

Paulo Hilário Nascimento Saldiva
José Roberto Moreira
Alfred Szwarc

CETESB - CIA. DE TÉCNICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO H. M. J., 445 - CEP 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

RELATORIO DE IMPACTO NO MEIO AMBIENTE
O uso do Metanol como combustível
(RIMA)

ARQUIVO TECNICO

São Paulo
1990

GLASS
5379

ÍNDICE

1. APRESENTAÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS DO USO NO METANOL COMO COMBUSTÍVEL.....	02
3. METODOLOGIA.....	03
4. INTRODUÇÃO.....	04
4.1. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	04
4.2. RISCOS DE INVIABILIZAÇÃO DO PRÓALCOOL.....	06
4.3. RISCOS DE INVIABILIZAÇÃO DO PRÓCONVE.....	07
4.4. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS ECONÔMICAS.....	09
4.5. MEDIDAS A CURTO PRAZO.....	11
5. METANOL.....	13
5.1. HISTÓRICO.....	13
5.2. ESPECIFICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS.....	14
5.3. MÉTODOS DE PRODUÇÃO.....	15
5.4. CUSTO DO METANOL.....	17
5.5. ESPECIFICAÇÃO DAS PROVÁVEIS MISTURAS E CARACTERÍSTICAS DOS COMBUSTÍVEIS.....	18
6. MANIPULAÇÃO DO PRODUTO.....	19
7. ANÁLISE DE IMPACTO.....	21
7.1. INTRODUÇÃO.....	21
7.2. TOXICIDADE DO METANOL.....	22
7.2.1. Considerações Gerais.....	22
7.2.2. Toxicidade da Inalação de Vapores de Metanol.....	24
7.2.3. Ingestão do Metanol.....	26
7.2.4. Absorção Cutânea de Metanol.....	29
7.3. EMISSÕES PELO ESCAPAMENTO E POR EVAPORAÇÃO.....	30
7.4. ASPECTOS BIOLÓGICOS.....	35
7.4.1. MECANISMOS DE AÇÃO DOS POLUENTES SOBRE O SISTEMA RESPIRATÓRIO.....	35

7.4.2. EFEITOS BIOLÓGICOS DA EMISSÃO DOS PRINCIPAIS POLUENTES	
ATMOSFÉRICOS.....	40
A. Monóxido de Carbono.....	40
B. Oxido de Nitrogênio.....	41
C. Hidrocarbonetos.....	42
D. Oxidantes Fotoquímicos.....	43
E. Dióxido de Enxofre.....	45
F. Material Particulado.....	46
G. Aldeídos.....	48
7.5. ESTIMATIVAS PARA AS REGIÕES METROPOLITANAS.....	52
7.5.1. EFEITOS SOBRE A QUALIDADE DO AR COM O USO DO METANOL.....	53
7.5.2. INFLUÊNCIA DOS VEÍCULOS NA QUALIDADE DO AR NOS PRINCIPAIS CORREDORES DE TRÁFEGO, INCLUINDO TÚNEIS.....	56
7.5.3. INFLUÊNCIA DAS EMISSÕES EVAPORATIVAS NA QUALIDADE DO AR.....	60
8. RISCOS.....	69
8.1. INGESTÃO E ABSORÇÃO CUTÂNEA.....	69
8.2. MANIPULAÇÃO, TRANSPORTE E ARMAZENAGEM.....	71
8.3. RISCOS DE EXPLOSÃO E INCÊNDIO.....	74
9. MEDIDAS MITIGADORAS.....	76
10. PROGRAMA DE ACOMPANHAMENTO.....	78
- Anexo 1.....	80
- Anexo 2.....	87
11. CONCLUSÕES.....	88
12. RECOMENDAÇÕES.....	90
13. EQUIPE TÉCNICA.....	91

1. APRESENTAÇÃO

O presente trabalho, Relatório de Impacto de Meio Ambiente (RIMA), sintetiza e reflete as conclusões do Estudo de Impacto de Meio Ambiente (EIA), referente ao uso do Metanol como combustível.

Elaborado do modo a atender o disposto na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de número 15/89, fruto da reunião de 07/12/89, procura fazer uma análise global dos efeitos positivos e negativos, resultantes da introdução do metanol no mercado de combustíveis do país.

Esta versão final resultou de correções na datilografia, nas tabelas e figuras, feitas sobre a versão preliminar entregue em meados de janeiro. Entretanto nenhuma idéia nova foi acrescentada e não foram alteradas as conclusões em relação à versão anterior.

No final do relatório é apresentada a equipe técnica multidisciplinar que elaborou este estudo.

2. OBJETIVOS DO USO DO METANOL COMO COMBUSTÍVEL

Dentro do atual contexto de desabastecimento de álcool etílico hidratado combustível e álcool etílico anidro combustível, o Ministério de Minas e Energia vem considerando a utilização do metanol como combustível que possa, emergencialmente, eliminar ou amenizar o desabastecimento de álcool previsto para o período de entressafra 1989/1990.

Este uso do metanol tem por finalidade garantir o fluxo de etanol para os 4,2 milhões de veículos a álcool, garantindo-se aos consumidores o direito de utilização de seus veículos, seja para uso profissional ou pessoal. Pretende-se ainda evitar um expressivo aumento da poluição do ar, especialmente no que tange a monóxido de carbono, nos grandes centros urbanos, visto que, dependendo da dimensão da falta de etanol, o seu teor na gasolina será substancialmente reduzido, podendo chegar a zero.

É sabido que a adição de etanol à gasolina, além de aumentar a octanagem do combustível, resulta numa emissão menor de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e partículas.

3. METODOLOGIA

A avaliação dos impactos ambientais foi feita de modo a se identificar e prever a importância e a magnitude dos riscos do uso de metanol como combustível em veículos a álcool.

Esta avaliação de misturas combustíveis contendo metanol foi feita dentro de um contexto de uso emergencial e por tempo limitado.

Procurou-se no processo de avaliação dos impactos ambientais, apresentar e analisar detalhadamente as fontes, os fatores e os agentes que possam causar impacto, bem como, dentro de cada item analisado, apresentar um prognóstico em que são considerados, quando pertinentes, aspectos de saúde pública, saúde ocupacional, poluição ambiental e energéticos.

A interpretação da importância e magnitude dos riscos, foi feita dentro do atual cenário de utilização de combustíveis líquidos.

Como síntese, foram apresentadas conclusões, basicamente de caráter qualitativo, bem como recomendações envolvendo medidas que impliquem em redução de riscos.

Como subsídios, foram utilizadas informações disponíveis em literatura nacional e internacional, relatórios técnicos e informações pessoais. Como fator de avaliação, utilizou-se a experiência pessoal dos autores nos setores de energia, saúde e poluição ambiental, inclusive no que se refere a trabalhos técnico-científicos envolvendo metanol.

É importante esclarecer que o presente estudo é um trabalho expedito, que visa responder à necessidade imediata de respostas levantadas pela comunidade frente à adoção de um combustível potencialmente tóxico.

4. INTRODUÇÃO

4.1. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

A presente situação de escassez do etanol no mercado brasileiro exige uma tomada de posição das autoridades e da comunidade técnica e científica no sentido de encontrar medidas que amenizem o problema a curto prazo e encaminhem para a solução definitiva.

A escassez do etanol foi provocada pela falta de crescimento da área plantada de cana-de-açúcar nos últimos quatro anos e pela produção crescente de veículos novos movidos a etanol, até poucos meses atrás.

A comparação entre as curvas de crescimento da oferta de álcool e da demanda pelos veículos, no processo de acompanhamento, levou o Governo a eliminar os incentivos dados e promover o ajuste entre as curvas pela mudança do diferencial de preço do álcool e da gasolina, de 65 para 75%. Outras medidas foram tomadas na expectativa de reduzir a participação dos veículos a álcool para cerca de 50% do total de veículos vendidos no mercado interno, e utilização máxima da capacidade instalada, de 16,3 milhões de m^3 .

A demanda projetada pelo Conselho Nacional de Petróleo seria de cerca de 13,4 milhões de m^3 , sendo 11,029 milhões no Centro-Sul e 2,337 milhões de m^3 no N/NE. Por outro lado, a produção prevista para o Centro/Sul foi de 9,9 milhões de m^3 e 2,1 milhões de m^3 para o N/NE. Nessas condições, haveria um déficit projetado de 1,129 milhões de m^3 no C/S e 0,237 milhão de m^3 no N/NE. Esses valores correspondem a mais de um mês de consumo, se providências não forem tomadas.

O balanço entre demanda do álcool, produção, medidas de curto prazo e importação de metanol e álcool, são cotados na Tabela 1, em $10^3 m^3$, segundo dados do Conselho Nacional do Petróleo de 22/09/89 e atualizados pela Comissão Nacional de Energia em 05/01/90, onde indicado.

TABELA 1

BALANÇO DA DISPONIBILIDADE DE COMBUSTÍVEL PARA VEÍCULOS A ETANOL

	REGIÃO C/S (MAIO 1989/ABRIL 90)		REGIÃO N/NE (SET 89/AGO 90)	
		saldo		saldo
DEMANDA		(11.029)		(2.337)
PRODUÇÃO	9.900	(1.129)	2100	(237)
IMPORTAÇÃO METANOL (1)	400	(729)	255	18
7% GASOLINA NA MISTURA	99	(630)	54	72
5% GASOLINA NO AEHC	60	(570)	-	-
ECONOMIA NA ALCOOQUÍMICA	-	-	60	132
ANTECIPAÇÃO SAFRA-BRASIL TRANSFERÊNCIA PARA C/S	-	-	(230)	(98)
TRANSFERÊNCIA NORDESTE	230	(290)		
IMPORTAÇÃO ETANOL (1)	580	290	60	(38)
<hr/>				
	MAIO 1990			
PRODUÇÃO	600	890		
DEMANDA	750	140		
IMPORTAÇÃO METANOL	130	270		
7% GASOLINA NA MISTURA	10	280		
5% GASOLINA NO AEHC	6	286		

(1) Valores atualizados pela Comissão Nacional de Energia - 5.01.90.

