58% (comparando 0 e 2000 W para E0 - figura 20 da seção 5.3.1), as emissões de CO subiram apenas 25% (comparando 0 e 2000 W para E0 - figura 24). Este fato pode estar relacionado ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível (HEYWOOD, 1988), pois o fato de λ se apresentar mais próximo da unidade nas maiores cargas (1800 e 2000 W), indica que a combustão é aproximadamente estequiométrica, onde maiores temperaturas são observadas (figura 21). Assim, para este segundo procedimento, onde se variou as cargas, observou-se que apesar do fator λ estar muito acima da unidade nas menores cargas e mais próximo da unidade para as maiores cargas (figura 22), a variação das concentrações de CO também foi influenciada pela variação das cargas aplicadas ao motor.

Além da influência das cargas aplicadas ao motor, a figura 26 também mostra que as concentrações de CO também se alteram em função da diluição do AEAC à gasolina A. Observa-se que, com a adição de AEAC, menores concentrações de CO são encontradas (para um mesmo valor de carga) Estas reduções podem estar relacionadas à combustão mais eficiente (combustão completa), devido ao maior conteúdo de oxigênio presente no AEAC. Outros autores também constataram a redução nas emissões de CO decorrente da adição de AEAC na gasolina (BATA, ELOND e RICE 1989; HSIEH, *et al.*, 2002; JIA, *et al.*, 2005; WEST *et al.*, 2008; WU, *et al.*, 2004 e YANG, *et al.*, 2012).

5.4.2 Emissões de HC para misturas com gasolina A e AEAC

A tabela 16 mostra os resultados obtidos para as concentrações das emissões de HC para as misturas de gasolina A com AEAC.

Tabela 16 - Emissões de HC para misturas de gasolina A e AEAC

Mistura de combustível	Emissões de HC [ppm]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E25	68 ±	75 ±	82 ±	92 ±	120 ±	143 ±
	1,5 _(f)	2,4 _(e)	5,1 _(f)	4,4 _(e)	4,7 _(d)	8,0 _(b)
E20	76 ±	73 ±	86 ±	95 ±	110 ±	117 ±
	2,3 _(e)	3,7 _(f)	1,6 _(e)	1,1 _(d)	1,4 _(f)	2,0 _(d)
E15	94 ±	94 ±	104 ±	109 ±	113 ±	117 ±
	3,6 _(c)	1,6 _(d)	1,2 _(d)	1,3 _(c)	2,4 _(e)	1,2 _(d)
E10	86 ±	101 ±	112 ±	120 ±	142 ±	150 ±
	1,7 _(d)	0,7 _(c)	1,6 _(c)	1,0 _(b)	4,0 _(a)	2,2 _(a)
E5	129 ±	112 ±	120 ±	121 ±	126 ±	130 ±
	6,7 _(a)	0,8 _(b)	1,5 _(b)	2,0 _(b)	0,9 _(c)	2,5 _(c)
E0	114 ±	119 ±	132 ±	133 ±	138 ±	148 ±
	1,4 _(b)	2,2 _(a)	1,1 _(a)	0,8 _(a)	1,2 _(b)	1,1 _(a)

Apesar das letras mostradas na tabela 16 não apresentarem uma ordem de classificação bem definida, observa-se uma tendência das letras se mostrarem na ordem crescente quando se aumenta o teor de AEAC na mistura de combustível, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade¹⁷. Os valores de emissão para HC, mostrados na tabela 16 podem ser melhores visualizados através da figura 27.

¹⁷ Os resultados da análise de variância para concentrações de HC para as misturas de gasolina A e AEAC encontram-se anexo.

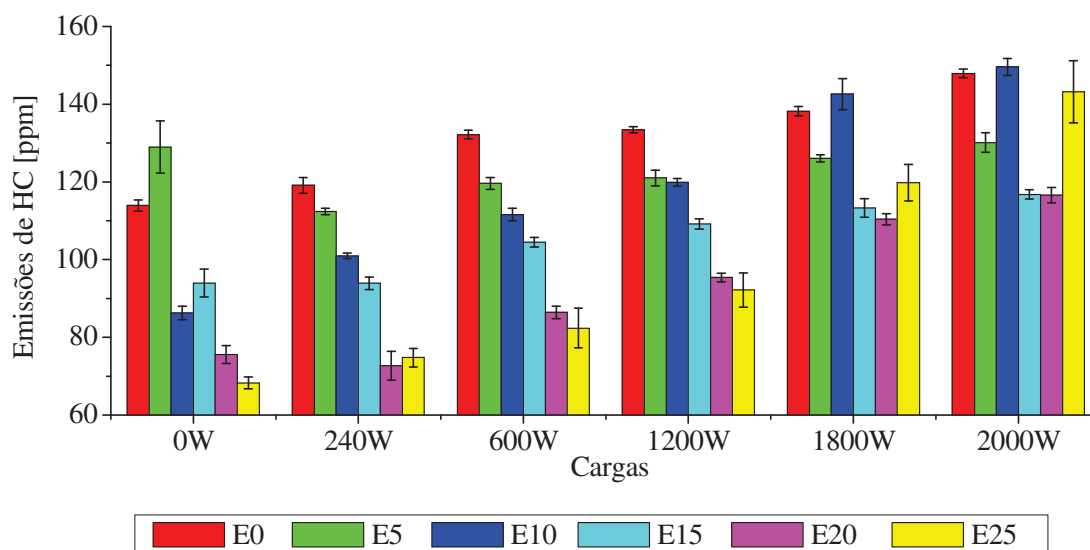


Figura 27 - Emissões de HC para misturas com gasolina A e AEAC

Pela figura 27, percebe-se a tendência de redução nas emissões de HC em função do aumento do teor de AEAC na gasolina (para um mesmo valor de carga), embora tenham existido distorções nos resultados nas maiores cargas (1800 e 2000 W). Contudo, se os valores de concentração de HC para as misturas E10 e E25 fossem omitidos para as cargas 1800 e 2000 W, a redução nas emissões de HC seriam mais evidentes. Comparando os valores entre E0 e E25, estas reduções se apresentaram como sendo 67%, 59%, 60%, 45%, 15% e 3% para as cargas 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W respectivamente. Semelhante às emissões de CO, as emissões de HC também são influenciadas pela variação nas cargas aplicadas ao motor, possivelmente devido ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível. Realizando a mesma comparação efetuada na seção 5.4.1, enquanto C_m aumentou 58% (comparando as cargas de 0 e 2000 W, para E0 - figura 20 da seção 5.3.1), as emissões de HC, aumentaram menos da metade, 23% (comparando as cargas de 0 e 2000 W, para E0 - figura 27). Ou seja, emissões de HC e C_m também não seguiram o mesmo aumento proporcional, tal como observado no caso do CO.

As reduções nas concentrações de HC obtidas em função da adição de AEAC à gasolina A, é similar aos resultados encontrado por outros autores (BAHR, 1972 *apud* CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003; HSIEH, *et al.*, 2002; JIA, *et al.*, 2005; WEST *et al.*, 2008; WU, *et al.*, 2004 e YANG, *et al.*, 2012). Assim como observado para as emissões de CO, este efeito também pode estar associado ao maior teor de oxigênio na combustão, devido à adição de AEAC. Quando o teor de oxigênio aumenta, a mistura se torna mais pobre e há

uma tendência de redução na emissão destes gases. Também foi constatado, com auxílio da figura 22, que na região de baixas cargas, as emissões de HC são altas quanto menor o teor de AEAC (figura 27), provavelmente, resultado da menor concentração de oxigênio, devido à redução do teor de AEAC na mistura, resultando em combustão deficiente por falta de combustível e causando um aumento das emissões de HC não queimados. Neste estudo, observou-se que a utilização de AEAC auxiliou a queima de hidrocarbonetos que seriam exauridos como combustível não queimado em baixas cargas.

5.4.3 Emissões de NO_x para misturas com gasolina A e AEAC

A tabela 17 traz os valores de emissões de NO_x para as misturas de gasolina A com AEAC, obtidos neste estudo.

Tabela 17 - Emissões de NO_x para misturas de gasolina A e AEAC

Mistura de combustível	Emissões de NO _x [ppm]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E25	63 ±	97 ±	214 ±	376 ±	298 ±	275 ±
	0,6 _(e)	1,7 _(a)	8,9 _(a)	1,4 _(b)	3,1 _(f)	3,3 _(f)
E20	71 ±	94 ±	196 ±	380 ±	315 ±	300 ±
	1,0 _(b)	0,8 _(b)	4,7 _(b)	1,6 _(b)	2,6 _(e)	4,9 _(e)
E15	60 ±	89 ±	159 ±	389 ±	348 ±	327 ±
	0,8 _(f)	2,1 _(c)	6,0 _(c)	2,9 _(a)	3,3 _(d)	2,3 _(d)
E10	73 ±	93 ±	158 ±	389 ±	365 ±	352 ±
	1,2 _(a)	1,2 _(c)	3,6 _(c)	7,7 _(a)	1,7 _(c)	2,9 _(c)
E5	70 ±	85 ±	129 ±	294 ±	386 ±	372 ±
	2,0 _(c)	1,6 _(d)	4,0 _(d)	11,3 _(c)	1,3 _(b)	2,0 _(b)
E0	67 ±	79 ±	116 ±	257 ±	390 ±	394 ±
	0,8 _(d)	1,7 _(e)	2,7 _(e)	7,6 _(d)	6,1 _(a)	2,0 _(a)

Verifica-se que as médias para as cargas de 0 e 1200 W possuem baixa significância estatística quando avaliadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade¹⁸, diferente das cargas 240, 600, 1800 e 2000 W, cujas médias diferem estatisticamente apesar da ordem das letras se invertem para as duas últimas duas cargas avaliadas. A figura 28 exibe o valores de concentração para o NO_x em forma gráfica.

¹⁸ Os resultados da análise de variância para concentrações de NO_x para as misturas de gasolina A e AEAC encontram-se anexo.

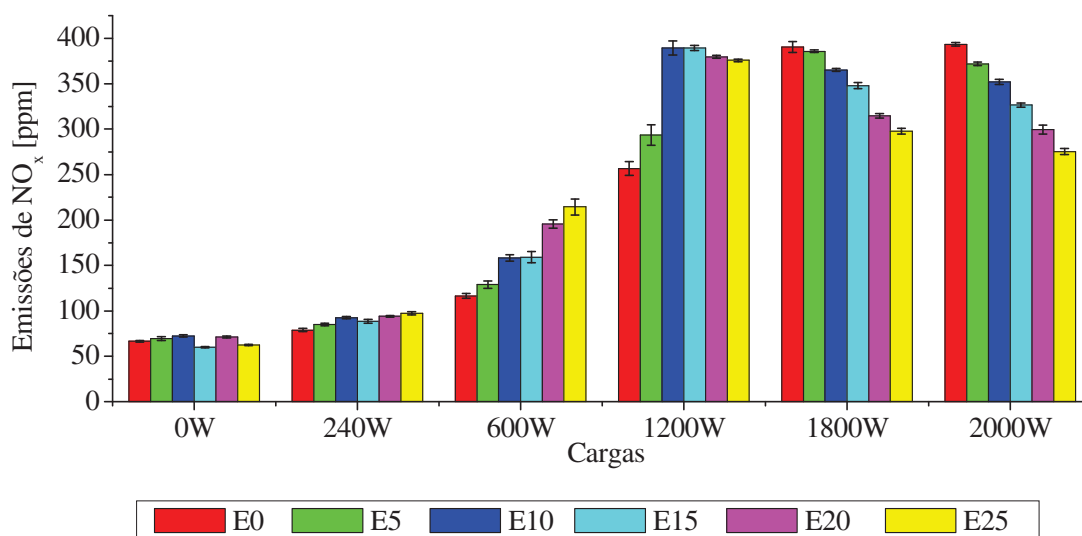


Figura 28 - Emissões de NO_x para misturas com gasolina A e AEAC

Observa-se na figura 28 uma variação nas emissões de NO_x distinta das emissões medidas para CO e HC. Contudo, as emissões de NO_x se assemelham à variação de temperatura verificada na figura 21 (seção 5.3.1). Pela figura 28, constata-se menores concentrações de NO_x para as condições de menores cargas (correspondendo também às menores temperaturas – figura 21) e, conforme as cargas aumentam (concomitantemente às temperaturas dos gases de exaustão), as concentrações de NO_x aumentam, corroborando com a literatura, que reporta variação nas emissões de NO_x em função das temperaturas observadas nos gases de escape (HEYWOOD, 1988).