C/S Região Centro-Sul
N/NE Região Norte-Nordeste

4.2. RISCOS DE INVIABILIZAÇÃO DO PROALCOOL

A escassez do etanol pode levar ao comprometimento total ou parcial do programa de energia alternativa mais bem sucedido do mundo e onde se investiram muitos recursos da sociedade brasileira.

Para a produção chegar ao nível de 12 bilhões de litros, foram investidos em torno de 10 bilhões de dólares (em dólares reais de 1988). No início, visando estimular a participação da iniciativa privada, foram concedidos subsídios intensivos ao programa. O aporte de recursos aos usineiros, com juros negativos, foi a forma de transferência de recursos da sociedade para a iniciativa privada.

Além deste aspecto econômico tal empreendimento significou um grande esforço tecnológico.

A dificuldade de competir com os baixos preços do petróleo estimulou em muito a indústria sucro-alcooleira e a indústria produtora de bens de capital desse setor para atuarem em busca da redução dos custos do etanol. Esse objetivo foi intensamente procurado e podemos observar o aumento de produtividade média da indústria alcooleira brasileira e o decréscimo do custo de produção, respectivamente. A produtividade média avançou 4,3% por ano e o custo de produção declinou 4% por ano, permitindo que se chegasse, em 1988, a uma produção média de 3.811 litros de etanol por hectare e um custo de produção de US\$ 44,00 por barril equivalente de gasolina.

Estes resultados são muito positivos porque são raros os exemplos em nosso país de atividades industriais e agrícolas que apresentam declínio de custos, em moeda constante.

4.3. RISCOS DE INVIABILIZAÇÃO DO PROCONVE

Este Programa foi estabelecido com base na experiência norte-americana no controle da emissão dos veículos com motor de ignição por centelha (ciclo OTTO) e na experiência desenvolvida na Europa Ocidental no controle da emissão dos veículos com motor de ignição por compressão (ciclo Diesel). Para os veículos com motor do ciclo OTTO (álcool ou gasolina - álcool), que trataremos neste estudo, pois são os potenciais usuários de misturas com metanol, foi estabelecido um cronograma de implantação de limites de emissão, baseado na capacitação técnica-científica da indústria automobilística, de auto-peças e de reparos, bem como, na realidade nacional quanto a tipo e qualidade dos combustíveis existentes.

O cronograma de atendimento aos limites de emissão é apresentado a seguir na Tabela 2:

TABELA 2: LIMITE DE EMISSÃO DO PROCONVE PARA VEÍCULOS LEVES COM MOTOR DO CICLO OTTO

ANO DE ATENDIMENTO (1)	ESCAPAMENTO (g/km)				EVAPORATIVA (g/teste)
	monóxido de carbono (CO)	combustível não queimado (CNO)	óxido de nitrogênio (NOx)	aldeídos (R-CHO)	vapores de combustível
1988 - 1991	24,0	2,1	2,0	-	6,0
1992 - 1996	12,0	1,2	1,4	0,15	6,0
a partir de 1997	2,0	0,3	0,6	0,03	6,0

(1) A emissão de CNO também é chamada de HC (hidrocarbonetos)

Um fato fundamental para o desenvolvimento de veículos que atendam os limites estabelecidos é a existência de combustíveis com especificação pré-estabelecida constante ao longo do tempo.

Desta maneira, procurando manter as características atuais de emissão dos veículos em circulação bem como, a continuidade do PROCONVE dentro das metas estabelecidas, a CETESB e a ANFAVEA estudaram a utilização de misturas combustíveis com metanol e concluíram que, para substituição do álcool hidratado, o melhor compromisso seria obtido com a mistura 60% etanol/33% metanol/7% gasolina. Embora as previsões de disponibilidade de etanol anidro indiquem que o mesmo não poderá ser adicionado na proporção de 22%, como desejável, acredita-se que o mesmo possa ser utilizado na proporção de 12%. Essa mistura embora represente um aumento na emissão de monóxido de carbono (CO) em 50%, pela frota de veículos a gasolina, o que corresponde, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a um acréscimo de 1000 t/dia de CO, evita que, no caso do uso de gasolina pura, ocorra um aumento de 100% na emissão, ou seja, 2000 t/dia de CO na RMSP.

É de se esperar, portanto, que durante o período de janeiro a maio de 1990 haja um aumento na emissão de CO pelos veículos a gasolina, que só não será maior se for viabilizado o uso da mistura de 12% de etanol em gasolina.

4.4. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS ECONÔMICAS

Analisando vários outros fatores que não apenas o custo atual de produção de etanol, podemos elencar várias razões para a manutenção do PROÁLCOOL, tais como:

- a) desenvolvimento tecnológico em nosso país;
- b) criação de 600.000 a 800.000 empregos na zona rural, para profissionais de pouca qualificação e remunerados a nível superior a de quase todas as outras atividades agrícolas;
- c) produção de um energético nacional e que independe da conjuntura internacional, como por exemplo, disponibilidade de dólares para compra no exterior;
- d) maior eficiência energética no uso em motores a combustão tipo Otto, o que representa avanço tecnológico e possibilidade de custos menores ;
- f) utilização de um energético classificado como "limpo" no contexto do Clean Air Act, isto é, no contexto de baixa emissão de poluentes;
- g) uso de combustível renovável, causando assim o mínimo possível de agressão ao meio ambiente.

Quanto ao custo, há ainda argumentos a favor da manutenção do PROÁLCOOL. Estes argumentos estão quase sempre apoiados na expectativa de evolução dos preços do petróleo, conforme projeções de longo prazo considerando aumentos significativos no consumo de petróleo e seus derivados e retorno da produção majoritária aos países da OPEP.

Além da ameaça de extinção do PROÁLCOOL, podemos elencar outras justificativas econômicas, tais como:

- a) desvalorização acentuada dos veículos a álcool;
- b) despesas dos proprietários de veículos com a conversão dos motores;

- c) aumento dos gastos em saúde pública, como é justificado no Estudo do Impacto Ambiental, decorrentes da deterioração da qualidade do ar nas grandes cidades;
- d) perda salarial dos empregados dos postos de gasolina, na eventualidade de racionamento de combustível;
- e) mais flexibilidade ao programa de combustíveis limpos e ao próprio PROÁLCOOL aproveitando as oportunidades do mercado de açúcar;
- f) internacionalização do ponto de vista tecnológico do programa de combustíveis limpos.

4.5. MEDIDAS A CURTO PRAZO

4.5.1. MEDIDAS ADOTADAS PELO GOVERNO

Tentando minimizar a crise de escassez do etanol as seguintes medidas já foram adotadas pelo governo:

- A- Mistura de 5% de gasolina ao álcool etílico hidratado carburante.
- B - Extensão da mistura de 13 +/-1% a todo o país.
- C - Importação de etanol e outras matérias primas.
- D - Aumento de produção de álcool no N/NE.
- E - Transferência de álcool do N/NE para o C/S.

4.5.2. MEDIDAS SUGERIDAS PELA SOCIEDADE BRASILEIRA

- A- Suspensão de exportação de açúcar,
- B- Desestímulo ao consumo via aumento de preços reais do álcool e da gasolina,
- C- Zerar o uso de álcool anidro e utilizar gasolina de alta octanagem,
- D- Aumento da proporção de gasolina no álcool para 10%,
- E- Mistura de 5% do metanol no etanol,
- F- Conversão da frota cativa de álcool para gasolina,
- G- Conversão dos taxis à álcool para gás natural.

Essas sugestões são todas analisadas no Estudo de Impacto Ambiental e com excessão das alternativas A e E elas têm vários impedimentos para serem realizadas. Em particular, a alternativa G, que envolve o uso de nova tecnologia, deve ser tratada com cuidado. Dentro da preocupação com a saúde humana e riscos de acidentes há estudos que levantam dúvidas sobre a conveniência de seu uso, quando comparado com o próprio metanol. A conclusão do estudo (que engloba também a possibilidade do uso de veículos elétricos com bateria) é reproduzida no próximo parágrafo.

"Assim não é possível, neste momento, tirar uma conclusão sobre qual das três alternativas sob análise é a melhor a partir de uma perspectiva energética, de meio ambiente e de saúde humana. Como já discutido, vantagens mostradas em uma área específica por um candidato relativo aos outros podem muito bem ser neutralizadas por desvantagens relativas em outras áreas. Além disso, qualquer conclusão que pressupõe que os problemas (ou benefícios) identificados durante o estágio de demonstração de uma certa tecnologia continuarão sem modificação ou melhoria durante a era de produção em massa da tecnologia, muito provavelmente não é verdadeira, à luz da história."

5. METANOL

5.1. HISTÓRICO

Metanol sintético foi usado largamente na Alemanha antes e durante a 2ª Guerra Mundial. Já em 1937 um total de 70.000 t foi usado. Porém a preocupação com a agressão aos motores e com o meio ambiente começou em 1964 quando a Sociedade Americana dos Engenheiros Automotivos (SAE) publicou um documento sobre o uso de álcoois em automóveis, seguido pelo estudo do Instituto do Petróleo Americano (API) em 1971. Nos anos seguintes, a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) financiou estudos realizados pela EXXON, pelo Instituto de Tecnologia do Gás (IGT) e pela *Aerospace Corporation*. A Alemanha, em 1974, fez um dos mais amplos estudos com grande ênfase nos riscos de seu uso. A partir daí, uma profusão enorme de estudos aparecem sobre a matéria.

A Comissão de Energia da Califórnia (CEC) tem conduzido um programa de demonstração de automóveis movidos a metanol desde 1980, adquirindo muita experiência com o seu uso. A maior frota de teste já utilizada foi composta de 500 veículos que iniciaram o trabalho em 1983 e acumularam experiência a uma taxa de uso de oito milhões de quilômetros por ano. A razão principal desse esforço é a necessidade de melhorar a qualidade do ar urbano e a Califórnia mantém seu interesse no uso do metanol, como um substituto para os derivados de petróleo, a despeito de queda no preço deste último e das dificuldades de obtenção de fundos, junto ao governo.

Um plano encaminhado pela Administração Bush, ao Congresso Americano em julho de 1989, prevê a introdução de 9,25 milhões de veículos movidos a "combustível limpo" nas maiores concentrações urbanas. "Combustível limpo" é definido como "metanol, etanol, gás natural, propano, eletricidade, gasolina reformulada ou outros combustíveis de baixa emissão para motores". Se espera que algumas áreas urbanas já atinjam os padrões aceitáveis de ozônio em 1995. Com relação à poluição por monóxido de carbono, a legislação prevê que dois anos após sua introdução, as áreas urbanas mais poluídas exigirão o uso de gasolina misturada com combustíveis oxigenados (metanol, etanol, MTBE e ETBE, isto é, metil e etil-térccio-butil éter) durante os meses de inverno.

5.2. ESPECIFICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS

O metanol é volátil e inflamável nos estados líquido e vapor, sendo que no estado vapor é mais pesado que o ar. O vapor de metanol pode formar misturas explosivas com ar ou oxigênio. Apresenta um odor semelhante ao do álcool etílico (etanol) e é considerado tóxico (com baixa toxicidade por contato e toxicidade moderada por inalação).

O limite recomendado para exposição ocupacional é de 260 mg por metro cúbico (200 ppm), para uma jornada de trabalho semanal de 8 h/dia e 5 dias/semana. O limite reconhecido como imediatamente perigoso para a saúde ou para a vida é 32500 mg por metro cúbico (25000 ppm).

O metanol é uma substância biodegradável, sendo conhecidas diversas técnicas para a sua remoção de sistemas aquáticos ou terrestres, em caso de derramamento.

5.3. MÉTODOS DE PRODUÇÃO

PRODUÇÃO A PARTIR DO GÁS NATURAL

O metanol que está sendo ofertado hoje no mercado mundial, e que o Brasil está importando, é quase todo derivado de gás natural e um pouco de petróleo. O aproveitamento do gás natural para fazer metanol é uma aplicação nobre para os habitantes do planeta, pois evita a incineração nos poços de petróleo do gás natural que não tem utilização. Esta incineração contribui para a produção de dióxido de carbono (CO_2), substância de significativa participação no "efeito estufa", que está sendo considerada a maior responsável pela elevação da temperatura do planeta, assunto de grande preocupação para esta e próximas gerações e que possivelmente custará quantias incalculáveis de recursos, para ter suas consequências minoradas.

PRODUÇÃO A PARTIR DO CARVÃO MINERAL

O carvão foi usado, no início do século, em fábricas de metanol mas foi ultrapassado pelo gás natural ou pela nafta de petróleo. Considerando a exaustão futura dessas fontes de matéria prima, várias companhias e organizações têm feito esforços para desenvolver gaseificadores de carvão, apesar do investimento maior que é preciso fazer. Já há unidades comerciais de gaseificação de carvão, sendo a mais impressionante a usada no *Cool-Water Project*. O processo ainda não é competitivo com o gás natural e óleo residual porém há esperanças que, à medida que a tecnologia avance e o preço do petróleo suba, haverá espaço para o gás de carvão ser um insumo do metanol.

PRODUÇÃO A PARTIR DA BIOMASSA

As vantagens de produção do metanol por esta rota são:

- I. a matéria-prima é renovável e assim muito mais aceita ecologicamente do que os combustíveis fósseis.
- II. tipicamente contém apenas 0,1% a 0,2% de enxofre, comparado com 2% do carvão.

A vantagem I é extremamente importante do ponto de vista ecológico. O uso da fotossíntese para coletar simultaneamente a energia solar, carbono e hidrogênio resulta em um sistema cíclico que tem a vantagem ímpar de produzir energia sem agregar dióxido de carbono ao ar e portanto, não colabora para o aquecimento do planeta através do efeito estufa.

O uso de metanol ou etanol de plantações perenes de biomassa é a maior contribuição que um povo poderá fazer, no sentido de preservar o meio ambiente. Assim que problemas financeiros forem superados esta tendência será muito popular. Portanto aprender a usar o metanol desde já é caminhar na mesma direção em que caminha a história.

5.4. CUSTO DO METANOL

O metanol disponível no mundo, está sendo produzido a partir do gás natural. Como esse gás é, frequentemente, associado ao petróleo, seu valor é baixo pois é retirado ao se fazer a extração do líquido. Não havendo mercado consumidor de gás nas proximidades, gasodutos para seu transporte e facilidades de liquefação, esse combustível ou é transformado em produtos químicos (metanol, uréia, etc) ou é queimado. Desta forma seu custo de oportunidade é muito baixo.

Ele foi importado pelo Brasil a preços sempre inferiores a US\$ 200 por tonelada, no período de 1987/1988. Nessas condições é competitivo com o etanol, cujo preço, em equivalente energético ao do metanol, tem variado entre US\$ 271 e US\$ 215 por tonelada.

5.5. ESPECIFICAÇÃO DAS PROVÁVEIS MISTURAS E CARACTERÍSTICAS DOS COMBUSTÍVEIS

As misturas que estão sendo consideradas para uso extensivo no Brasil foram propostas em conjunto pela ANFAVEA e CETESB e são detalhadas a seguir:

- a) Etanol com a adição de até 20% de metanol, para veículos a álcool, o que viabilizaria uma economia de até 2 bilhões de litros de etanol por ano, se aplicado em todo o país (80E/ 20M);
- b) 60% de etanol, 33% de metanol e 7% de gasolina (60E/ 33M/ 7G), para veículos a álcool, o que viabilizaria uma economia de até 4 bilhões de litros de etanol por ano, quando aplicada a todo o país;

A razão para a escolha das misturas acima, além de melhorar o abastecimento conjuntural dos veículos a etanol, está baseada em testes de desempenho dos veículos abrangendo a manutenção da qualidade de dirigibilidade, consumo e em testes de emissão de poluentes, ambos feitos em condições de não alteração da regulamentação original dos veículos a etanol.

Encontrar misturas de combustíveis que atendam essas especificações é muito difícil, pois além da necessidade de se preservar o poder calorífico e a alta octanagem do etanol (fator imperativo para motores de alta taxa de compressão - 11:1 a 12:1 -, como os usados nos veículos a etanol presentemente fabricados no país) é necessário compatibilizar as diferenças na viscosidade, na densidade e na taxa de evaporação, que podem inviabilizar a sua utilização sem nova regulamentação do veículo, ou até mesmo substituição de peças. Além disso, a mistura de combustível deve preservar, ou se possível, melhorar as condições de qualidade do ar.

6. MANIPULAÇÃO DO PRODUTO

Segundo informações da Petrobrás o metanol, transportado por navio-tanque é descarregado através de braços metálicos articulados para o Terminal Marítimo, onde é armazenado em tanques verticais. Dependendo do caso, a mistura com etanol e gasolina será feita nesse terminal marítimo ou em outra instalação da Petrobrás. Nesta última circunstância, a transferência do metanol puro será feita por bombeamento através de dutos.

A mistura será realizada no interior de tanques verticais pela adição dos componentes, um a um, e logo que atingida a composição desejada, ficará disponível para transferência às empresas distribuidoras, que receberão o produto por bombeamento através de dutos. Estes transferirão o produto aos postos de abastecimento por caminhão tanque.

Os Terminais Marítimos de chegada do metanol devem ser os seguintes: Santos (SP), São Sebastião (SP), Ilha d'Água (RJ), Madre de Deus (BA), Suape (PE), Maceió (AL), Manaus (AM), Belém (PA).

Os navios empregados para o transporte de metanol são apropriados ao transporte de produtos inflamáveis, que são mantidos em tanques vedados. Os navios dispõem de recursos de segurança, como válvulas de alívio de pressão. No caso do transporte por dutos, estes são herméticos e apropriados para movimentação de combustíveis, como gasolina e etanol.

Exceto em caso de acidentes, não devem haver problemas de exposição ao metanol no ciclo de distribuição do produto puro ou misturado. Nos portos de chegada, o pessoal envolvido deverá dispor, para uso durante a conexão e desconexão dos braços de carregamento, de máscara inteiriça com suprimento de ar, luvas, avental e botas impermeáveis.

A estocagem do metanol, puro ou em mistura, será em tanques próprios para a armazenagem de gasolina ou etanol, ou seja, tanques com teto flutuante ou teto fixo com válvulas de pressão e vácuo calibradas para emissão mínima de vapores.