A figura 28 também exhibe oscilação nas concentrações deste gás, quando se aumenta a proporção de AEAC na gasolina A para as diferentes cargas, similar aos resultados encontrados por Costa e Sodré (2010). Tal oscilação pode estar relacionada tanto à entalpia de vaporização do etanol, quanto à variação do fator λ para este tipo de motor. Nas menores cargas, onde se verificam misturas A/C muito pobres (figura 22), o aumento gradual de etanol à gasolina pode proporcionar maiores temperaturas de chama devido a sua alta entalpia de vaporização (que confere aumento na densidade da mistura A/C, melhorando a qualidade da queima). Isto favorece a formação de maiores concentrações de NO_x nas menores cargas (SILVA, 2008; CAN *et al.*, 2005 e STONE, 1999 *apud* KOÇ *et al.*, 2009). Verifica-se neste estudo, que as menores emissões de NO_x, nas menores cargas, ocorreram justamente para as misturas com menor quantidade de etanol.

Por outro lado, para maiores cargas, o oxigênio presente na molécula do etanol pode ter maior influência sobre a queima, tornando a mistura A/C mais pobre e reduzindo a

temperatura dentro da câmara de combustão. Segundo afirma Hsieh *et al.* (2002), as concentrações de NO_x ficam maiores à proporção em que λ se aproxima da unidade (conforme observado na figura 22). Nesta condição, o processo de combustão é mais perto da estequiométrica produzindo uma chama de temperatura mais alta, que eleva as emissões de NO_x . Este fato é coerente com a variação de λ mostrada na figura 22. Neste caso, observa-se correlação com os maiores valores de emissões de NO_x e valores nos quais λ se aproxima da unidade (predominantemente para E0), apesar de alguns autores concluírem que não existe uma correlação nítida entre o tipo de combustível e a capacidade de redução de emissões de NO_x , uma vez que possui alta dependência do estado e da operação do motor (HSIEH *et al.*, 2002).

Koç *et al.* (2009) estudou as concentrações nas emissões de NO_x considerando duas taxas de compressão (10:1 e 11:1), para E0, E50 e E85, variando entre baixas e a altas cargas. Seus resultados exibem maior redução nas emissões de NO_x , quando se aumenta o teor de etanol nas misturas, principalmente nas maiores cargas e na menor taxa de compressão (10:1), quando se obtém menores temperaturas dentre as duas taxas de compressão. Segundo o autor, a maior taxa de compressão apresentou maiores emissões de NO_x , devido a maiores pressões, e conseqüentemente, maior liberação de calor durante a combustão. Apesar disso, o mesmo autor conclui que os picos de emissões de NO_x ocorrem nas misturas levemente pobres, corroborando com a figura 22. Neste estudo, constatou-se que as maiores emissões de NO_x nas maiores cargas, ocorreram justamente para as misturas com menor quantidade de etanol.

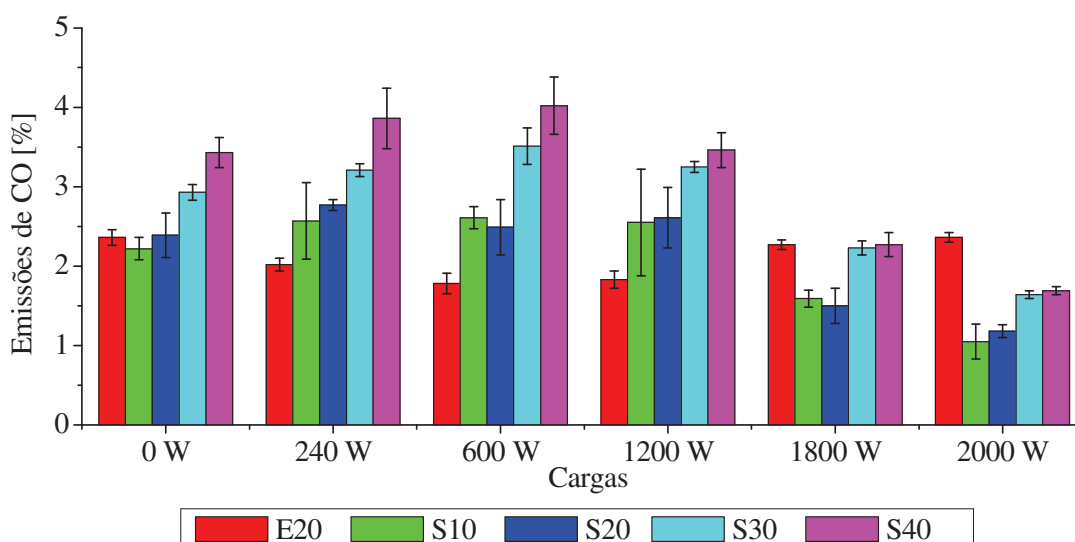
5.4.4 Emissões de CO misturas contendo gasolina A, AEAC e SPB

A tabela 18 exhibe os valores para as concentrações de CO, resultantes da combustão de misturas de combustíveis contendo gasolina A com 20% v/v de AEAC e SPB nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% v/v (S10, S20, S30 e S40).

Tabela 18 - Emissões de CO para misturas de gasolina A, AEAC e SPB

Mistura de combustível	Emissões de CO [%]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E20	2,36 ±	2,02 ±	1,78 ±	1,83 ±	2,27 ±	2,36 ±
	0,10 _(e)	0,08 _(e)	0,13 _(d)	0,11 _(d)	0,06 _(a)	0,06 _(a)
S10	2,22 ±	2,57 ±	2,61 ±	2,55 ±	1,59 ±	1,05 ±
	0,14 _(d)	0,48 _(d)	0,14 _(c)	0,67 _(c)	0,11 _(b)	0,22 _(d)
S20	2,39 ±	2,77 ±	2,49 ±	2,61 ±	1,50 ±	1,18 ±
	0,28 _(c)	0,07 _(c)	0,35 _(c)	0,38 _(c)	0,22 _(b)	0,08 _(c)
S30	2,93 ±	3,31 ±	3,51 ±	3,25 ±	2,23 ±	1,64 ±
	0,10 _(b)	0,08 _(b)	0,23 _(b)	0,07 _(b)	0,09 _(a)	0,05 _(b)
S40	3,43 ±	3,86 ±	4,02 ±	3,46 ±	2,27 ±	1,69 ±
	0,19 _(a)	0,38 _(a)	0,36 _(a)	0,22 _(a)	0,15 _(a)	0,05 _(b)

Verifica-se que para as menores cargas (0, 240, 600 e 1200 W), a grande maioria das médias diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade¹⁹ e para as cargas 1800 e 2000 W, as médias não apresentam diferenças significativas. A figura 29 apresenta os resultados das concentrações de CO para as misturas contendo gasolina A, etanol e SPB.

**Figura 29** - Emissões de CO para misturas com gasolina A, AEAC e SPB

¹⁹ Os resultados da análise de variância para concentrações de CO para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB encontram-se anexo.

Os resultados obtidos, referentes às concentrações de CO mostrados na figura 29, exibem que, apesar do teor de AEAC permanecer fixo em 20 % v/v, houve variação nas concentrações de CO à medida que se aumentou o teor de SPB nas misturas (para uma mesma carga). Com exceção da mistura E20 (que não possui SPB em sua composição), todas as outras misturas apresentaram aumento nas emissões de CO (ao se aumentar o percentual de SPB à mistura) até a carga de 600 W, quando então as concentrações de CO tenderam à redução, para todas as misturas contendo SPB. Comparando as misturas E20 com S40, os aumentos nas emissões CO, devido aos aumentos de SPB às misturas foram 39%, 55%, 68% e 63% para 0, 240, 600 e 1200 W respectivamente. No entanto, para as cargas de 1800 e 2000 W, as misturas com SPB apresentaram emissões de CO abaixo da mistura E20.

As causas para o aumento nas concentrações de CO emitidas nos gases de escapamento para cargas até 1200 W podem estar relacionadas ao aumento no consumo mássico de combustível (figura 24) e a menor massa específica do SPB em relação à gasolina A (tabela 10). Segundo Gibbs *et al.* (2009), quanto menor a massa específica de um hidrocarboneto menor o seu poder calorífico, resultando no aumento de consumo de combustível e em maiores concentrações de carbono nos gases de exaustão (uma vez que a concentração do combustível oxigenado das misturas permaneceu constante em 20 % v/v). No entanto, a redução nas emissões de CO, com o aumento das cargas, pode estar associada a dois fatores que atuam conjuntamente. O primeiro fator refere-se à constituição físico-química do SPB, principalmente devido ao predomínio de alifáticos leves, formados com moléculas de menor cadeia carbônica, entre C6 e C8 (DAGOSTIN, 2003; MENDES, 2012) e que resulta em menores temperaturas de destilação (entre 52 e 128°C) (JURAS, 2005). Já o segundo fator diz respeito ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível para maiores cargas (maiores temperaturas) em um motor de combustão interna (HEYWOOD, 1988). Dessa forma, as misturas de SPB à gasolina A e ao AEAC em conjunto com maiores temperaturas dentro da câmara de combustão, aparentemente contribuem para redução das emissões de CO, apesar de que, para as cargas de 1800 e 2000 W, há uma tendência de aumento nas concentrações de CO quando maiores teores de SPB são adicionados à gasolina A e ao AEAC (figura 27).

5.4.5 Emissões de HC para misturas com gasolina A, AEAC e SPB

Os valores de concentração de HC para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB são mostrados na tabela 19.

Tabela 19 - Emissões de HC para misturas de gasolina A, AEAC e SPB

Mistura de combustível	Emissões de HC [ppm]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E20	76 ±	73 ±	86 ±	95 ±	110 ±	117 ±
	2,39 _(c)	3,7 _(b)	1,6 _(c)	1,1 _(c)	1,4 _(c)	2,0 _(b)
S10	56 ±	69 ±	80 ±	93 ±	90 ±	85 ±
	2,5 _(d)	2,7 _(b)	2,0 _(c)	5,0 _(c)	5,4 _(d)	8,6 _(d)
S20	47 ±	58 ±	68 ±	79 ±	76 ±	85 ±
	3,7 _(e)	1,4 _(c)	3,0 _(d)	4,3 _(d)	6,0 _(e)	6,6 _(d)
S30	85 ±	128 ±	150 ±	157 ±	138 ±	110 ±
	1,4 _(b)	17,4 _(a)	8,4 _(a)	15,7 _(b)	12,2 _(b)	3,3 _(c)
S40	94 ±	125 ±	144 ±	184 ±	174 ±	140 ±
	5,1 _(a)	8,7 _(a)	6,9 _(b)	36,2 _(a)	13,8 _(a)	7,0 _(a)

Analisando os valores das médias de concentração de HC da tabela 19, avaliadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade²⁰, percebe-se que as letras diferem, mas não seguem uma ordem bem definida. A figura 30 exibe os valores da tabela 19.

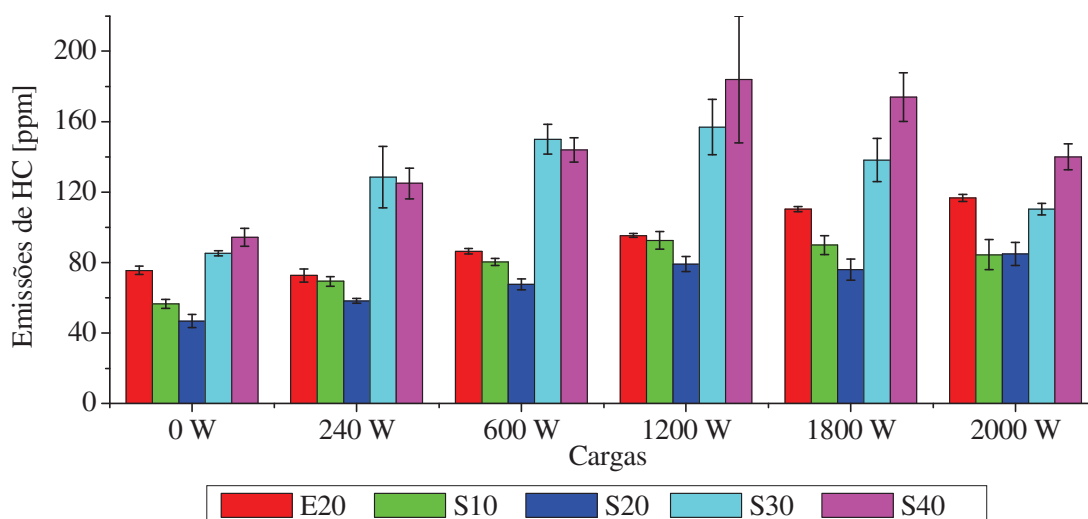


Figura 30 - Emissões de HC para misturas com gasolina A, AEAC e SPB

²⁰ Os resultados da análise de variância para concentrações de HC para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB encontram-se anexo.

De maneira similar ao observado para as emissões de CO, constata-se também, variações nas emissões de HC à medida que se aumentam as porcentagens de SPB nas misturas (para uma mesma mistura, mas variando-se as cargas). Verifica-se que as concentrações de HC, medidas no escapamento do motor, aumentam até a carga de 1200 W (sendo que, o aumento nas emissões de CO, para a maioria das misturas, ocorreu até 600 W, quando então, tenderam a redução - seção 5.4.4). A redução nas emissões de HC, iniciada após a carga de 1200 W, parecem ser menos acentuadas que as reduções observadas para as emissões de CO, de forma que, para as cargas de 1800 e 2000 W, algumas misturas contendo SPB apresentam valores de HC maiores que as observadas para o E20. Comparando as misturas E20 com S40, os aumentos nas emissões HC devido aos aumentos do teor de SPB às misturas, foram 20%, 42%, 40%, 48%, 37% e 17% para 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W respectivamente.