Os volumes de metanol puro a serem estocados variam de 5000 metros cúbicos, em Maceió(AL), a 60.000 metros cúbicos em Guararema (SP). Os volumes de mistura são da mesma ordem de grandeza. A previsão original da Petrobrás para o uso do metanol, dependendo ainda da disponibilidade de etanol para a mistura, é de 140.000 metros cúbicos por mês, sendo 80.000 metros cúbicos

por mês em São Paulo, 30.000 metros cúbicos por mês no Rio de Janeiro e 30.000 metros cúbicos por mês na região Norte/Nordeste.

No que se refere ao transporte por caminhões-tanque, as rotas de tráfego para os postos de abastecimento e os equipamentos utilizados serão os mesmos que os empregados no caso da gasolina ou etanol. Os tanques dos caminhões são perfeitamente adequados ao transporte de misturas com etanol não apresentando qualquer risco adicional aos já existentes com transporte de combustíveis.

Como visto acima, temos que a estrutura de transporte e estocagem em nada difere da existente hoje para combustíveis derivados de petróleo e álcool.

7. ANÁLISE DE IMPACTO

7.1. INTRODUÇÃO

A introdução do metanol, nos termos da legislação vigente, deve passar por uma avaliação profunda de seus efeitos diretos sobre o meio, incluindo a saúde de todos os segmentos envolvidos, bem como das emissões provenientes de sua combustão e da evaporação. Essa experiência chama a atenção para o futuro, pois o país não dispõe de dados suficientes para uma decisão segura sobre as emissões e os seus destinos em um país de clima tropical, com variações regionais. Por esse motivo é preciso explorar as oportunidades de estudos realizados em outros países, particularmente os desenvolvidos, em condições distintas não apenas de costumes, clima, características dos agentes de emissão e participação relativa dos poluentes.

É preciso ressaltar ainda que este caso pioneiro se processa dentro de um contexto no qual os demais combustíveis não possuem um padrão definido e os cuidados na sua produção e uso recebem pouca atenção. A busca por dados que permitam comparação entre os impactos ambientais desses carburantes e suas emissões visa cotejar o metanol e o próprio etanol em termos comparativos com produtos que não passaram pela exigência do EIA/RIMA, embora seus efeitos negativos sobre o ambiente e a saúde sejam conhecidos.

7.2. TOXICIDADE DO METANOL

7.2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O metanol é uma substância tóxica, que pode afetar a saúde humana a partir de 3 vias de entrada no organismo: ingestão, absorção cutânea e inalação. Na análise da toxicidade do metanol é necessário considerar, inicialmente, aspectos clínicos, metabolização e excreção para, posteriormente, avaliar os aspectos particulares do risco de seu uso como combustível.

Dada a sua solubilidade, o metanol tende a ter uma distribuição generalizada pelo organismo. Após o seu ingresso na corrente sanguínea, seja qual for a via de entrada, o metanol tem três destinos. Os rins e os pulmões promovem a excreção do metanol não metabolizado, sendo a terceira via de metabolização o fígado, que gera substâncias biologicamente ativas e danosas ao organismo. A contribuição destas três vias de destino do metanol é desigual. Em circunstâncias normais os rins e os pulmões respondem, respectivamente, por 0,6% e 2,5% da excreção do metanol circulante, sendo que os restantes 96,9% são eliminados pela via metabólica mediada pelo fígado.

O metanol, através do metabolismo no fígado, é oxidado a aldeído fórmico pela ação do álcool desidrogenase e/ou catalase. A seguir, o aldeído fórmico é oxidado pelo formaldeído desidrogenase e formato ou ácido fórmico, que por sua vez é transformado em CO_2 pela ação da catalase ou de reações folato-dependentes.

A sequência de inativação do metanol a CO_2 , realizada pelo fígado, representa a maior via de eliminação do metanol.

A transformação do metanol a aldeído fórmico é feita através da álcool desidrogenase, enzima não específica para o metanol, podendo oxidar outros álcoois, como por exemplo, o etanol. Isto implica que quando da ingestão de metanol associado ao etanol, existe uma "competição" destes 2 álcoois pela mesma enzima oxidativa, levando a um retardo da metabolização do metanol. Este fato é particularmente relevante, quando sabemos que as intoxicações e efeitos adversos do metanol têm sua gravidade mediada pelos acúmulos dos seus produtos metabólicos, aldeído fórmico e ácido fórmico. Isto significa que a inalação de etanol e metanol provoca um retardo na geração dos produtos tóxicos do metabolismo do metanol, favorecendo a eliminação do metanol na sua forma primitiva, pelas vias secundárias de excreção, os pulmões e os rins. Isto significa que a toxicidade do

metanol decresce, de forma bastante significativa, quando este é ingerido juntamente com etanol, visto que a afinidade do álcool desidrogenase é cerca de 10 vezes maior para etanol do que para o metanol.

Outro aspecto relevante a ser salientado, no metabolismo do metanol, reside na transformação do formato em CO_2 . As reações dependentes de folato exercem um papel significativo na inativação do formato. É possível que indivíduos desnutridos ou portadores de doenças hepáticas, situações estas que condicionam a uma deficiência dos níveis hepáticos de folato, apresentarão uma maior suscetibilidade aos efeitos nocivos do metanol.

Os mecanismos de excreção e metabolização do metanol são válidos também para o etanol. A maior parte do etanol ingerido é metabolizado pelo fígado com formação de aldeído acético, acetato, ácido acético e CO_2 . O etanol também possui excreção pulmonar e renal. O acúmulo de metabólitos do etanol é responsável pelo mal estar que se segue após grandes ingestões etílicas (fenômeno da "ressaca").

A metabolização da gasolina é mais complexa, dada a sua composição múltipla e a dificuldade de se "mapear" o destino de seus diferentes componentes. A grosso modo, pode-se dizer que os componentes da gasolina são excretados e metabolizados de forma análoga aos álcoois com oxidações sucessivas.

Etanol e metanol não são substâncias cancerígenas ao contrário da gasolina e do óleo diesel. O potencial carcinogênico dos combustíveis derivados do petróleo deve-se basicamente à presença de hidrocarbonetos, principalmente os aromáticos, na sua composição.

As vias de entrada do metanol no organismo humano são o sistema respiratório, pele e trato gastrointestinal. A dose absorvida de metanol vai ser então função do agente causal da exposição da via de entrada e do tempo de contato com o combustível.

Independentemente da via de entrada, o metanol se distribui de forma generalizada pelo organismo. A taxa de exposição ao metanol, de um indivíduo, pode ser inferida pelos níveis sanguíneos ou urinários observados. Em casos de ingestão, a dose calculada deve ser expressa em função da massa corporal, via de regra sendo expressa em mg/kg. No entanto, nos casos de exposição a vapores do combustível, o cálculo da dose necessita de informações adicionais.

7.2.2. TOXICIDADE DA INALAÇÃO DE VAPORES DE METANOL

No caso da inalação de vapores, a determinação da dose é mais complexa. A dose inalatória é uma função direta da concentração de vapor de metanol (CV), da ventilação do indivíduo (expressa geralmente como volume/minuto V_e), do tempo de exposição ao vapor (t) e inversamente proporcional à massa corporal (MC). Desta forma, temos:

$$\text{dose inalada} = \frac{CV \times V_e \times t}{MC}$$

Desta forma, a quantidade de metanol, inalada em um ambiente de trabalho, vai depender não somente da concentração ambiental do produto, mas também da atividade física que o trabalho exige. Estima-se que, nas piores condições de evaporação - ambiente fechado, sem ventilação, durante esforço físico (aumento da ventilação alveolar), e uma concentração de metanol ambiente de $200\text{mg}/\text{m}^3$, a exposição de um indivíduo por 15 minutos resultaria em uma dose total de $0,6\text{ mg}/\text{kg}$, cerca de 500 vezes inferior à dose capaz de provocar alguma alteração clínica.

Este dado é significativo, ainda mais se comparado aos níveis de ingestão média de metanol em indivíduos que fazem uso de aspartame na dieta, que ingerem cerca de $0,3$ a $1,1\text{ mg}/\text{kg}$ deste álcool. Vale lembrar que cerca de 10% da massa ingerida de aspartame transforma-se, após metabolização no tubo digestivo, em metanol.

A presença de hidrocarbonetos na gasolina faz com que seus vapores sejam carcinogênicos e também mais tóxicos do que o metanol.

Experimentos efetuados com ratos, no Laboratório da Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da USP, mostraram que vapores de etanol e metanol possuem toxicidade similar, e são significativamente menos tóxicos que vapores de gasolina. Os resultados obtidos na Universidade de São Paulo, encontram respaldo em estudos realizados em outros centros. Experimentos realizados pela Celanese Corporation, de Nova Iorque, demonstram que macacos submetidos à concentração de até 5000 ppm de metanol, em um regime de 6 horas por dia, e 5 dias por semana, por 4 semanas consecutivas, não apresentam alterações detectáveis na sua saúde. Estes dados são importantes quando comparados com aqueles referentes à inalação de vapores de gasolina, que

demonstram que a inalação de 2000 ppm deste combustível durante 1 hora, promove significativa irritação de mucosas em indivíduos da espécie humana.

Uma comparação das taxas de toxicidade do metanol, do benzeno e da gasolina pode ser obtida da literatura (Chemical Rubber Company) (Tabela 3):

TABELA 3: Toxicidade Comparativa do Metanol, Benzeno e Gasolina

	Contato com olhos	Inalação	Penetração na pele	Irritação na pele	Ingestão
Metanol	2	2	2	1	1
Benzeno	2	4	2	2	2
Gasolina	(2)	(3)	(3)	(1)	(2)

A escala usada varia de 1 (pouca) até 5 (extrema toxicidade). A presença do parênteses () significa que os dados são estimados para uma composição média da gasolina, que varia de país para país.