Considerando que a formação dos gases poluentes CO e HC apresentam comportamento similar (BAHR, 1972 *apud* CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003; HEYWOOD, 1988), é possível presumir que, devido ao aumento no teor de SPB nas misturas de combustível, os mesmos fatores que influenciaram na formação de CO, também podem influenciar na formação de HC. Assim, o aumento das emissões de HC até a carga de 1200 W também pode estar relacionado ao aumento do consumo mássico (C_m) e à massa específica do SPB, enquanto que a redução das emissões deste gás após 1200 W pode estar associada à condição físico-química do SPB e ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível (como citado em 5.4.4). Contudo, observa-se ainda, que as maiores concentrações de HC ocorrem em cargas ligeiramente acima daquelas onde há formação de maiores concentrações de CO.

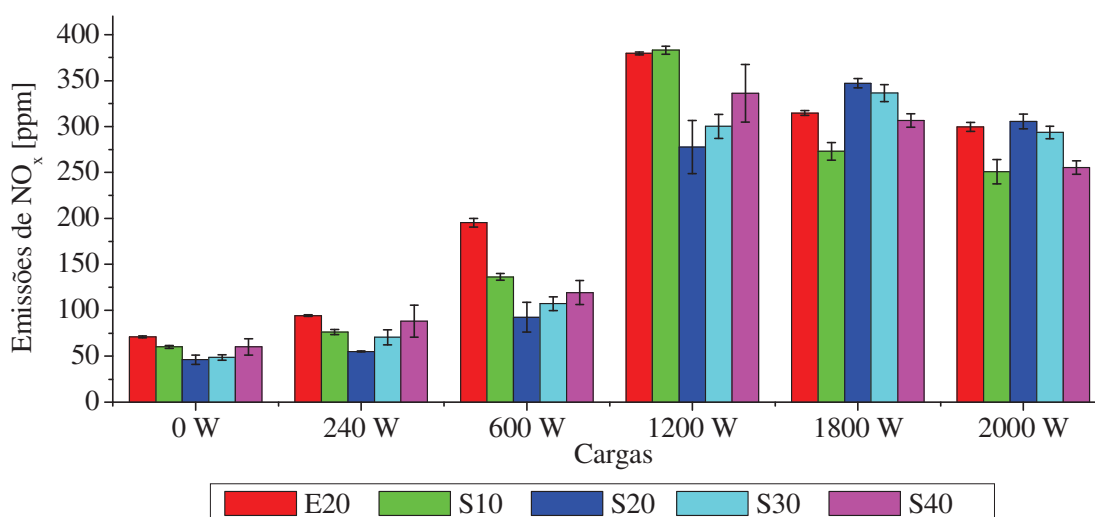
5.4.6 Emissões de NO_x para misturas com gasolina A, AEAC e SPB

Os valores de concentração de NO_x para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB são mostrados na tabela 20.

Tabela 20 - Emissões de NO_x para misturas de gasolina A, AEAC e SPB

Mistura de combustível	Emissões de NO _x [ppm]					
	Cargas					
	0 W	240 W	600 W	1200 W	1800 W	2000 W
E20	71 ±	94 ±	196 ±	380 ±	315 ±	300 ±
	1,0 _(a)	0,8 _(a)	4,7 _(a)	1,6 _(a)	2,6 _(c)	4,9 _(a)
S10	60 ±	76 ±	136 ±	383 ±	273 ±	251 ±
	1,6 _(a)	2,6 _(c)	3,6 _(b)	4,4 _(a)	9,6 _(e)	13,3 _(c)
S20	46 ±	55 ±	93 ±	278 ±	347 ±	305 ±
	5,0 _(b)	0,5 _(d)	16,1 _(e)	29,0 _(d)	5,1 _(a)	8,1 _(a)
S30	49 ±	71 ±	107 ±	300 ±	336 ±	293 ±
	2,9 _(b)	8,1 _(c)	7,7 _(d)	13,2 _(c)	9,3 _(b)	6,8 _(b)
S40	60 ±	88 ±	119 ±	336 ±	307 ±	256 ±
	8,8 _(a)	17,4 _(b)	13,0 _(c)	31,6 _(d)	7,4 _(d)	7,4 _(c)

Semelhante às médias para as concentrações de HC para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB, os valores obtidos para as concentrações de NO_x, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade²¹ não seguem uma ordem definida. A figura 31 mostra os valores de concentrações de NO_x, mostrados na tabela 20.

Figura 31 - Emissões de NO_x para misturas com gasolina A, AEAC e SPB

Conforme observado na figura 31, verifica-se que as concentrações de NO_x, para todas as misturas contendo SPB, seguem valores com bastante variabilidade (quando tomadas como

²¹ Os resultados da análise de variância para concentrações de NO_x para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB encontram-se anexo.

referência as emissões de NO_x observadas para a mistura E20). Porém, comparando as misturas E20 com S40, constata-se reduções nas emissões de NO_x em 18%, 7%, 64%, 13%, 3% e 17% para 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W respectivamente. Como explanado no item 3.2, a formação de NO_x para uma mesma carga está intimamente ligada à variação da temperatura dentro da câmara de combustão. Como esta temperatura depende da energia fornecida pelo combustível, possivelmente está condicionada ao tipo de combustível utilizado. Neste estudo, constatou-se na seção 5.1.3, que a massa específica do SPB é bem menor que a da gasolina A. Dessa forma, conforme afirma Gibbs *et al.* (2009), quanto menor massa específica de um hidrocarboneto fóssil utilizado como combustível, menor o seu poder calorífico. Assim, é possível que a adição de SPB à mistura de combustível ocasiona menores temperaturas dentro da câmara de combustão (dado o menor poder calorífico do SPB), influenciando também, na redução das concentrações de NO_x medidas no escapamento.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Análises físico-químicas das misturas de combustíveis

Com relação às análises físico-químicas, tanto as curvas de destilação para as misturas de gasolina A com AEAC (5%, 10%, 15%, 20% e 25% v/v) quanto as curvas de destilação para as misturas de gasolina A, AEAC com SPB, nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% v/v, não foram suficientes para detectar não conformidades de acordo com a legislação vigente.

No que concerne ao ensaio de teor de AEAC, não foram observadas significativas alterações em relação às especificações. Para os ensaios de cor e aspecto e massa específica, observou-se alterações, principalmente para misturas com SPB. Os ensaios de cor e aspecto mostraram alterações na tonalidade, de amarelada para amarelo claro, em função da adição SPB nas misturas. Contudo, as misturas permaneceram límpidas e isentas de impurezas. No caso do ensaio de massa específica houve aumento nos valores para as misturas em que se adicionou etanol e redução dos valores para misturas na qual se adicionou SPB. Mesmo assim, os resultados apresentaram baixa variação em todos os percentuais de mistura estudados.

Assim, como sugestão, recomenda-se revisão dos limites estipulados nos parâmetros de qualidade para os ensaios de curva de destilação.

6.2 Emissões gasosas à carga constante e variação do teor de etanol na mistura

A avaliação das emissões gasosas considerando carga constante de 2000 W (variando o fator λ) indicou que, independente da adição de etanol à gasolina, misturas mais ricas ($\lambda < 1$) favorecem a geração de maiores concentrações de CO e HC nos gases de escape. Com o gradual empobrecimento da mistura, a maior quantidade de oxigênio contido no ar favorece menor geração destes gases. Observou-se, porém, que em misturas muito pobres, as emissões de HC tendem a aumentar novamente, devido a eventuais falhas no processo de combustão. A formação de NO_x , por sua vez, apresentou comportamento distinto do CO e HC; nesse caso, o aumento de sua concentração esteve atrelado às altas temperaturas dentro da câmara de combustão, principalmente na combustão estequiométrica ($\lambda = 1$).

Considerando a adição de AEAC, verificou-se que o aumento deste componente também contribuiu para redução das emissões de CO e HC, possivelmente devido à presença do oxigênio constituído nas moléculas do etanol, que melhora a qualidade de combustão, dado o melhor aproveitamento termodinâmico do combustível. Além disso, verificou-se reduções

nas concentrações de NO_x , provavelmente em consequência da variação do fator λ , que aumentou com a adição de etanol à gasolina nestas cargas maiores. Nos ensaios, constatou-se que, com o aumento do teor de etanol na misturas, os valores de λ subiram acima da unidade, se distanciando da combustão estequiométrica (maiores temperaturas); como o aumento na concentração de NO_x dependente de altas temperaturas, menores temperaturas contribuem para menores emissões de NO_x .

6.3 Avaliação do desempenho de consumo do motor

As avaliações de desempenho de consumo, tanto para as misturas de gasolina A com AEAC quanto para a gasolina A, AEAC com SPB, exibiram aumento nos seus respectivos consumos (mássico e específico) em consequência do gradual aumento das cargas e do acréscimo do etanol e do adulterante (SPB) à gasolina.

Nas misturas na qual somente se variou AEAC, o aumento no consumo mássico foi atribuído ao elevado teor de oxigênio contido no etanol (35% em massa), resultando em um poder calorífico aproximadamente 70% menor se comparado à gasolina A. Com o aumento das cargas no motor, constatou-se também um melhor aproveitamento termodinâmico do combustível, correspondente ao aumento das temperaturas nos gases de exaustão. No entanto, em função da adição de AEAC nas misturas, estas temperaturas oscilaram. Nas menores cargas, maiores temperaturas foram encontradas para as misturas com maior teor de etanol, fato que pode ser justificado pela maior entalpia de vaporização do etanol, que aumenta o rendimento volumétrico dentro do cilindro; em contrapartida, nas maiores cargas, as maiores temperaturas foram atribuídas às misturas com menor teor de etanol, efeito atribuído aos valores de λ , que se aproximam da unidade para misturas com menor teor de etanol.

Em referência às misturas na qual se aumentou os teores de SPB, os maiores consumos mássicos foram correlacionados ao menor poder calorífico conferido a este componente, constatado pela sua menor massa específica (em torno de $727,8 \pm 0,0 \text{ kg.m}^{-3}$), em relação à gasolina (com valores médios de $750,0 \pm 0,0 \text{ kg.m}^{-3}$). A exemplo das misturas contendo somente AEAC, também se observou melhor aproveitamento termodinâmico do combustível, contudo, com a progressiva adição de SPB nas misturas, não foram constatadas oscilações nas temperaturas.

Considerando as cargas 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W, os consumos específicos tanto para as misturas de gasolina A com AEAC como aquelas de gasolina A, AEAC com variações de SBP, acompanharam a mesma tendência de aumento do consumo mássico.

6.4 Emissões gasosas variando carga e combustíveis

Na avaliação das emissões gasosas para cargas variáveis, verificou-se significativas alterações nas concentrações dos gases poluentes CO, HC e NO_x, com o progressivo aumento tanto de AEAC à gasolina A, quanto de SPB à gasolina A e ao AEAC.

Considerando inicialmente as misturas de gasolina A com AEAC, as reduções nas concentrações de CO (para todas as cargas) aparentemente foram influenciadas pelo oxigênio contido no AEAC, o que favoreceu a qualidade de combustão. Além disso, com o aumento das cargas, verificou-se também a tendência de redução proporcional das emissões de CO concomitante à proximidade dos valores de λ à unidade. Isto pode ser resultado do melhor aproveitamento termodinâmico do combustível aliado às características de operação do motor carburado.

Semelhantemente às emissões de CO, as concentrações de HC também reduziram com o aumento do teor de etanol nas misturas em consequência do oxigênio contido no AEAC. Além disso, as emissões de HC também sofreram alterações em função da variação nas cargas. Verificou-se, nas menores cargas, que menores teores de AEAC nas misturas resultaram em maiores concentrações de HC, possivelmente devido à menor concentração de oxigênio, resultando em combustão deficiente e aumento nas emissões de HC não queimados.

O comportamento das emissões de NO_x se mostraram de forma distinta das emissões de CO e HC, sofrendo forte influência das altas temperaturas geradas dentro da câmara de combustão. Em baixas cargas, as maiores emissões foram obtidas para misturas com maiores teores de AEAC, provavelmente devido à alta entalpia de vaporização do etanol (que confere aumento na densidade da mistura A/C, melhorando a qualidade da queima). Isto favorece a geração de maiores temperaturas em baixas cargas aumentando as concentrações de NO_x nos gases de escape. Por outro lado, nas cargas maiores, o oxigênio presente na molécula do etanol teve maior influência sobre a queima, tornando a mistura A/C mais pobre ($\lambda > 1$) e reduzindo a temperatura dentro da câmara de combustão; conseqüentemente, as emissões de NO_x foram reduzidas com o aumento do teor de AEAC à gasolina nas maiores cargas.

As emissões de CO para as misturas de gasolina A, AEAC e SPB, por sua vez, se apresentaram de forma distinta daquelas verificadas para misturas contendo somente AEAC. Verificou-se que, com o aumento das cargas e com a adição gradativa de SPB às misturas, houve aumento gradual nas emissões de CO até 600 W, quando então, para cargas superiores, observou-se decréscimo nas concentrações. Acredita-se que o aumento nas emissões até 600 W pode estar relacionado ao aumento de consumo mássico e, também, à menor massa

específica do componente adulterante; a redução após 600 W pode estar relacionada com a própria constituição físico-química do componente adulterante, de menor cadeia carbônica, e que resulta em um melhor aproveitamento termodinâmico do motor.

Similar ao comportamento das emissões de CO para de gasolina A e AEAC, as emissões de HC para gasolina A, AEAC e SPB também apresentaram aumento, porém, gradual até a carga de 1200 W. Considerando que a formação das concentrações de CO e HC apresentam comportamento similar, o aumento nas concentrações de HC também pode estar relacionado ao aumento de consumo mássico e à massa específica do SPB, enquanto que a redução após a carga de 1200 W, ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível associado à característica físico-química do SPB.

Finalmente, a exemplo das misturas com variação de AEAC, as concentrações de NO_x para as misturas contendo SPB também sofreram alterações distintas daquelas observadas para o CO e HC, sendo altamente dependente da variação de temperatura. Contudo, constatou-se que as emissões de NO_x foram inferiores às observadas para as misturas contendo somente AEAC; tal fato pode estar associado a menores temperaturas obtidas dentro da câmara de combustão, decorrente do tipo de combustível utilizado. Este fato pode ainda estar atrelado ao menor poder calorífico do SPB em relação à gasolina, corroborando com a afirmação de que compostos de hidrocarbonetos fósseis de menor massa específica possuem menor poder calorífico.

6.5 Recomendações

Em função dos ensaios e de observações adquiridas durante o trabalho, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- 1) Realização de análises cromatográficas para determinação das concentrações dos hidrocarbonetos e demais compostos orgânicos voláteis presentes na composição dos combustíveis e sua relação com as respectivas emissões gasosas. A cromatografia permite avaliar quali/quantitativamente, nesse caso, os hidrocarbonetos presentes na amostra de combustível (etanol, gasolina ou mistura de ambos), complementando, inclusive, outros testes regulamentados pela ANP comumente realizados com estes combustíveis, como aspecto, massa específica, destilação, octanagem, composição e teor alcoólico.
- 2) Determinação do poder calorífico das misturas e sua relação com o rendimento de consumo do motor-gerador.
- 3) Quali/quantificação de compostos orgânicos voláteis (como BTEX) e semi-voláteis (como os HPA), tipicamente presentes na gasolina, de modo a verificar a redução desses

compostos com a adição gradual de etanol. Concomitantemente, pode-se avaliar a emissão de aldeídos com o aumento do teor de AEAC.

- 4) Avaliação das condições do motor após uso do adulterante através da desmontagem e análise das peças internas e verificação de formação de impurezas internas.
- 5) Realização dos mesmos testes com motores ciclo Otto de diferentes portes, de modo a relacionar as emissões, consumo e desempenho também com sua potência, além da carga aplicada.
- 6) Realização dos ensaios em um aparato experimental que permita mínima (ou nenhuma) variação do fator lambda (alterações nas misturas A/C) para diferentes misturas.
- 7) Realização dos mesmos testes com outros tipos de substâncias adulterantes, como aguarrás, querosene e óleo diesel.
- 8) Realização dos mesmos procedimentos de ensaios considerando um motor de combustão ciclo diesel, e utilizando como combustível óleo diesel em diferentes formulações com biodiesel.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, G. C.; MELO, G. C. B. *Metodologia para definição de uma rede de monitoramento contínuo de efluentes atmosféricos em uma indústria siderúrgica*. Trabalho apresentado ao 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cuiabá, 2005.

AL-HASAN, M. *Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission*. Energy Conversion and Management, v. 44, p. 1547-1561, 2003.

ALBUQUERQUE, E. L. *Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo*. 2007. 547f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ALEME, H. G. *Utilização de curvas de destilação e métodos quimiométricos na previsão de origem e na determinação do teor alcoólico e massa específica da gasolina automotiva*. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

ÁLVARES JR., O. M.; LACAVAL, C. I. V.; FERNANDES, P. S. *Emissões Atmosféricas*. Brasília: SENAI/DN, 2002. 373p.

ALTWICKER, E.R.; CANTER, L.W.; CHA, S.S.; CHUANG, K.T.; LIU, D.H.F.; RAMACHANDRAN, G.; RAUFER, R.K.; REIST, P.C.; SANGER, AL.R.; TURK, A.; WAGNER, C.P. *Air Pollution*. In: ALLER, M. Environmental Engineer's Handbook. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.

ANDRIETTA, L. C. G.; TOMAZ, E.; TRESMONDI, A. C. C. L.; CREMASCO, M. A. *Experimental determination of benzene uptake rate in Tenax TA diffusive samplers*. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1034-1038, 2010.

ARGAWAL, A. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science, v. 33, p. 233-271, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13992: petróleo e produtos de petróleo. Determinação do teor de Álcool Etilico Anidro Combustível (AEAC)*. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7148: petróleo e produtos de petróleo. Determinação de cor, aspecto, massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro*. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9619: petróleo e produtos de petróleo - Determinação das propriedades de destilação*. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14954: procedimentos para avaliar a presença de contaminação por água livre ou material particulado em combustível destilado*. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 8178: motores alternativos de combustão interna. Medição da emissão de gases de exaustão Parte 6: Relatório dos resultados de medição e ensaio*. Rio de Janeiro, 2012.

BAHR, D. W. *Control and Reduction of Aircraft Turbine Engine Exhaust Emissions*. In: CORNELIUS, W.; AGNEW, W. G. (Ed.) *Emissions from Continuous combustions Systems*. New York: Plenum, p. 345-72, 1972.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. Tradução Maria Angeles, Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrerá. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. *Bioetanol de cana-de-açúcar – Energia para o desenvolvimento sustentável*. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316p.

BATA, R. M.; ELOND, A.C.; RICE, R.W. *Emissions from IC engines fueled with alcohol-gasoline blends: a literature review*. ASME, v. 111, p. 421-431, 1989.

BAYRAKTAR, H. *Experimental and theoretical investigation of using gasoline-ethanol blends in spark-ignition engines*. *Renewable Energy*, v. 30, p. 1733-1747, 2005.

BEDOYA, I. D.; ARRIETA, A. A.; CADAVID, F. J. *Effects of mixing system and pilot fuel quality on Diesel-biogas dual fuel engine performance*. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 24, p. 6624-9, 2009.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. *Combustíveis fósseis – Carvão e petróleo*. Londrina: Editora EDUEL, 2009. 155p.

BOSCH – Robert Bosch GmbH. *Manual de Tecnologia Automotiva*. 25. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. 1232p.

BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. *Fundamentals of Air Pollution*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1994. 595p.

BR DISTRIBUIDORA, Petrobrás Distribuidora S.A. *Dúvidas frequentes*: 2013a. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/deolhonocombustivel>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

BR DISTRIBUIDORA, Petrobrás Distribuidora S.A. *Gasolina*: 2013b. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

BR DISTRIBUIDORA, Petrobrás Distribuidora S.A. *Solventes*: 2013c. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/quimicos/solventes>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do Desenvolvimento Sustentável*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 332p.

BRASIL, Agência Nacional de Energia Elétrica. *Atlas de energia elétrica no Brasil*. Brasília, 2005. 243p.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Resolução nº 29 de 26 de outubro de 2006. *Diário Oficial da União*. Brasília, 2006. Dispõe sobre a regularização

do Programa Nacional do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC).

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Centro de Pesquisa e Análise Tecnológica da ANP. *Publicação CPT – 30 anos*. Brasília, 2007. 15p.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº678 de 31 de outubro de 2011. *Diário Oficial da União*. Brasília, 2011a. Dispõe sobre o teor de álcool etílico anidro combustível misturado à gasolina.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Mistura carburante automotiva (Etanol Anidro/Gasolina) – Cronologia*. Brasília, 2011b. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes_Tecnicas/01-Mistura%20etanol%20anidro-gasolina-CRONOLOGIA\(Atualiz_02_09_2011\).pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes_Tecnicas/01-Mistura%20etanol%20anidro-gasolina-CRONOLOGIA(Atualiz_02_09_2011).pdf)>. Acesso em: 18 dez. 2012.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. *1º Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários*. 2011c. 114p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_publicacao/163_publicacao27072011055200.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2013.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. *Balço energético nacional – BNE, ano base 2010*. 2011d. 267p.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. *Plano Decenal de Expansão de Energia - PDE 2020*. 2011e. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20120302_1.pdf>. Acesso em: 02 jul. 2012.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. *Anuário estatístico brasileiro de petróleo gás natural e biocombustíveis*. 2011f. Disponível em <http://www.brazilcom.com.br/_dados_estatisticos/arquivos/anuario2011.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2012.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Resolução ANP Nº7 de 9 de fevereiro de 2011. *Diário Oficial da União*. Brasília, 2011g. Dispõe sobre especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC)

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Resolução nº 57 de 20 de outubro de 2011. *Diário Oficial da União*. Brasília, 2011h. Dispõe sobre as propriedades para controle da qualidade da gasolina automotiva “tipo C” a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. *Cartilha do posto revendedor de combustível*. 5. ed. Rio de Janeiro: 2011c. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=3796>. Acessado em: 21 de ago. 2013.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990. *Diário Oficial da União*. Brasília, 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil*. Edição para a safra 2009 e 2010. 2012a. 62f. Disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/JUNHO_2012/Publicacoes/Perfil%20Sucroalcoleiro%20-%20safra%202009-10.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2013.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. *Boletim Mensal do Monitoramento dos Combustíveis Automotivos*. 2012b. Disponível <<http://www.anp.gov.br/?pg=61833&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1349869074007>>. Acesso em: 25 out. 2012.

BRASIL, *Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel*. 2013. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>>. Acesso em: 12 maio 2013.

CAN, O.; CELIKTEN, I.; USTA, N. *Effects of ethanol blended diesel fuel on exhaust emissions from a diesel engine*. Journal of Engineering Sciences, v. 11, n. 2, p. 219-24, 2005.

CAN, Z. Y.; NARITA, H.; MIZUSAKI, J.; TAGAWA, H. *Detection of carbon monoxide by using zirconia oxygen sensors*. Solid State Ionics, v. 79, p. 344-8, 1995.

CARVALHO Jr., J. A.; LACAVALA, P. T. *Emissões em Processos de Combustão*. São Paulo: UNESP, 2003. 137p.

CASTELLANELLI, M. *Desempenho de motor ciclo Diesel em bancada dinâmométrica utilizando biodiesel etílico de soja*. 2006. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2006.

CATALUÑA, R.; SILVA, R.; MENEZES, E. W. *Rendimento Térmico e Emissões de Contaminantes Atmosféricos de Gasolinas Formuladas com Etanol, MTBE e TAAE*. Química Nova, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 980-984, 2008.

CATALUÑA, R. R.; SILVA, R.; MENEZES, E. W.; IVANOV, R. B. *Specific Consumption of Liquid Biofuels in Gasoline Fuelled Engines*. Fuel, v. 87, p. 3362-3368, 2008.

CEVIZ, M. A.; YÜKSEL, F. *Effects of ethanol–unleaded gasoline blends on cyclic variability and emissions in an SI engine*. Applied Thermal Engineering, v. 25, p. 917-925, 2005.

COCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; E MEIEN, O. F. V. *Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 76, p. 55-63, 2005.

COSTA, A. C. A.; PEREIRA, N.; ARANDA, D. A. G. *The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 3041-3049, 2010.

COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. *Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions*. Fuel, v. 89, p. 287-293, 2010.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. *Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico*. Química Nova, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 1180-1189, 2008.

DAGOSTIN, A. P. D. *Estudo da contaminação da gasolina com solvente para borracha*. 2003. 32f. Relatório (Estágio supervisionado)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

DAZZANI M.; PAULO R. M.; CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V.; MARCONDES, M. E. R. *Explorando a Química na Determinação do Teor de Álcool na Gasolina*. Química Nova na Escola, n. 17, 2003.

DEGOBERT, P. *Automobiles and Pollution*. Paris: Éditions Technip., 1995. 497p.

DERWENT, R. G. *Sources, Distribution and fates of VOC in the Atmosphere*. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Issues in Environmental Science and Technology, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, v. 4, 1995.

DIAS, J. A.; MACHADO, P. A. O.; MACHADO, E. H.; DIANA, R. A. D. *Entendendo a adulteração de combustíveis*. 3. ed. São Paulo, 2007.