O agrupamento populacional que seria mais exposto aos vapores de metanol seria o dos frentistas dos postos de abastecimentos e dos profissionais das oficinas mecânicas. Como veremos nas considerações sobre emissões evaporativas, as concentrações de vapores de metanol, nos ambientes de trabalho, não representam riscos significativos à saúde.

Considerando a exposição de frentistas e mecânicos a vapores de combustíveis potencialmente tóxicos, principalmente os derivados de petróleo, aconselhamos fortemente a realização de estudos nestes profissionais e nos seus respectivos locais de trabalho, no sentido de se detectar eventuais exposições adversas.

7.2.3.INGESTÃO DE METANOL

A quase totalidade dos conhecimentos sobre os efeitos tóxicos do metanol provêm de casos de intoxicação aguda por ingestão inadvertida deste produto. Neste particular, o metanol deve ser considerado mais tóxico do que a gasolina, o etanol e o óleo diesel. Esta maior toxicidade não se deve às características intrínsecas do metanol, pois efeitos tóxicos da gasolina são observadas com doses da mesma grandeza. No entanto, a gasolina possui propriedades heméticas, ou seja, induz vômitos e regurgitação nas pessoas que a ingerem inadvertidamente, fato este que não ocorre com o metanol. Desta forma, a presença de metanol no combustível favorece o aparecimento de acidentes, principalmente quando do sifonamento feito por meio de sucção bucal.

O risco do sifonamento representa, a nosso ver, o principal aspecto negativo da adoção deste novo combustível.

Se considerarmos como sendo 0,3ml/kg a dose mínima capaz de provocar efeito tóxico na espécie humana, temos que a ingestão de 21ml de metanol puro pode provocar uma emergência médica. É portanto de se esperar que ocorra um aumento de acidentes devidos ao sifonamento de combustível com a introdução do metanol.

Devemos, no entanto, considerar algumas circunstâncias favoráveis no caso brasileiro. Primeiramente, a manipulação do metanol puro será feita apenas por pessoal especializado. O metanol será oferecido ao consumidor, na sua proporção mais alta, como 33% de uma mistura com etanol e gasolina. Esta mistura diminui de forma significativa a periculosidade do combustível. Para se atingir os limites de periculosidade do metanol, deve-se beber cerca de 60 ml. da mistura ternária, fato este que se torna pouco provável, sem que ocorram vômitos causados pela desnaturação da mistura pela gasolina. O mesmo raciocínio pode ser tecido para eventuais ingestões inadvertidas do produto, dado o odor e gosto característicos da gasolina, presente na mistura ternária.

Por outro lado, a presença de etanol na mistura ternária diminui o potencial tóxico do metanol, uma vez que o etanol retarda a metabolização do metanol, reduzindo a formação dos seus metabólitos tóxicos.

A ingestão de metanol pode levar a um quadro clínico que, potencialmente, pode provocar alterações neurológicas e visuais permanentes, incluindo cegueira, Parkinsonismo e morte. Desta forma, consideramos que uma ampla campanha de esclarecimento público deva ser realizada, de forma a instruir a

população sobre os riscos inerentes ao novo combustível, incluindo a descrição dos sinais e sintomas de uma eventual intoxicação, bem como os procedimentos emergenciais em casos de acidente com o produto.

Os aspectos médicos e quadro clínico da intoxicação pelo metanol são bem conhecidos. Inicialmente a vítima passa por uma depressão do sistema nervoso central, que é análoga àquela observada na intoxicação pelo etanol (embriaguez). Após esta fase, temos um período assintomático, que dura cerca de 12 a 24 horas. Este período de latência pode dar à vítima a falsa impressão de recuperação, que poderá induzi-la a não procurar assistência médica em tempo hábil. O período de latência é seguido de dores de cabeça, tonturas, náusea e eventualmente vômitos e alterações visuais. Estas alterações são devidas ao acúmulo de metabólitos tóxicos do metanol, aldeído e ácido fórmico, na circulação, levando a alterações metabólicas significativas. O acúmulo de ácido fórmico induz um consumo do bicarbonato plasmático, com eventual queda do pH sanguíneo. Esta acidose metabólica deflagra fenômenos adaptativos, estimulando o centro respiratório e consequente hiperventilação.

A queda do pH plasmático também reduz a eficiência da enzima citocromo oxidase, que é de importância fundamental na respiração celular e regulação do metabolismo energético. A redução da atividade da citocromo oxidase leva a um prejuízo da via aeróbica da utilização da glicose, com prejuízo do ciclo de Krebs, ineficiência energética e acúmulo de ácido láctico e lactato, que tendem a abaixar ainda mais o pH plasmático. Cria-se assim um círculo vicioso, que necessita de cuidados médicos intensivos para a sua correção.

Outro aspecto relevante da intoxicação aguda pelo metanol relaciona-se com os prejuízos ao sistema nervoso central e ao nervo óptico. Os sinais mais precoces das lesões oculares são detectados por exame oftalmoscópico. Após 24 horas da ingestão, é possível observar-se congestão dos vasos retinianos e edema do disco óptico. O local primário da agressão do metanol ao sistema ocular parece ser nas porções intraorbitárias do nervo óptico, com lesão tanto do axônio dos neurônios, como das células gliais. Os mecanismos íntimos pelos quais a intoxicação do metanol lesa o nervo óptico ainda não estão bem esclarecidos. A hipótese mais plausível seria a inibição da enzima citocromo oxidase, com consequente queda do metabolismo energético neuronal. Da mesma forma, as alterações do sistema nervoso central, causadoras dos tremores e incoordenação motora, também não tiveram ainda esclarecidos os seus mecanismos causais.

Tanto as lesões ópticas como as do sistema nervoso central podem ser reversíveis com tratamento. No entanto, a possibilidade de prejuízo visual permanente, ou mesmo cegueira e surgimento de quadros semelhantes ao Mal de Parkinson, está sempre presente nos casos de intoxicações por metanol.

O tratamento das vítimas da intoxicação por metanol consiste, basicamente, em duas medidas: minimizar a sua biotransformação em aldeído fórmico e ácido fórmico, e aumento da sua eliminação do plasma.

A diminuição da taxa de biotransformação do metanol é conseguida por meio da indução de vômitos na vítima, na tentativa de se evitar o mais possível a absorção do produto. Se tal não for conseguido, recomenda-se a administração de etanol, ainda na fase de primeiros socorros. Como vimos anteriormente, a avidéz de álcool desidrogenase pelo etanol é 10 vezes maior do que pelo metanol. Consequentemente, o metanol permanece por mais tempo não metabolizado no plasma, aumentando desta maneira as taxas de excreção pelos rins e pulmões. No caso do contato cutâneo com o produto, recomenda-se a lavagem local com água e retirada das roupas molhadas com metanol, para diminuir a absorção pela pele. Se ocorrer derramamento do produto na região ocular, deve-se lavar a região, de forma profusa, por pelo menos 15 minutos em água corrente.

A redução dos níveis plasmáticos de metanol pode também ser conseguida por meio de hemodiálise, procedimento comum em pacientes portadores de insuficiência renal. A máquina de hemodiálise faz o papel dos rins, aumentando a taxa de excreção de metanol.

Além das medidas acima citadas, outros cuidados gerais devem ser tomados, como a correção da acidose metabólica pela infusão de bicarbonato de sódio, o controle da hiperpotassemia e eventual assistência ventilatória nos casos de depressão grave do sistema nervoso central.

Os sinais e sintomas de intoxicação aguda pelo etanol já são de domínio público, sendo facilmente reconhecidos (e mesmo tratados) pela população em geral.

7.2.4 ABSORÇÃO CUTÂNEA DE METANOL

O metanol e o etanol são absorvidos rapidamente pela pele (o metanol mais rapidamente), sendo necessário que se evite a manipulação direta dos combustíveis sem proteção adequada. Recomenda-se o uso de luvas impermeáveis, de Neoprene ou material similar. As lesões inflamatórias locais pela absorção cutânea de álcoois são de pequena monta quando comparadas com aquelas provocadas pela gasolina.

A gasolina e o diesel tem absorção cutânea menor do que a do metanol. No entanto as suas propriedades inflamatórias locais são mais acentuadas, provocando alterações da epiderme, como dermatites e eczemas. Desta forma, a manipulação de combustíveis derivados de petróleo deve também ser feita com proteção adequada de forma a evitar a interação direta entre combustível e a pele.

7.3. EMISSÕES PELO ESCAPAMENTO E POR EVAPORAÇÃO

A agência ambiental dos EUA (EPA), considerando os efeitos adversos que os veículos movidos com combustíveis derivados do petróleo têm provocado na qualidade do ar, apesar da rígida legislação de controle de poluição existente neste país, estudou diversos combustíveis alternativos.

Segundo Charles L. Gray, Diretor da Divisão de Tecnologia de Controle de Emissão, da EPA, a alternativa mais adequada para os EUA é o uso do metanol, pelo fato deste combustível ser considerado "limpo", ou seja, de baixo potencial poluidor. Embora o etanol também seja considerado um combustível "limpo", ainda não compete com o metanol em termos econômicos, visto que o seu custo chega a ser duas vezes superior ao do metanol naquele país. Considerando-se o impacto ambiental relativo ao uso da gasolina, etanol e metanol, a EPA estima que ambos os álcoois apresentam um impacto substancialmente inferior ao da gasolina.

De acordo com as novas propostas da administração Bush para o controle da poluição do ar, foi estimada a emissão de veículos a gasolina, metanol puro, uma mistura de 85% etanol e 15% gasolina e gás natural, mostrada na Tabela 4 em base relativa, tomando-se como referência a gasolina:

TABELA 4: Emissão Comparativa com Diferentes Combustíveis

Combustível	Emissão por Escapamento (%)			
	CNO	NOx	CO	CO2
GASOLINA	100	100	100	100
METANOL	10-18	100	42-97	91
ETANOL + 15% GASOLINA	36-57	100	83-111	40-100
GÁS NATURAL	21	100	14-55	86

Como se pode observar da Tabela 4, a emissão de gases pelo tubo de escapamento dos veículos movidos com metanol puro é menor do que nos veículos

movidos à gasolina, com exceção da emissão de NO_x , quando para os dois combustíveis a emissão é igual.

Cabe ressaltar que embora esta estimativa tenha sido feita dentro de um cenário de desenvolvimento tecnológico diverso do existente no Brasil, permite avaliar o potencial poluidor dos combustíveis considerados. Com base na avaliação feita, temos que o metanol pode ser considerado equivalente ao gás natural e menos poluente que a gasolina e a mistura de etanol com gasolina.

Considerando que o uso do metanol no Brasil, deverá ser na forma de mistura combustível, numa proporção máxima de 33% em volume e que esta mistura será utilizada exclusivamente nos veículos a álcool, apresentamos na Tabela 5 a emissão relativa de poluentes pelo escapamento para etanol hidratado e a mistura 60% etanol/33% metanol/7% gasolina. Além destes dados, também são apresentados os valores relativos de emissão para a mistura 78% gasolina/22% etanol, que representa a gasolina distribuída no Brasil até março de 1989, quando então o teor de álcool foi reduzido para 12%, com exceção da Região Metropolitana de São Paulo, que teve a redução do teor de álcool limitada a 18%, tendo em vista a já crítica situação da qualidade do ar nesta região.

TABELA 5: Emissão Relativa de Poluentes pelo Escapamento (%)

	(CO)	(CNQ)	(NO_x)	(R-CHO)
ETANOL HIDRATADO	100	100	100	100
60%ETANOL 33%METANOL 7%GASOLINA	103	72	123	75
78%GASOLINA 22%ETANOL ANIDRO	175	122	138	36

NOTA: A abreviação R-CHO foi utilizada para designar a emissão de aldeídos, enquanto que as demais abreviações já foram utilizadas anteriormente neste relatório.

A Tabela 5 foi elaborada com base nas informações pessoais obtidas no âmbito da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA) e informações da CETESB.

Com exceção da emissão de óxidos de nitrogênio, a mistura contendo metanol apresenta uma emissão praticamente igual (no caso de CO) ou menor (no caso das emissões orgânicas: CNQ E R-CHO) que aquela originada com etanol hidratado. No que se refere à emissão da gasolina com 22% de etanol, com exceção da emissão de aldeídos, a dos demais poluentes é sempre maior. Esta conclusão

permite se afirmar que comparando-se a emissão gerada pelo uso dos combustíveis utilizados no país, a mistura com metanol apresenta um potencial poluidor menor do que a mistura gasolina/etanol e equivalente ao etanol hidratado.

Essa informação é válida para o caso de veículos regulados de acordo com a especificação do fabricante bem como para veículos igualmente desregulados.

Com relação a outros poluentes emitidos pelo escapamento e que exigem bastante atenção pelos seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde, podemos citar os compostos de enxofre e as partículas. No caso dos compostos de enxofre, é fato conhecido que a sua emissão é função do teor de enxofre do combustível. Considerando-se que o metanol, da mesma forma que o etanol, praticamente não contém enxofre, pode-se afirmar que o uso do metanol não resulta em emissão significativa de compostos de enxofre para a atmosfera, ao contrário do que ocorre com a gasolina ou óleo diesel, que contém altos teores de enxofre.

Quanto às partículas, pelo fato da queima de metanol e/ou etanol resultar em menor formação de partículas de carbono, e pelo fato de, praticamente não ocorrer emissão de sulfatos, a emissão é consideravelmente inferior à produzida pelos derivados de petróleo, especialmente o óleo diesel.

Emissões de Vapores de Combustível pelo Veículo

A emissão de vapores de combustível nos carburadores dos automóveis foi avaliada de acordo com o Projeto de Norma 5.17.01-003, da ABNT. Dois automóveis de larga ocorrência na frota brasileira foram usados: a) Escort 86 com 50.000 Km de rodagem e b) Monza 89 com 6000 Km de rodagem.

Esta norma procura simular as condições de evaporação por ocasião da partida a frio do veículo, aquecimento natural do tanque por radiação solar direta e indireta e imediatamente após o desligamento do motor, quando a cuba do carburador se encontra aquecida.

Os testes foram feitos com etanol e mistura ternária (60% etanol/33% metanol e 7% gasolina), fornecidos pela Petrobrás. Os resultados são apresentados na Tabela 6:

TABELA 6: Dados da Emissão Evaporativa de Combustíveis

Veículo	Evaporação	Combustível
Escort 86	4,8 g	etanol hidratado
	9,6 g	mistura ternária
Monza 89	3,6 g	etanol hidratado
	7,3 g	mistura ternária

Observou-se que 85% das emissões ocorrem quando do desligamento do veículo.

Desses resultados podemos concluir que a emissão esperada da mistura ternária, é aproximadamente o dobro da obtida com etanol hidratado. Esse nível de emissão já era previsto teoricamente porque a pressão de vapor do metanol é superior à do etanol e a da gasolina é maior do que a dos dois álcoois. Assim, no caso de misturas temos um efeito combinado de suas propriedades, fato que resulta numa pressão de vapor para a mistura ternária cerca de 80% superior à do etanol. Embora se verifique um aumento na emissão de vapores para a mistura ternária, a massa total emitida é ainda bastante inferior à observada para os veículos em uso.

Dados de evaporação de gasolina com 22% de álcool mostram um valor típico de 23,7 g/teste, embora alguns modelos de veículos produzem uma emissão em torno de 40 g/teste. Deve-se frisar que a evaporação dos veículos a gasolina é composta, basicamente, por hidrocarbonetos, substâncias que contribuem para a ocorrência de poluição do ar de modo muito mais intenso que o metanol ou etanol.

Dentro do cronograma do PROCONVE, todos os veículos a partir de 1 de janeiro de 1990 devem atender um limite de emissão evaporativa de 6g/teste. Para atender este limite, a indústria automobilística teve que reprojeter os sistemas de alimentação de combustível. Nos veículos a gasolina, pelo fato de se verificar uma emissão cerca de 3 vezes maior que a dos veículos a álcool, foram instalados sistemas de controle com carvão ativado (canisters). Considerando que os veículos à gasolina não deverão utilizar metanol em sua composição, não se prevê nenhuma alteração no atendimento ao limite de emissão estabelecido.

No que se refere aos veículos a álcool, produzidos a partir de 01/01/1990, espera-se que, para alguns modelos, o limite de emissão de 6 g/teste de combustível evaporado seja ultrapassado com o uso da mistura ternária em até 20%.

Embora indesejável, o aumento da emissão evaporativa resultante do uso da mistura ternária será, de um certo modo, compensado pela redução da emissão de Combustível Não Queimado (CNO) observada nos testes realizados, conforme já mencionado.

7.4. ASPECTOS BIOLÓGICOS

7.4.1. MECANISMOS DE AÇÃO DOS POLUENTES SOBRE O SISTEMA RESPIRATÓRIO

A ação dos poluentes, afeta a saúde dos habitantes dos grandes centros urbanos e faz-se sentir predominantemente, sobre o sistema respiratório. Diversos estudos têm demonstrado uma relação positiva entre a poluição e aumento de mortalidade da população, devido a problemas respiratórios.

Talvez o episódio mais dramático da relação poluição-mortalidade seja o episódio de Londres, em dezembro de 1952, quando o aumento dos níveis de SO₂ e material particulado provocou a morte de 4000 pessoas. Infelizmente não possuímos, em nosso meio, estudos nesta área. Recentemente, o Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da USP realizou um estudo de campo com o intuito de avaliar as condições da atmosfera do centro da cidade. Neste estudo, ratos foram mantidos pelo período de 6 meses a 1 ano no centro de São Paulo, sendo comparados com animais controle, alojados pelo mesmo período de tempo em local com atmosfera "limpa". Os resultados demonstraram que os animais mantidos no centro de São Paulo desenvolveram lesões inflamatórias do trato respiratório, que levaram a um prejuízo dos mecanismos de defesa dos pulmões frente a agentes infecciosos. É oportuno, neste instante, fazer considerações sobre os mecanismos adaptativos dos pulmões frente à poluição. Um indivíduo adulto necessita, para fazer frente às suas necessidades metabólicas de uma superfície de troca gasosa (superfície alveolar de cerca 100m²). Tendo em vista esta grande superfície, compete às vias aéreas promover a filtração e condicionamento (aquecimento e umidificação) do ar inspirado, evitando o máximo possível a entrada de agentes nocivos na intimidade dos alvéolos. Por isto, são as vias aéreas, notadamente as vias aéreas superiores, que pagam o maior tributo quando da inalação continuada de gases tóxicos.

A remoção dos poluentes inalados é feita predominantemente por meio do aparelho mucociliar, assim chamado por ser constituído por um filme mucoso que reveste as vias aéreas, acoplado mecânicamente a células ciliadas, as quais propõem o muco em direção à orofaringe. O filme mucoso constitui-se em um meio para a adsorção das partículas inaladas, tamponamento dos poluentes ácidos e inativação de oxidantes inalados, constituindo-se no cenário da luta travada pelo organismo contra agressores inalatórios. Compete às células ciliadas promover

a remoção do muco das vias aéreas, retirando juntamente com este os poluentes e partículas nele adsorvidos.