DOCQUIER, N.; LACAS, F.; CANDEL, S.; VAN DER VOORDE, P.; LENAERTS, S. *CO/O₂ zirconia sensors based on a potentiometric design*. In: SAE 2001 WORLD CONGRESS, GENERAL EMISSIONS, Paper 2001-01-0226 2001, Detroit, 2001.

DOCQUIER, N.; CANDEL, S. *Combustion control and sensors: a review*. Progress in Energy and Combustion Science, v. 28, p. 107-150, 2002.

FANTECHI, R.; GHAZI, A. *Carbon Dioxide and other Greenhouse Gases: Climatic and Associated Impacts*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1989. 296p.

FENGER, J. *Air pollution in the last 50 year – from local to global*. Atmospheric Environment, v. 43, p. 13-22, 2009.

FERREIRA, R. N. *Na Trilha do Sucesso: Uma História da Revenda de Combustíveis*. Brasília, 1999. 327p.

FRENCH R. E.; MALONE P. *Phase equilibria of ethanol fuel blends*. Fluid Phase Equilibria, v. 228, p. 27-40, 2005.

GAZZONI D. L. *Balanço de emissões de CO₂ por biocombustíveis no BRASIL: histórico e perspectivas*. Londrina: Embrapa Soja, 2012a. 102p. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/download/Doc_334_OL.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2012.

GAZZONI D. L. *Agricultura e energia*. Revista biodieselbr.com, 2012b. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/alternativa/agricultura-energia.htm>>. Acesso em: 20 jul. 2012.

GIBBS, L.; ANDERSON, B.; BARNES, K.; ENGELER, G.; FREEL, J.; HORN, J.; INGHAM, M.; KOHLER, D.; LESNINI, D.; MACARTHUR, R.; MORTIER, M.; PEYLA, D.; TANIGUCHI, B.; TIEDEMANN, A.; WELSTAND, S.; BERNHARDT, D.; COLLINI, K.; FARR, A.; JONES, J.; LIND, J.; TOM, C. *Motor Gasolines Technical Review*. Chevron Company, 2009. 124p. Disponível em: <http://www.chevronwithtechron.com/products/documents/69083_motorgas_tech_review.pdf>. Acesso em 02 abr. 2013.

GOLDEMBERG, J. *Biomassa e energia*. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GRAF, S. H.; GLEESON G. W.; PAUL W. H. *Interpretation of exhaust gas analyses*. Bulletin series n. 4, Corvallis, Oregon, 1934. 49p. Disponível em: <<http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/bitstream/handle/1957/32320/Bulletin%20No.%204.p>>

df?sequence=1>. Acesso em: 26 abr. 2013.

GRAHAM, L. A.; BELISLE, S. L.; BAAS C. L. *Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85*. Atmospheric Environment, v. 42, p. 4498-4516, 2008.

GUARDANI, M. L. G.; MARTINS, M. H. R. B. *Monitor passivo de dióxido de enxofre – construção e testes de validação*. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre, Anais... Porto Alegre, ABES, 2000, p. 1-9.

GUIBET, J. *Fuels and Engines (Technology - Energy - Environment)*. Paris: Editions Technip, 1999. 2v.

HAMMER, F.; FASOULAS, S.; MESSRCHMID, E.; WEBER, H.; HOUPERT, B. *Miniaturized CO/H₂ sensor for monitoring and controlling small burners and heaters*. In: SECOND EUROPEAN CONFERENCE ON SMALL BURNING AND HEATING TECHNOLOGY, Stuttgart, v. 1, p. 2009-19, 2000.

HASEI, M.; ONO, T.; GAO, Y.; YAN, Y.; KUNIMOTO, A. *Sensing performance on low Nox in exhaust with Nox sensors based on mixed potential*. In: SAE 2000 WORLD CONGRESS. ELECTRONIC ENGINE CONTROLS: EXHAUST AFTERTREATMENT MODELING AND GASOLINE DIRECT INJECTION AFTERTREATMENT, Paper 2000-0-1003, v. SP-1533, Detroit, 2000.

HEINSOHN, R. J.; BECKER, P. M. *Effects of electric fields on flames*. In: PALMER HB BÉER JM (Ed.). Combustion technology: Some modern developments. New York: Academic Press, p. 239-73, 1974.

HEYWOOD, J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. New York: McGraaw Hill, 1988. 930p.

HSIEH, W. D.; CHEN, R. H.; WU, T. L.; LIN, T. H. *Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels*. Atmospheric Environment, v. 36, p. 403-410, 2002.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - *Worldwide engagement for sustainable energy strategies*. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/worldwide_engagement-1.pdf>. Acesso em: 12 out. 2012.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry Unified. *Nomenclature for Chromatography*. J. Pure Appl. Chem., v. 65, n. 4, p. 819-872, 1993. In: GROB, R. L. Modern Practice of Gas Chromatography. 3. ed. USA: John Wiley & Sons, 1995.

JACKSON, M. W. *Analysis for Exhaust Gas Hydrocarbons – Non dispersive Infrared versus Flame Ionization*. Journal of the Air Pollution Control Association, v. 16, n. 12, p. 697-702, 1966.

JAKOBS, S.; HARTUNG, R.; LAURENZ, U.; SANDOW, P.; SCHÖNAUER, U.; GUTH, U. *Possibilities of NO_x and CH_x determination using galvanic cells with perovskite-electrodes on YSZ*. Ionics, v. 2, p. 451-8, 1996.

JIA, L. W.; SHEN, M. Q.; WANG, J.; LIN, M. Q. *Influence of ethanol-gasoline blended fuel on emission characteristics from a four-stroke motorcycle engine*. Journal of Hazardous

Materials, v. A123, p. 29-34, 2005.

JURAS, I. A. G. M. *Impacto à saúde e ao meio ambiente do aumento irregular de solventes na gasolina*. Câmara dos deputados, Brasília, 2005. 21p. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1027/impacto_saude_juras.pdf?sequence=4>. Acesso em: 28 maio 2013.

KEELING, R. F.; PIPER, S. C.; BOLLENBACHER A. F.; WALKER, J. S. *Atmospheric O₂ records from sites in the SIO air sampling network*. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Oak Ridge: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, 2009. Disponível em: <<http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.html>>. Acesso em: 22 jan. 2013.

KING, J. W.; WILSON, K.; SWARTZ, D. *Analysis of automotive exhaust gas*. Journal of the Air Pollution Control Association, v. 12, n. 1, p. 5-47, 1962.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHK, J. ; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. Tradução Luiz Pereira Ramos. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2011. 340p.

KOÇ, M.; SEKMEN, Y.; TOPGU, T.; YUCESU, H. S. *The effects of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine*. Renewable Energy, v. 34, p. 2101-2106, 2009.

KOT-WASIK, A.; ZABIEGALA, B.; URBANOWICZ, M.; DOMINIAK, E.; WASIK, A.; NAMIESNIK, J. *Advances in passive sampling in environmental studies*. Analytica Chimica Acta, v. 602, p. 141-163, 2007.

KUME, K.; OHURA, T.; AMAGAI, T.; FUSAYA, M. *Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in a industrial city in Japan*. Environmental Pollution, v. 153, p. 649-657, 2008.

KUNIMOTO, A.; HASEI, M.; YAN, Y.; GAO, Y.; ONO, T.; NAKANOUCHI, Y. *New total NO_x sensors based on mixed potential for automobiles*. In: SAE 1999 INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPOSITION, ELECTRONIC ENGINE CONTROLS: GAS DIRECT INJECTION AFTERTREATMENT AND EXHAUST AFTERTREATMENT. Paper 1999-01-1280, v. SP-1455, Detroit, 1999.

LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGES-DUMAS, J. R. *Odeurs et desodorisation industrielles*. Alès: Ecole des Mines Dâles, 1991. 266p.

LIMA, N. F. W.; HIDALGO, P. F. *Utilização de cromatografia gasosa na análise e controle de qualidade de combustíveis*. In: III ENCONTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2011 Anais... Brasília, UnB, 2011. Disponível em: <http://observatorioderesiduos.com.br/wp-content/uploads/2012/01/ANAIS_IIIECT5.pdf>. Acesso em: 23 mai. 2013.

LISBOA, H. M.; KAWANO, M. *Controle da poluição atmosférica*. Montreal: 2007. 73p. Disponível em <http://www.lcqar.ufsc.br/aula_livro.php>. Acesso em: 17 jul. 2012.

LOEPER, J. M. *Environmental Applications of Gas Chromatography*. p. 775-848, In: GROB, R. L. Modern Practice of Gas Chromatography. 3. ed. USA: John Wiley & Sons, 1995.

LU, G.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. *High temperature sensors for NO and NO₂ based on stabilized zirconia and spinel-type oxide electrodes*. J. Mater. Chem., v. 7, n. 8, p. 1445-9, 1997.

MACHADO, R. A. *Avaliação de compostos orgânicos voláteis em ambientes interiores climatizados*. 2003. 110f. Tese (Doutorado em Saúde Pública)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 8. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005. 783p.

MEGIE, G. *Les modifications chimiques de l'atmosphère ET leurs effets sur l'environnement*. Poll. Atmosph., p. 5-11, 1988.

MENDES, G. *Detecção de adulterações em gasolina e previsão de parâmetros físico-químicos a partir de curvas de destilação associadas à quimiométricas*. 2012. 144f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MIDOT, S. *Les effets du CO₂ sur le climat, un bilan des connaissances actuelles*. Poll. Atmosph., p. 199-225, 1987.

MINIPA. *Características alicat watímetro modelo ET4055*. Disponível em: <http://www.minipa.com.br/Caracteristicas.aspx?ID_Sub_Categoria=38&ID=531>. Acesso em: 20 set. 2012.

MIRANDA, G. R. *Avaliação das Emissões Atmosféricas Provenientes da Combustão do Diesel, Biodiesel de Óleo de Fritura e suas Misturas*. 2007. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MIURA, N.; RAISEN, T.; LU, G.; YAMAZOE, N. *CO sensors using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes*. Sens Actuat, v. B47, p. 84-91, 1998.

MIURA, N.; KUROSAWA, H.; HASEI, M.; LU, G.; YAMAZOE, N. *Stabilized zirconia based sensor using oxide electrode for detection of NO_x in high temperatura combustion exhausts*. Solid State Ionics, v. 86, n. 88, p. 1069-73, 1996.

MURLIS, J. *Volatile Organic Compounds: The Development of UK Policy*. In: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Issues in Environmental Science and Technology, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, v. 4, 1995.

NEWHALL, H. K. *Kinetics of Engine-Generated Nitrogen Oxides and Carbon Monoxide* In: PROCEEDINGS OF TWELFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMBUSTION, Mono of Maryland, p. 603-613, 1968.

NIGRO, F.; SZWARC, A. *Etanol como combustível veicular: perspectivas tecnológicas e propostas de políticas públicas*. UNICA, São Paulo, 2012. 37p. Disponível em: <http://www.unica.com.br/downloads/estudosmatrizenergetica/pdf/Matriz_Flex_Nigro6.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2013.

OWEN, K.; COLEY, T. *Automotive Fuels Reference Book*. 2. ed. Warrendale: Society of Automotive Engineers, 1995. 591p.

PARANÁ. Secretaria de Estado do meio Ambiente e de Recursos Hídricos. *Plano de Controle de Poluição Veicular - PCPV*. Curitiba: 2011. 95p. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLU_COES/PCPV_Estado_do_Parana.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2013.

PERRY, R. H.; DON, W. G. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 7. ed. McGraw-Hill,

1999. 2336p.

PIPATMANOMAI, S.; KAEWLUAN, S.; VITIDSANT, T. *Economic assessment of biogas to electricity generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm*. Applied Energy, v. 86, p. 669-674, 2009.

PIRES, D. O. *Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 2005. 194f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Planejamento Energético)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

PONTES, L. *O combustível automotivo no Brasil. Qualidade e preço. Por que tanta confusão?* Revista Com Ciência, SBPC/Labjor, Brasil, 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml>>. Acesso em: 21 jan. 2013.

RAS, M. R.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. *Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples*. Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 3, p. 347-360, 2009.

RICE, R.W.; SANYAL, A. K.; ELROD, A. C.; BATA, R. M. *Exhaust gas emissions of butanol, ethanol and methanol– gasoline blends*. Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, v. 113, p. 337-381, 1991.

RIDEOUT, G., KIRSHENBLATT, M., PRAKASH, C. *Emissions from methanol, ethanol, and diesel powered urban transit buses*. In: SAE INTERNATIONAL TRUCK & BUS MEETING & EXPOSITION, Paper 942261, Seattle, 1994.

RODRIGUES, D. G.; TRESMONDI, A. C. C. L.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E. *Avaliação das Concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis no Município de Espírito Santo do Pinhal – SP Através de Amostragem Passiva – Parte I*. Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, v. 4, n. 2, p. 38-51, 2007.

RODRIGUES, R. A. *Biodiesel no BRASIL: Diversificação Energética e Inclusão Social com Sustentabilidade*. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). O futuro da Indústria Biodiesel: Coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145p.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. 2v.

RUTZ, D.; JANSSEN, R. *Biofuel Technology Handbook*. 2. ed. München: WIP Renewable Energy, 2008. 152p.

SANTOS, H. C. D.; TEIXEIRA, L. S. G. *Classificação de Amostra de Gasolina em Relação a Adulteração por Solvente Baseada na Análise de Componente Principal (PCA) Usando Espectrometria FT-IR*. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/7037.pdf>>. Acesso em: 25 maio 2013.

SANTOS, R. T. F.; SANTOS, M. O.; OLIVEIRA, M. M. *Determinação do teor de álcool presente na gasolina comercializada na cidade de Caxias – MA*. Trabalho apresentado ao 7º Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Palmas, Tocantins, 2012.

SÃO PAULO (estado), Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, *Plano de Controle de Poluição Veicular do Estado de São Paulo - PCPV*. 2011. 42f. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/noticias/PCPV.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

SÃO PAULO (estado), Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*. Série Relatórios. São Paulo: 2012. 125f. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 21 abr. 2013.

SCHIFTER, I.; DIAZ, L.; RODRIGUEZ, R.; GÓMEZ, J. P.; GONZALEZ, U. *Combustion and emissions behavior for ethanol-gasoline blends in a single cylinder engine*. Fuel, v. 90, p. 3586-3592, 2011.

SCHIRMER, W. N. *Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo*. 2004. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SEINFELD, J. H. *Urban air pollution: State of the Science*. Science, n. 243, p. 745-752, 1989.

SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*. Hoboken: John Wiley & Sons, 1998.

_____. _____. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SILVA, R. *Efeito dos combustíveis oxigenados no rendimento termodinâmico e rendimento catalítico das emissões em motores de ciclo Otto operando na região de queima pobre*. 2008. 145f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SILVA, J. E. C. *Análise e detecção dos gases*. Lisboa: 2006. 25p. Disponível em: <http://www.enautica.pt/publico/Professores/Baptista/NT_I/medicaogases.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2013.

SORITA; R.; KAWANO, T. *A highly selective CO sensor using LaMnO₃ electrode attached zirconia galvanic cell*. Sens. Actuat. B, v. 40, n. 1, p. 29-32, 1997.

SOUZA, A. M. *Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões tanque*. 2004. 169f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

SPICER, C. W.; GORDON, S. M.; HOLDREN, M. W.; MUKUND, R. *Hazardous Air Pollutant Handbook – Measurements, Properties, and Fate in Ambient Air*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2002. 240p.

STONE R. *Introduction to internal combustion engines*. 2. ed. London: Macmillan Press, 1999. 641p.

TAKESHITA, E. V. *Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico-químicos*. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TAYLOR, C. F. *Análise dos motores de combustão interna*. Tradução Mauro Ormeu Cardoso Amorelli. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 2v.

TAYLOR, A. B.; MORAN, D. P.; BELL, A. J. *Gasoline/alcohol blends: exhaust emissions, performance and burn-rate in a multi-valve production engine*. SAE paper 961988, p. 143-160, 1996.

TECNOMOTOR. *Manual de operação, analisador de gases TM 132*. 2003. Disponível em: <<http://www.tecnomotor.com.br/novo/index.php/manuais-de-produtos>>. Acesso em: 20 set. 2012.

THARBY, R. *Catching gasoline and diesel adulteration*. South Asia Urban Air Quality Management Briefing Note, n. 7, 2002.

THEODORE, L. *Air Plution Control Equipment Calculations*. Hoboken: Wiley and Sons, 2008. 578p.

TOYAMA. *Manual de operação do gerador modelo TG2800CX*. Disponível em: <<http://www.toyama.com.br/imagens/produtos/manual/MA%20TOY%20GAS%20GER%20TG2800CX%20TG4000CX%20TG6500CX.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2012.

TRINDADE, M. A. G. *Corantes e marcadores de combustíveis: Legislação e métodos analíticos para detecção*. Química Nova, v. 34, n. 10, p. 1683-1691, 2011.

UEDA, A. C. *Estudo de Compostos orgânicos voláteis na atmosfera da região metropolitana de campinas*. 2010. 282f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

U.S.EPA. *EPA air pollution control cost manual. Section 2: Generic equipments and devices*. 6. ed. 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnecat1/dir1/c_allchs.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2012.

U.S.EPA. *Volatile Organic Compounds (VOCs) - Technical Overview*. 2010. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>>. Acesso em: 8 out. 2012.

VARDOULAKIS, S.; LUMBRERAS, J.; SOLAZZO, E. *Comparative evaluation of nitrogen oxides ando zone passive diffusion tubes for exposure studies*. Atmospheric Environment, v. 43, p. 2509-2517, 2009.

WATIZLAWICK, L. F. *Notas de aula curso de estatística e experimentação agrícola*. Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2012.

WEST, B. KNOLL, K.; CLARK, W.; GRAVES, R.; ORBAN, J.; PRZESMITZKI, S.; THEISS, T. *Effects of Intermediate Ethanol Blends on Legacy Vehicles and Small Non-Road Engines*. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2008. 136p.

WOLFF, G. T.; KORSOG, P. E. *Ozone control strategies based on the ratio of volatile organic compounds to nitrogen oxides*. J. Air Waste Manag. Assoc. v. 42, p. 1173-1177, 1992.

WOLFF, G. T. *On a NO_x – focused strategy to reduce O₃*. J. Air Waste Manag. Assoc. v. 43, p. 1593-1596, 1993.

WU, C. W.; CHEN, R. H.; PU, J. Y.; LIN, T. H. *The influence of air fuel ratio on engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol gasoline blended fuels*. Atmospheric Environment, v. 38, p. 7093-7100, 2004.

YANG, H. H.; LIU, T. C.; CHANG, C. F.; LEE, E. *Effects of ethanol-blended gasoline on emissions of regulated air pollutants and carbonyls from motorcycles*. Applied Energy, v. 89, p. 281-286, 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Publicações relacionadas a este trabalho e assuntos relacionados (até a data de entrega da dissertação):

Artigo publicado em anais de congresso:

OLANYK, L. Z.; SCHIRMER, W. N. *A matriz energética brasileira, biocombustíveis e emissões atmosféricas*. In: 1º CONGRESSO DO SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS DA UNICENTRO, Guarapuava, 2003. Disponível em: <http://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/view/2403/1982>

Artigos a serem submetidos para periódicos

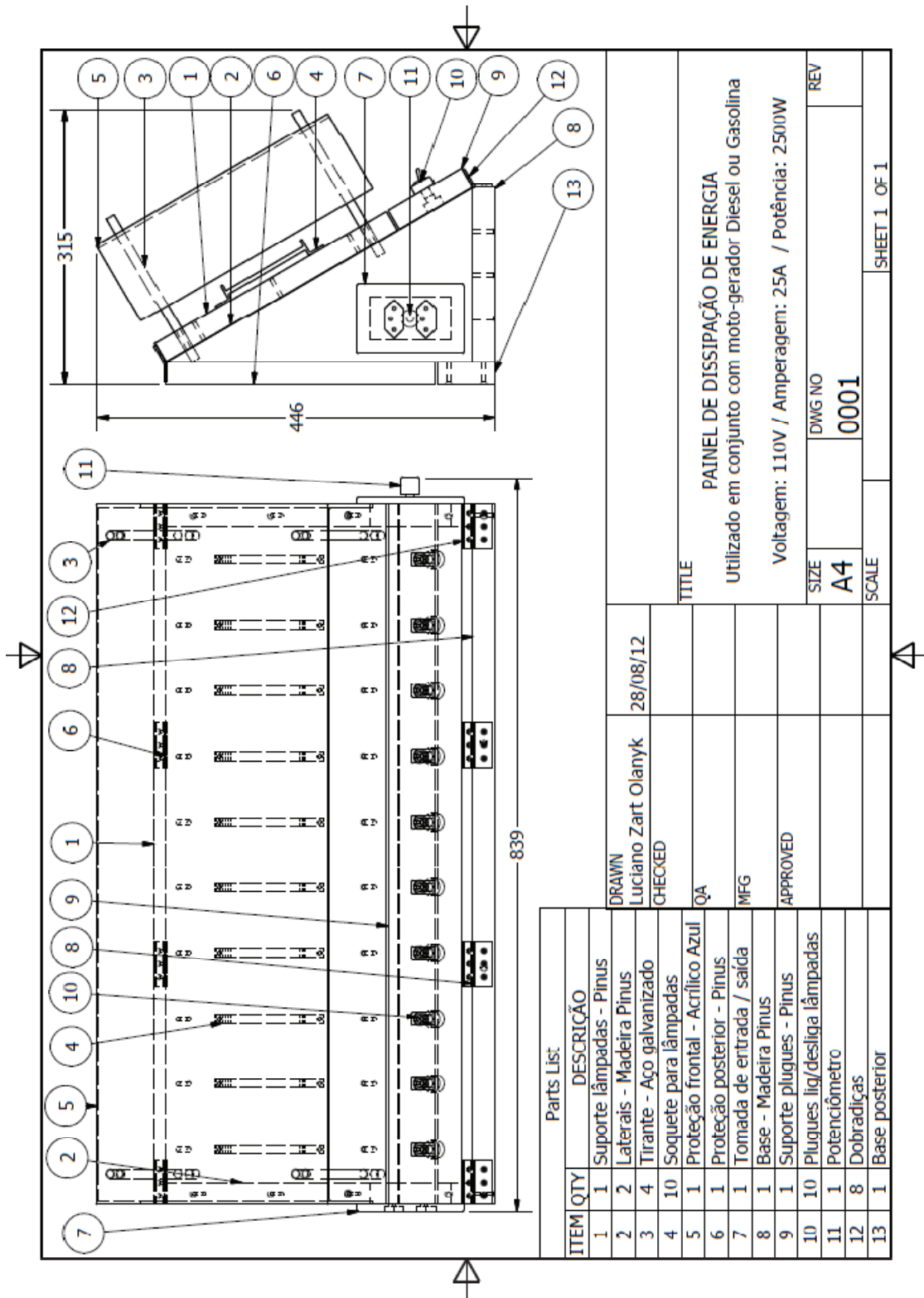
OLANYK, L. Z.; SCHIRMER, W. N.; *Emissions behavior from an internal combustion engine operating on gasoline-anhydrous ethanol blends with air-fuel mixtures variation*.

OLANYK, L. Z.; SCHIRMER, W. N.; *Performance and emission assessment from a “Small Non Road” engine operating with different gasoline-ethanol anhydrous blends*.

OLANYK, L. Z.; SCHIRMER, W. N.; *Avaliação das emissões gasosas, parâmetros de qualidade e desempenho de consumo de um motor de combustão interna operando com misturas de gasolina/adulterante em diferentes proporções*.

APÊNDICE B

Projeto e lista de componentes utilizados para construção do painel de dissipação:



ANEXOS

ANEXO A

Valores de lambda, CO, HC e NO_x, referentes à figura 16.

Mistura de combustível	CO [%]	HC [ppm]	NO _x [ppm]	Valores para Lambda
E0	4,39	145,0	394,5	1,09
E0	5,30	148,0	321,2	1,03
E0	6,65	159,3	226,0	0,97
E0	8,64	184,0	134,7	0,87
E0	12,64	276,3	67,5	0,72
E5	4,22	148,0	384,5	1,09
E5	5,04	148,0	384,7	1,03
E5	6,17	153,5	273,2	0,98
E5	7,45	170,0	198,0	0,92
E5	11,51	231,0	61,0	0,75
E10	3,61	140,2	366,8	1,11
E10	4,15	137,3	379,2	1,07
E10	5,20	138,8	379,3	1,02
E10	7,76	162,0	175,3	0,90
E10	12,10	257,5	38,3	0,73
E15	3,41	120,7	341,5	1,08
E15	3,83	117,0	355,0	1,06
E15	4,30	118,7	368,3	1,03
E15	6,53	133,8	291,8	0,93
E15	12,20	218,8	10,0	0,72
E20	2,32	115,5	301,7	1,14
E20	2,78	107,8	324,0	1,11
E20	3,42	107,2	346,5	1,08
E20	5,18	119,0	390,7	0,99
E20	10,75	179,0	46,5	0,77
E25	2,10	100,2	284,7	1,14
E25	2,25	100,0	290,5	1,13
E25	3,32	103,2	330,2	1,06
E25	7,46	138,7	221,8	0,88
E25	10,81	184,8	40,8	0,77

ANEXO B

Análise de variância das médias (teste de Tukey) do consumo mássico para as misturas de GASOLINA-ETANOL e GASOLINA-ETANOL-SPB nas cargas: 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W, tratados estatisticamente no software livre ASSISTAT.

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL (0 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	6.30926	1.26185	40.9176 **
Resíduo	54	1.66530	0.03084	
Total	59	7.97456		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	54	3.3778	40.9176	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	7.41200 a
2	7.36200 ab
3	7.15400 bc
4	7.11100 c
5	6.96200 c
6	6.43100 d

dms = 0.23188

MG = 7.07200

Ponto médio = 7.10000

CV% = 2.48

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

7.56	7.45	7.31	7.14	7.50	7.53	7.33	7.44	7.47	7.39
7.85	7.18	7.11	7.10	7.20	7.44	7.40	7.46	7.40	7.48
6.83	6.93	6.84	6.95	7.11	7.33	7.22	7.68	7.39	7.26
7.29	7.32	7.38	7.28	7.06	6.79	7.06	6.98	7.03	6.92
6.98	7.00	6.98	6.92	6.99	6.99	6.97	6.95	6.88	6.96
6.37	6.35	6.43	6.38	6.47	6.43	6.43	6.48	6.43	6.54

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL (240 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	6.08553	1.21711	24.9356 **
Resíduo	54	2.63574	0.04881	
Total	59	8.72127		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	54	3.3778	24.9356	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	8.07400 a
2	7.77200 b
3	7.49400 bc
4	7.71600 b
5	7.27500 cd
6	7.12300 d

dms = 0.29172

MG = 7.57567

Ponto médio = 7.85000

CV% = 2.92

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

7.96	7.99	8.05	7.40	8.75	8.02	8.16	8.09	8.15	8.17
7.65	7.60	7.65	7.64	7.66	7.86	7.95	7.79	8.01	7.91
7.33	7.67	7.32	7.50	7.71	7.31	7.57	7.44	7.61	7.48
7.51	7.37	7.43	7.40	7.38	7.85	8.12	7.70	8.33	8.07
7.28	7.36	7.28	7.27	7.25	7.31	7.21	7.28	7.21	7.30
7.15	7.11	7.35	7.24	7.18	7.07	7.03	7.01	7.14	6.95

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL (600 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	5.89956	1.17991	19.2539 **
Resíduo	54	3.30921	0.06128	
Total	59	9.20877		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	54	3.3778	19.2539	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	9.32600 a
2	8.94600 b
3	8.85600 b
4	8.93800 b
5	8.75600 b
6	8.26900 c

dms = 0.32687

MG = 8.84850

Ponto médio = 8.77500

CV% = 2.80

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

9.20	9.05	9.07	9.19	9.22	9.50	9.41	9.56	9.51	9.55
8.75	8.75	8.80	8.70	8.90	9.10	9.10	9.11	9.12	9.13
8.77	8.99	8.82	8.98	8.94	7.99	8.17	9.48	9.18	9.24
9.10	9.18	9.15	9.14	9.21	8.64	8.72	8.76	8.82	8.66
8.86	8.94	8.86	8.93	8.86	8.62	8.62	8.63	8.60	8.64
8.15	8.34	8.35	8.33	8.25	8.25	8.27	8.25	8.33	8.17

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL (1200 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	20.19537	4.03907	60.3483 **
Resíduo	54	3.61419	0.06693	
Total	59	23.80956		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	54	3.3778	60.3483	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	12.00600 a
2	11.48500 b
3	11.63000 b
4	11.12200 c
5	10.73500 d
6	10.26100 e

dms = 0.34160

MG = 11.20650

Ponto médio = 11.51000

CV% = 2.31

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

11.66	11.64	11.80	10.89	12.86	12.20	12.20	12.21	12.24	12.36
11.36	11.40	11.20	11.40	11.46	11.59	11.60	11.59	11.60	11.65
11.40	11.66	11.44	11.55	11.69	11.80	11.85	11.85	11.95	11.11
11.39	11.21	11.19	11.20	11.10	11.10	11.10	10.90	10.93	11.10
10.65	10.61	10.70	10.67	10.76	10.71	10.84	10.82	10.83	10.76
10.16	10.28	10.31	10.29	10.24	10.25	10.25	10.33	10.30	10.20

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL (1800 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	12,50733	2,50147	56,8515 **
Resíduo	54	2,37600	0,04400	
Total	59	14,88333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	54	3,3778	56,8515	<0,001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	16,28000	a
2	16,02000	ab
3	15,80000	b
4	15,38000	c
5	15,26000	c
6	14,96000	d

dms = 0,27698

MG = 15,61667

Ponto médio = 15,35000

CV% = 1,34

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

16,3	16,2	16,3	16,4	16,2	16,3	16,2	16,3	16,4	16,2
16,1	16,0	16,1	15,9	16,0	16,1	16,0	16,1	15,9	16,0
15,8	15,8	15,4	15,9	16,1	15,8	15,8	15,4	15,9	16,1
15,2	15,6	15,3	15,5	15,3	15,2	15,6	15,3	15,5	15,3
15,3	15,3	15,3	15,3	15,1	15,3	15,3	15,3	15,3	15,1
15,2	15,4	15,1	14,8	14,3	15,2	15,4	15,1	14,8	14,3

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL (2000 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	9,46133	1,89227	39,3615 **
Resíduo	54	2,59600	0,04807	
Total	59	12,05733		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	54	3,3778	39,3615	<0,001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	16,54000	a
2	16,36000	ab
3	16,16000	bc
4	16,06000	c
5	15,66000	d
6	15,38000	d

dms = 0,28951

MG = 16,02667

Ponto médio = 15,95000

CV% = 1,37

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

15,7	16,5	16,7	16,5	16,8	16,7	16,5	16,7	16,5	16,8
16,1	16,4	16,5	16,4	16,4	16,1	16,4	16,5	16,4	16,4
16,2	16,1	16,2	16,1	16,2	16,2	16,1	16,2	16,1	16,2
16,4	16,2	15,9	16,1	15,7	16,4	16,2	15,9	16,1	15,7
15,7	15,4	15,9	15,5	15,8	15,7	15,4	15,9	15,5	15,8
15,3	15,2	15,7	15,6	15,1	15,3	15,2	15,7	15,6	15,1

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL-SPB (0 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	11,23035	2,80759	38,8119 **
Resíduo	45	3,25522	0,07234	
Total	49	14,48557		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	45	3,7685	38,8119	<0,001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	7,36200	c
2	8,50000	ab
3	8,36300	b
4	8,44700	ab
5	8,72400	a

dms = 0,34191

MG = 8,27920

Ponto médio = 8,10000

CV% = 3,25

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

7,48	7,40	7,46	7,40	7,44	7,20	7,10	7,11	7,18	7,85
8,40	8,41	8,65	8,37	8,11	8,58	8,41	8,62	8,57	8,88
8,67	8,10	7,90	8,21	8,16	8,52	8,53	8,55	8,50	8,49
8,67	8,59	8,84	8,67	8,63	9,10	7,89	7,99	7,85	8,24
8,67	8,66	8,94	8,98	8,67	8,73	8,55	8,74	8,54	8,76

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL-SPB (240 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	9,00037	2,25009	32,9537 **
Resíduo	45	3,07262	0,06828	
Total	49	12,07299		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	45	3,7685	32,9537	<0,001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	7,77200	c
2	8,84000	ab
3	8,61200	b
4	8,62300	b
5	9,00100	a

dms = 0,33218

MG = 8,56960

Ponto médio = 8,62000

CV% = 3,05

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

7,91	8,01	7,79	7,95	7,86	7,66	7,64	7,65	7,60	7,65
8,83	8,91	8,91	8,90	9,00	8,98	8,67	8,88	8,57	8,75
8,65	8,80	8,70	8,60	8,65	8,58	8,56	8,52	8,50	8,56
9,01	8,82	8,91	8,82	8,77	8,41	8,30	8,23	8,49	8,47
9,22	9,24	9,10	9,38	9,46	9,64	8,61	8,41	8,56	8,39

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage http://www.assistat.com
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL-SPB (600 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	19.63055	4.90764	44.1908 **
Resíduo	45	4.99750	0.11106	
Total	49	24.62805		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	45	3.7685	44.1908	<.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	6.94600	d
2	10.33500	b
3	9.82200	c
4	9.98100	bc
5	10.84200	a

dms = 0.42364

MG = 9.98520

CV% = 3.34

Ponto médio = 10.10500

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

9.13	9.12	9.11	9.10	9.10	8.90	8.70	8.80	8.75	8.75
10.28	10.09	10.47	10.35	10.53	10.42	10.31	10.36	10.32	10.22
10.21	10.16	10.20	10.21	10.14	8.64	9.65	9.66	9.69	9.66
10.18	9.35	10.35	10.31	10.19	10.08	10.03	9.72	9.73	9.87
10.37	10.58	11.57	11.01	11.12	10.13	10.95	10.98	11.02	10.69

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage http://www.assistat.com
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL-SPB (1200 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	9.17443	2.29361	127.7697 **
Resíduo	45	0.80780	0.01795	
Total	49	9.98223		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	45	3.7685	127.7697	<.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	11.48500	c
2	12.06700	b
3	12.49400	a
4	12.53300	a
5	12.64900	a

dms = 0.17032

MG = 12.24560

CV% = 1.09

Ponto médio = 12.05000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

11.65	11.60	11.59	11.60	11.59	11.46	11.40	11.20	11.40	11.36
11.93	12.07	11.92	11.80	12.18	12.02	12.30	12.11	12.07	12.27
12.50	12.63	12.40	12.90	12.60	12.41	12.43	12.42	12.44	12.21
12.54	12.55	12.57	12.56	12.42	12.45	12.58	12.56	12.62	12.48
12.70	12.67	12.83	12.65	12.64	12.61	12.64	12.55	12.55	12.65

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage http://www.assistat.com
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL-SPB (1800 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	3.81391	0.95348	3.9595 **
Resíduo	45	10.83624	0.24081	
Total	49	14.65015		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	45	3.7685	3.9595	0.0078

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	16.02000	ab
2	16.15700	a
3	16.06700	a
4	15.40700	b
5	15.71700	ab

dms = 0.62382

MG = 15.87360

CV% = 3.09

Ponto médio = 15.65000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

16.00	15.90	16.10	16.00	16.10	16.00	15.90	16.10	16.00	16.10
16.94	16.05	16.24	16.10	16.05	15.29	17.09	16.05	15.78	15.98
16.07	16.15	15.97	16.03	16.00	16.15	16.03	16.17	16.12	15.98
15.73	15.55	15.40	15.66	15.51	14.43	14.21	15.89	15.29	16.40
15.40	16.59	16.23	16.44	15.73	15.06	14.90	15.02	15.14	16.66

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage http://www.assistat.com
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

CONSUMO MÁSSICO GASOLINA-ETANOL-SPB (2000 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	1.68494	0.42123	11.0534 **
Resíduo	45	1.71491	0.03811	
Total	49	3.39985		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	45	3.7685	11.0534	<.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	16.36000	c
2	16.75700	ab
3	16.51600	bc
4	16.53700	bc
5	16.87500	a

dms = 0.24817

MG = 16.60900

CV% = 1.18

Ponto médio = 16.68000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

16.40	16.40	16.50	16.40	16.10	16.40	16.40	16.50	16.40	16.10
17.26	17.19	17.23	16.91	16.69	16.65	16.32	16.43	16.46	16.43
16.70	16.53	16.69	16.40	16.51	16.54	16.66	16.33	16.48	16.32
16.58	16.51	16.53	16.34	16.69	16.54	16.49	16.59	16.64	16.46
16.86	16.70	16.95	16.94	16.94	16.95	16.92	16.73	16.90	16.86

ANEXO C

Análise de variância das médias (teste de Tukey) para as emissões de CO, HC e NO_x das misturas de GASOLINA-ETANOL e GASOLINA-ETANOL-SPB nas cargas: 0, 240, 600, 1200, 1800 e 2000 W, tratados estatisticamente no software livre ASSISTAT.

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL (0 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	56.62805	11.32561	881.5478 **
Resíduo	174	2.23545	0.01285	
Total	179	58.86349		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	881.5478	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	2.08533	e
2	2.36333	d
3	2.80767	c
4	2.15933	e
5	3.15367	b
6	3.64167	a
dms =		0.08434

MG = 2.70183

Ponto médio = 2.88500

CV% = 4.20

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL (240 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	107.28948	21.45790	2678.0877 **
Resíduo	174	1.39416	0.00801	
Total	179	108.68363		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	2678.0877	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.72600	f
2	2.01900	e
3	2.16100	d
4	2.52333	c
5	3.28000	b
6	3.94700	a
dms =		0.06660

MG = 2.60939

Ponto médio = 2.83000

CV% = 3.43

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL (600 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	187.83800	37.56760	2215.4061 **
Resíduo	174	2.95059	0.01696	
Total	179	190.78859		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	2215.4061	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.28667	f
2	1.78033	e
3	2.47033	d
4	2.89333	c
5	3.48267	b
6	4.34800	a
dms =		0.09689

MG = 2.71022

Ponto médio = 2.87500

CV% = 4.80

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL (1200 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	216.99057	43.39811	3320.7780 **
Resíduo	174	2.27395	0.01307	
Total	179	219.26452		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	3320.778	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.27833	f
2	1.82633	e
3	2.42400	d
4	3.01467	c
5	3.69300	b
6	4.52767	a
dms =		0.08506

MG = 2.79400

Ponto médio = 2.90500

CV% = 4.09

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL (1800 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	229.25285	45.85057	8947.2889 **
Resíduo	174	0.89167	0.00512	
Total	179	230.14452		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	8947.2889	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.69033	f
2	2.26800	e
3	3.01233	d
4	3.56067	c
5	4.37700	b
6	4.93567	a

dms = 0.05326

MG = 3.30733

Ponto médio = 3.31000

CV% = 2.16

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL (2000 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	206.33008	41.26602	2404.9459 **
Resíduo	174	2.98563	0.01716	
Total	179	209.31571		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	2404.9459	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.69033	f
2	2.36300	e
3	2.68600	d
4	3.44600	c
5	4.05533	b
6	4.88600	a

dms = 0.09746

MG = 3.18778

Ponto médio = 3.36500

CV% = 4.11

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL (0 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	80453.02778	16090.60556	1373.8033 **
Resíduo	174	2037.96667	11.71245	
Total	179	82490.99444		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	1373.8033	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	68.26667	f
2	75.56667	e
3	94.00000	c
4	86.30000	d
5	129.03330	a
6	113.86670	b

dms = 2.54639

MG = 94.50556

Ponto médio = 104.50000

CV% = 3.62

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL (240 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	54658.76111	10931.75222	2458.9023 **
Resíduo	174	773.56667	4.44579	
Total	179	55432.32778		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	2458.9023	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	74.80000	e
2	72.73333	f
3	93.90000	d
4	101.03330	c
5	112.43330	b
6	119.06670	a

dms = 1.56883

MG = 95.66111

Ponto médio = 94.00000

CV% = 2.20

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL (600 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	55312.18333	11062.43667	1829.0811 **
Resíduo	174	1052.36667	6.04808	
Total	179	56364.55000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	1829.0811	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	82.43333	
2	86.40000	e
3	104.46670	d
4	111.60000	c
5	119.63330	b
6	132.16670	a

dms = 1.82983

MG = 106.11667

Ponto médio = 105.00000

CV% = 2.32

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL (1200 W) Data 05/07/2013

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	38287.29444	7657.45889	1651.5281 **
Resíduo	174	806.76667	4.63659	
Total	179	39094.06111		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	1651.5281	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	92.23333	
2	95.43333	d
3	109.20000	c
4	119.93330	b
5	121.00000	b
6	133.43330	a

dms = 1.60214

MG = 111.87222

Ponto médio = 108.50000

CV% = 1.92

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL (1800 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	25867.97778	5173.59556	641.4158 **
Resíduo	174	1403.46667	8.06590	
Total	179	27271.44444		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	641.4158	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	119.76670	d
2	110.40000	f
3	113.30000	e
4	142.56670	a
5	126.06670	c
6	138.23330	b

dms = 2.11314

MG = 125.05556

Ponto médio = 128.50000

CV% = 2.27

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL (2000 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	33971.77778	6794.35556	498.4335 **
Resíduo	174	2371.86667	13.63142	
Total	179	36343.64444		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	498.4335	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	143.23330	b
2	116.63330	d
3	116.83330	d
4	149.60000	a
5	130.10000	c
6	147.86670	a

dms = 2.74708

MG = 134.04444

Ponto médio = 135.00000

CV% = 2.75

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL (0 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	3670.49444	734.09889	557.7057 **
Resíduo	174	229.03333	1.31628	
Total	179	3899.52778		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	557.7057	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	62.50000	
2	71.16666	b e
3	60.16667	a f
4	72.53333	a
5	69.73333	c
6	66.73333	d

dms = 0.85364

MG = 67.13889

Ponto médio = 66.50000

CV% = 1.71

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL (240 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	6497.13333	1299.42667	533.6748 **
Resíduo	174	423.66667	2.43487	
Total	179	6920.80000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	533.6748	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	97.40000	a
2	94.10000	b
3	88.73333	d
4	92.56667	c
5	85.06667	e
6	79.33334	f

dms = 1.16102

MG = 89.53333

Ponto médio = 88.00000

CV% = 1.74

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL (600 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	212102.82778	42420.56556	1468.8230 **
Resíduo	174	5025.23333	28.88065	
Total	179	217128.06111		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	1468.823	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	214.46670	a
2	195.53330	b
3	159.10000	c
4	158.33330	c
5	128.86670	d
6	116.46670	e

dms = 3.99857

MG = 162.12778

Ponto médio = 172.50000

CV% = 3.31

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL (1200 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	493198.84444	98639.76889	2293.4577 **
Resíduo	174	7483.60000	43.00920	
Total	179	500682.44444		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	2293.4577	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	375.76670	b
2	379.60000	b
3	389.40000	a
4	389.30000	a
5	293.76670	c
6	256.83330	d

dms = 4.87957

MG = 347.44444

Ponto médio = 321.00000

CV% = 1.89

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL (1800 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	213689.46667	42737.89333	3681.8689 **
Resíduo	174	2019.73333	11.60766	
Total	179	215709.20000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	3681.8689	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	297.73330	f
2	314.66670	e
3	347.90000	d
4	365.16670	c
5	385.76670	b
6	390.36670	a

dms = 2.53497

MG = 350.26667

Ponto médio = 345.00000

CV% = 0.97

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL (2000 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	33971.77778	6794.35556	498.4335 **
Resíduo	174	2371.86667	13.63142	
Total	179	36343.64444		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
5	174	3.1184	498.4335	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	143.23330	b
2	116.63330	d
3	116.83330	d
4	149.60000	a
5	130.10000	c
6	147.86670	a

dms = 2.74708

MG = 134.04444

Ponto médio = 135.00000

CV% = 2.75

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL-SPB (0 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	37.42664	9.35666	311.4224 **
Resíduo	145	4.35651	0.03004	
Total	149	41.78316		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	311.4224	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	2.07967	e
2	2.22333	d
3	2.39267	c
4	2.93033	b
5	3.42667	a

dms = 0.12368

MG = 2.61053

Ponto médio = 2.83500

CV% = 6.64

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES CO GASOLINA-ETANOL-SPB (240 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	84.49555	21.12389	585.8043 **
Resíduo	145	5.22865	0.03606	
Total	149	89.72420		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	585.8043	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.72600	e
2	2.56667	d
3	2.77033	c
4	3.30333	b
5	3.97367	a

dms = 0.13550

MG = 2.86800

Ponto médio = 2.98000

CV% = 6.62

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFGO - Atualiz.06/06/2013

EMISSÕES CO GASOLINA-ETANOL-SPB (600 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	132.61280	33.15320	472.5053 **
Resíduo	145	10.17368	0.07016	
Total	149	142.78669		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	472.5053	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.28667	d
2	2.61000	c
3	2.48500	c
4	3.50933	b
5	4.02200	a

dms = 0.18901

MG = 2.78260

CV% = 9.52

Ponto médio = 2.74000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFGO - Atualiz.06/06/2013

EMISSÕES CO GASOLINA-ETANOL-SPB (1200 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	87.17701	21.79425	451.3404 **
Resíduo	145	7.00174	0.04829	
Total	149	94.17875		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	451.3404	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	1.27833	d
2	2.55333	c
3	2.61467	c
4	3.24600	b
5	3.46267	a

dms = 0.15680

MG = 2.63100

CV% = 8.35

Ponto médio = 2.49000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFGO - Atualiz.06/06/2013

EMISSÕES CO GASOLINA-ETANOL-SPB (1800 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	18.30281	4.57570	238.8071 **
Resíduo	145	2.77830	0.01916	
Total	149	21.08111		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	238.8071	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	2.26800	a
2	1.59000	b
3	1.49600	b
4	2.22533	a
5	2.26500	a

dms = 0.09877

MG = 1.96887

CV% = 7.03

Ponto médio = 1.87000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFGO - Atualiz.06/06/2013

EMISSÕES CO GASOLINA-ETANOL-SPB (2000 W) Data 05/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	31.82995	7.95749	644.5349 **
Resíduo	145	1.79018	0.01235	
Total	149	33.62013		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	644.5349	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	2.36300	a
2	1.06000	d
3	1.17733	c
4	1.64300	b
5	1.68767	b

dms = 0.07928

MG = 1.58620

CV% = 7.00

Ponto médio = 1.64500

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL-SPB (0 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	46529.56000	11632.39000	1148.7933 **
Resíduo	145	1468.23333	10.12575	
Total	149	47997.79333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	1148.7933	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	68.36667	c
2	56.46667	d
3	46.83333	e
4	85.33334	b
5	94.36667	a

dns = 2.27057

MG = 70.27333

CV% = 4.53

Ponto médio = 71.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL-SPB (240 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	145176.20000	36294.05000	463.4521 **
Resíduo	145	11355.30000	78.31241	
Total	149	156531.50000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	463.4521	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	74.80000	b
2	69.36667	b
3	58.30000	c
4	131.76670	a
5	128.26670	a

dns = 6.31447

MG = 92.50000

CV% = 9.57

Ponto médio = 103.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL-SPB (600 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	274205.17333	68551.29333	589.9820 **
Resíduo	145	16847.86667	116.19218	
Total	149	291053.04000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	589.982	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	214.46670	a
2	136.23330	b
3	92.50000	e
4	107.16670	d
5	119.23330	c

dns = 7.69148

MG = 133.92000

CV% = 8.05

Ponto médio = 150.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL-SPB (1200 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE				
FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	259381.16000	64845.29000	200.4477 **
Resíduo	145	46907.83333	323.50230	
Total	149	306288.99333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	200.4477	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	92.23333	c
2	92.63333	c
3	79.16666	d
4	156.86670	b
5	184.06670	a

dns = 12.83394

MG = 120.99333

CV% = 14.87

Ponto médio = 143.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL-SPB (1800 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	184021.90667	46005.47667	565.9947 ***
Resíduo	145	11785.96667	81.28253	
Total	149	195807.87333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	565.9947	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	110.40000	c
2	90.03333	d
3	76.13333	e
4	138.23330	b
5	173.96670	a
dms =	6.43309	

MG = 117.75333

CV% = 7.66

Ponto médio = 135.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES HC GASOLINA-ETANOL-SPB (2000 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	65884.29333	16471.07333	442.8036 ***
Resíduo	145	5393.60000	37.19724	
Total	149	71277.89333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	442.8036	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	116.63330	b
2	84.50000	d
3	84.90000	d
4	110.36670	c
5	140.13330	a
dms =	4.35188	

MG = 107.30667

CV% = 5.68

Ponto médio = 110.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL-SPB (0 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	6810.10667	1702.52667	75.0498 ***
Resíduo	145	3289.36667	22.68529	
Total	149	10099.47333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	75.0498	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	62.50000	a
2	60.06667	a
3	46.06667	b
4	48.66667	b
5	60.13334	a
dms =	3.39855	

MG = 55.48667

CV% = 8.58

Ponto médio = 53.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL-SPB (240 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	32611.20000	8152.80000	107.7073 ***
Resíduo	145	10975.63333	75.69402	
Total	149	43586.83333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	107.7073	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	97.40000	a
2	76.30000	c
3	55.00000	d
4	71.46667	c
5	89.66666	b
dms =	6.20801	

MG = 77.96667

CV% = 11.16

Ponto médio = 82.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL-SPB (600 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	274205.17333	68551.29333	589.9820 ***
Resíduo	145	16847.86667	116.19218	
Total	149	291053.04000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	589.982	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	214.46670	a
2	136.23330	b
3	92.50000	e
4	107.16670	d
5	119.23330	c
dms =		7.69148

MG = 133.92000

CVN = 8.05

Ponto médio = 150.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL-SPB (1200 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	254583.50667	63645.87667	156.7375 **
Resíduo	145	58879.66667	406.06667	
Total	149	313463.17333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	156.7375	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	375.76670	a
2	383.06670	a
3	277.53330	d
4	300.20000	c
5	336.16670	b
dms =		14.37871

MG = 334.54667

CVN = 6.02

Ponto médio = 317.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL-SPB (1800 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	100019.29333	25004.82333	470.2797 ***
Resíduo	145	7709.66667	53.17011	
Total	149	107728.96000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	470.2797	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	314.66670	c
2	272.96670	e
3	347.23330	a
4	336.40000	b
5	306.53330	d
dms =		5.20302

MG = 315.56000

CVN = 2.31

Ponto médio = 305.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2013) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFG - Atualiz.06/06/2013

EMISSIONES NOX GASOLINA-ETANOL-SPB (2000 W) Data 06/07/2013

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	4	79599.09333	19899.77333	271.5785 ***
Resíduo	145	10624.80000	73.27448	
Total	149	90223.89333		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
4	145	3.4481	271.5785	<0.001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	299.60000	a
2	250.86670	c
3	305.40000	a
4	293.46670	b
5	255.53330	c
dms =		6.10798

MG = 280.97333

CVN = 3.05

Ponto médio = 276.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

DADOS

Os dados não foram apresentados porque a tabela excede a largura desta tela ou porque a quantidade deles é grande