Este sistema tem uma capacidade limitada, embora bastante flexível, de adaptação. Quando a evaporação aos poluentes vence a reserva adaptativa do sistema temos a falência do aparelho mucociliar, traduzida clinicamente pela retenção de secreções nas vias aéreas, que passam a depender quase que exclusivamente de tosse para serem eliminadas. Este é o caso clássico dos fumantes com seu quadro de pigarro e tosse produtiva. O prejuízo da função mucociliar acarreta retenção de poluentes indesejáveis e microorganismos dentro dos pulmões, aumentando a sua eficiência lesiva, com aumento da probabilidade de desenvolvimento de infecções bronco pulmonares e tumores malignos do trato respiratório. Desta forma, os grupos de risco apontados anteriormente, são justamente constituídos pelos indivíduos de uma população que possuem um comprometimento de reserva funcional da defesa respiratória, seja ela condicionada pela desnutrição, imaturidade ou senilidade.

As alterações inflamatórias das vias aéreas e aumento da suscetibilidade à infecção constituem-se nas alterações mais diretamente relacionadas à poluição urbana. No entanto, devemos tomar em conta outras doenças do trato respiratório que podem ser também relacionadas à inalação de gases tóxicos: asma bronquica e câncer pulmonar.

Clinicamente, a asma brônquica pode ser definida como uma doença caracterizada por uma constrição aguda das vias aéreas, em resposta a estímulos específicos (alérgenos) ou inespecíficos (poluentes, baixas temperaturas, etc...). Os mecanismos de um surto asmático envolvem alterações inflamatórias, biomecânicas e elétricas das vias aéreas. A grosso modo, podemos afirmar que a asma induzida pela inalação de alérgenos (a chamada asma extrínseca) é deflagrada pelo acoplamento antígeno-anticorpo em células chamadas mastócitos, com consequente liberação de mediadores farmacológicos ativos sobre a musculatura bronquica e células secretoras das vias aéreas.

Outro tipo de reação asmática, a chamada asma intrínseca, é deflagrada por estímulos inespecíficos como, mudanças de temperatura, da osmolaridade do fluido brônquico e a inalação de substâncias tóxicas, estimulando receptores nervosos situados na parede das vias aéreas e suscitando a presença de um reflexo broncoconstritor (de origem vagal) e liberação de mediadores biologicamente ativos.

Existe na literatura médica uma opinião crescente que, principalmente no caso da asma intrínseca, fatores ambientais representam um importante papel na sua patogenia. Tem sido demonstrado que filhos de pais fumantes ou habitantes de regiões com altos níveis de poluentes, apresentam maior incidência de hiper-reatividade brônquica. O custo em saúde desta hiper-reatividade brônquica é paga com dois tipos de moeda: maior número de internações hospitalares por casos de asma descompensados e maior número de mortes devidas a estado de mal asmático (asma persistente grave, refratária ao tratamento convencional), principalmente na população infantil.

A outra doença que gostaríamos de tratar neste ponto é o câncer pulmonar. Esta forma de neoplasia foi a que teve maior aumento de incidência na espécie humana no século. Nos primeiros anos do século, os casos de câncer pulmonar, descritos na literatura médica, não ultrapassavam poucas centenas, passando a ser a forma mais comum de câncer nos EUA, por volta da metade do século.

Este crescimento espantoso das neoplasias de pulmão está relacionado, principalmente, ao hábito de fumar da população. O fumo é, de longe, o maior agente causal das neoplasias de pulmão, a ponto de alguns países veicularem avisos da sua periculosidade na propaganda do cigarro (em nosso país, infelizmente, em proporções microscópicas).

Evidências epidemiológicas tem sugerido uma relação significativa entre níveis de poluição atmosférica, principalmente hidrocarbonetos, e câncer pulmonar.

Os poluentes poderiam aumentar a incidência de tumores pulmonares por 3 mecanismos:

a) ação direta de carcinógenos, sejam eles inalados diretamente ou produto da biotransformação pelas células de Clara, sobre o epitélio respiratório.

b) ação indireta, promotora da carcinogênese mediada pela reação inflamatória promovida pelos poluentes.

c) disfunção do aparelho mucociliar, com aumento do tempo de permanência dos carcinógenos nas vias aéreas, com conseqüente potencialização dos seus efeitos.

O relatório da EPA, através de projeções computacionais, prevê uma queda discreta dos casos de câncer na população urbana no caso de ocorrer uma participação de cerca de 30% de carros a metanol na frota veicular em relação aos

padrões atuais. Esta queda é devida principalmente, pela diminuição dos níveis atmosféricos de hidrocarbonetos pelo uso do novo combustível.

Resta ainda lembrar o tempo de latência existente entre a exposição de um indivíduo a um carcinógeno e o desenvolvimento da neoplasia. A maior incidência de casos de câncer do pulmão situa-se na faixa etária entre 50-60 anos. Se considerarmos que a maioria dos pacientes com câncer começou a fumar com cerca de 20 anos, temos um período que gira em torno de 30 anos entre o início de exposição ao carcinógeno e o aparecimento do quadro clínico da neoplasia.

Outro dado importante na perspectiva temporal da carcinogênese pulmonar é o período existente entre o surgimento do primeiro clone de células e a sua detecção pelos métodos diagnósticos convencionais. Sabemos que, em média, os tumores de pulmão levam cerca de 10 anos até se constituírem em um nódulo detectável ao raio X. Este tempo pode ainda ser maior, dadas as características elásticas do tecido pulmonar, que tende a se acomodar frente a processos expansivos.

Isto significa que as consequências da poluição urbana dos dias de hoje somente serão sentidas após algumas décadas, no tocante ao desenvolvimento de tumores. Este fato aumenta ainda mais a nossa responsabilidade quanto a assuntos que alteram a já precária situação ambiental dos grandes centros urbanos, e nos fazem temer as consequências de um aumento dos níveis de gases poluentes, devido a uma opção preferencial por veículos movido a gasolina e óleo diesel. Este mesmo prognóstico é válido principalmente para o CO, onde se prevê que a reconversão total da frota a álcool e retirada do álcool anidro da gasolina levariam a um acréscimo de cerca de 5000 toneladas deste poluente ao dia, aproximadamente o dobro dos níveis atuais.

Desta forma, podemos prever que o uso generalizado da gasolina nas grandes centros urbanos irá provocar uma piora considerável da qualidade de vida dos seus habitantes. A CETESB prevê uma realpossibilidade de ter que se proibir a circulação de veículos nos dias críticos de poluição para salvaguardar a saúde da população. É fato de que outras grandes cidades do país, como Belo Horizonte, Rio de Janeiro e Porto Alegre não dispõem dos sistemas necessários para monitoramento da qualidade do ar, o que significa que estas populações estarão expostas a concentração de poluentes sem possibilidade de se tomar medidas preventivas nos dias mais críticos.

Em vista da importância dos automotores para a geração de poluição humana, é conveniente fazer algumas considerações sobre os principais poluentes

urbanos e suas consequências sobre o homem.

7.4.2. EFEITOS BIOLÓGICOS DA EMISSÃO DOS PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

A. Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono é um gás à temperatura ambiente, inodoro, incolor e extremamente tóxico, principalmente pelas propriedades de se ligar fortemente à hemoglobina e pela pobreza de sinais e sintomas nas fases iniciais de intoxicação.

Em São Paulo, a poluição pelo CO é devida principalmente à frota automotiva. Os dois principais fatores que influenciaram a concentração do CO urbano são a densidade de tráfego e o vento. A máxima concentração de CO permitida para uma jornada de 8 horas em ambiente fechado, por 5 dias/semanas é de 50 ppm. No Brasil o padrão de qualidade do ar para CO é de 90 ppm (média móvel de 8 horas). É frequente a presença de concentrações superiores a 15 ppm em São Paulo, tendo sido atingido, segundo a CETESB um pico de 38,6 ppm em 1987.

O primeiro autor a estudar os efeitos de CO sobre sistemas biológicos foi HALDAME, em 1985. Segundo este autor, o único efeito tóxico do CO é consequente à sua habilidade de se ligar a hemoglobina com afinidade muitas vezes maior que o oxigênio. Esta ligação ocorre de acordo com a seguinte equação:



cuja constante de equilíbrio vale:

$$K = \frac{(\text{HbCO}) \times (\text{O}_2)}{(\text{HbO}_2) \times (\text{CO})} = 3,6 \times 10^2$$

Esta ligação é 245 vezes mais estável que a do O₂, bloqueia a hemoglobina que, desta forma, é chamada de carboxihemoglobina (COHb), torna-se incapaz de transportar oxigênio aos tecidos. A meia vida de COHb é estimada como sendo de 3 horas se a pessoa está em atividade ou de 7 horas se em repouso absoluto. Estudos mais recentes indicam que além dos prejuízos no transporte de

O₂, o CO também interfere com a respiração celular, bloqueando a atividade dos citocromos, de forma semelhante à do cianureto.

Os sintomas de intoxicação começam a se manifestar a partir de 10 a 20% de COHb, aparecendo náuseas e cefaléia com 30 a 40%, morte em poucas horas com concentrações de 70 a 80% e acima de 90% temos morte em poucos minutos.

O uso da gasolina resulta em maior emissão de CO do que o uso da mistura ternária ou etanol, considerando-se motores desenvolvidos para estes combustíveis. É também fato conhecido que a adição de metanol à gasolina reduz a emissão de CO.

B. Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio emitidos pelo automotor resultam da reação de N₂ com o O₂ na combustão do ar, em altas temperaturas, na câmara de combustão. No ar ambiente encontram-se predominantemente sob duas formas; NO e NO₂. O NO é um gás menos reativo com tecidos biológicos e não é considerado como tendo efeito adversos sobre a saúde nas concentrações encontradas na atmosfera. Sua importância relaciona-se à sua capacidade de sofrer oxidação para NO₂, provavelmente a substância chave na cadeia fotoquímica que leva ao "smog" oxidante.

Esta oxidação obedece à seguinte relação:



O NO₂ exerce a sua ação tóxica principalmente nos pulmões e vias aéreas periféricas. O NO₂ é um gás extremamente reativo, com um limite de odor de 1 a 3 ppm, sendo capaz de produzir irritação nos olhos e nariz a partir de 10 a 15 ppm. Seu TLV para o Brasil é de 4 ppm. Muito embora seja detectado de 1 a 3 ppm, existem trabalhos que demonstram aumento da resistência das vias aéreas em seres os com 1,6 a 2,0 ppm sendo que 2 a 40 ppm podem causar um aumento de

mortalidade por infecção pulmonar, além de alterações histopatológicas a nível de vias aéreas e alvéolos e desconforto respiratório.

Embora motores projetados para o uso de etanol e metanol puro tenham um potencial de menor emissão de NO_x que os motores à gasolina, o aumento da taxa de compressão para melhoria da eficiência térmica, resulta em emissão equivalente para ambos os motores. O uso de misturas ternárias, representa um pequeno aumento na emissão de NO_x, como já discutido neste relatório.

C. Hidrocarbonetos

Os chamados hidrocarbonetos (HC) perfazem uma ampla gama de compostos orgânicos de carbono e hidrogênio.

A maior parte do HC atmosférico provém de processos biológicos. A produção anual de HC por biogênese é de aproximadamente 3×10^8 toneladas. Muitos dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera são relativamente inertes, como os parafínicos, outros são extremamente reativos como os olefínicos, e combinam rapidamente com o NO em presença de luz solar, para formarem compostos altamente oxidantes. Do ponto de vista toxicológico, dados experimentais resultantes da exposição de animais e humanos a vários HC indicam que os HC alifáticos e alicíclicos são geralmente bioquimicamente inertes, embora não necessariamente biologicamente inertes, sendo reativos em concentração de 100 a 1000 vezes à encontrada na atmosférica.

Os HC aromáticos, por outro lado, são extremamente ativos do ponto de vista biológico. As medidas de HCs realizados nos grandes centros urbanos indicam que seus habitantes, particularmente aqueles que habitam ao longo de vias com alta densidade de tráfego, inalam diariamente quantidades consideráveis de HC, principalmente os hidrocarbonetos alicíclicos aromáticos (HPA), responsáveis pelo aumento de incidência de câncer de pulmão. Alguns estudos demonstraram correlação entre aumento de incidências de mortalidade por câncer em população urbana e poluição do ar. Dentre os tumores pesquisados, encontrou-se correlação entre o câncer de pulmão e a concentração de HC.

O uso da gasolina resulta numa emissão substancialmente maior de hidrocarbonetos que o uso de metanol ou etanol. Por outro lado, ocorre nestes dois

últimos poluentes emissão de álcool não queimado, que é menos reativo na atmosfera, resultando em menor formação de oxidantes fotoquímicos.

D. Oxidantes Fotoquímicos

Os oxidantes fotoquímicos são produtos de oxigenação que resultam de uma série de reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera. Estes produtos (ozônio, aldeídos, cetonas e peróxidos orgânicos) são formados em consequência de incidências de luz solar sobre hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e outros componentes de atmosfera. Os aldeídos, por revestirem-se de particular importância no caso das emissões do motor a álcool, serão tratados em capítulo à parte.

Quando óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre e uma variedade de hidrocarbonetos são liberados na atmosfera, através de processos de combustão, eles podem reagir quimicamente para produzir outros contaminantes bem diferentes daqueles liberados originalmente, que são denominados poluentes secundários. Processos de oxidação induzidos pela luz solar, denominados foto-oxidação, são especialmente importantes em problemas atmosféricos comunitários envolvendo veículos automotores.

Assim, a química dos oxidantes é um capítulo importante na problemática da poluição do ar.

O monóxido de nitrogênio é emitido nos gases de escapamento, com concentrações locais suficientemente altas para tornar eficiente sua subsequente oxidação na atmosfera,



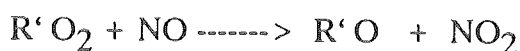
sendo que esta fotodecomposição produz átomo da oxigênio bastante ativados, capazes de iniciar uma sequência complexa de reações que conduzem à formação de componentes irritantes para os olhos, tais como ozônio, aldeídos e nitratos de peroxiacila.

A sequência de reações é:



Nas atmosferas poluídas, tanto os átomos de oxigênio como o ozônio, podem reagir posteriormente com outros constituintes, como por exemplo, hidrocarbonetos, especialmente alcenos e alquibenzenos, dióxidos de enxofre, monóxido de carbono e material particulado.

Desta forma, fragmentos de hidrocarbonetos podem ser produzidos pelo ataque do oxigênio. Assim, o chamado "smog" fotoquímico pode ser entendido como sendo uma combustão dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera à baixa temperatura. Esta seria, uma reação em cadeia como mostrado a seguir:



Os radicais livres formados podem posteriormente reagir, dando produtos de oxidação como o peroxiacetil nitrato (PAN), RCO e NO, causadores de intensa irritação de mucosas e alterações de trato respiratório, conforme veremos em seguida.

Dos componentes do ciclo fotoquímico, reveste-se de particular importância, tanto qualitativa quanto, quantitativamente, o ozônio. A esmagadora maioria dos dados da literatura sobre os efeitos biológicos dos oxidantes fotoquímicos está consagrado a este gás terrivelmente tóxico, que pode causar sérios desconfortos em frações de ppm.

O padrão de qualidade do ar no Brasil para o "smog" é de 0,08 ppm, medido em termos da concentração de O_3 . O limite de detecção do olfato para o O_3 é de 0,02 a 0,05 ppm, o limite para instalação de cefaléia de 0,05 ppm, de irritação dos olhos de 0,15 ppm, de tosse de 0,26 ppm e de desconforto respiratório de 0,29 ppm.

Uma ampla variedade de alterações pulmonares tem sido relatada conseqüente à intoxicação aguda por O_3 em concentrações de 0,25 a 1,0 ppm, tais como degeneração e descamação do epitélio bronquiolar, hiperplasia e metaplasia cuboidal, proliferação de células Clara (de localização preferencial em bronquíolos

terminais), edema alveolar com degeneração de pneumócitos do tipo 1, edema de endotélio capilar, proliferação e hiperreatividade de pneumócito tipo 2, edema intersticial, aumento do número de macrófagos e debris celulares na luz alveolar, aumento de polimorfonucleares na luz de capilares, aberrações cromossômicas de linfócitos circulantes e hemólise intravascular focal.

Concentrações ambientais superiores a 0,2 ppm tem sido verificadas pela CETESB na atmosfera de São Paulo, revelando mais uma vez que a qualidade do ar nesta cidade deixa a desejar do ponto de vista de saúde.

E. DIOXIDO DE ENXOFRE

O dióxido de enxofre é fruto da presença de S nos combustíveis fósseis. Na atmosfera, os principais compostos sulfurados são o hidreto, dióxido, ácido sulfúrico e aerossóis sulfatados. As fontes antropogênicas são responsáveis pela emissão de 40% do enxofre total emitido sendo que destes, 90% são originados pelos processos de combustão do carvão e dos derivados de petróleo. Na cidade de São Paulo a presença de SO_2 é devida basicamente a fontes móveis, sendo que as atividades industriais representam cerca de 25% do total da produção deste poluente.

O dióxido de enxofre é um gás extremamente irritante para mucosas, principalmente conjuntiva e trato respiratório. Seu TLV é de 5 ppm. Os casos fatais descritos na literatura estão associados a edema, congestão e hemorragia pulmonares, espessamento dos septos interalveolares e outras alterações relativamente inespecíficas de pulmões. O SO_2 é um dos poluentes urbanos mais relacionados com problemas respiratórios, existindo diversos estudos correlacionando níveis atmosféricos de SO_2 e incidência de disfunções broncopulmonares.

Os padrões de qualidade do ar para SO_2 no Brasil são 365 ug/m^3 (média de 24h) e 80 ug/m^3 (média aritmética anual). Observa-se em São Paulo uma tendência a redução dos níveis de SO_2 , sendo que, de acordo com a CETESB, os níveis presentes na atmosfera tem estado abaixo dos padrões de qualidade do ar.

F. MATERIAL PARTICULADO

Os particulados emitidos diretamente pelos veículos automotores do ciclo Otto são basicamente três: o material particulado orgânico (MOP), subprodutos de combustão de hidrocarbonetos; o chumbo, empregado como aditivo nos motores a gasolina, e o asbesto, liberado pelo sistema de frenagem.

O diâmetro da partícula exerce um papel fundamental em sua eficiência de penetração na via aérea. Além do diâmetro, a forma de partícula determinará a eficiência de acesso e deposição. Desta forma, convencionou-se estudar a penetração, e conseqüentemente o efeito tóxico, dos aerossóis de acordo com seu "diâmetro aerodinâmico-equivalente", definido como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária que apresente a mesma velocidade terminal de deposição que a partícula não esférica em questão. A menor deposição fracional na árvore respiratória ocorre em torno de 0,50 a 1,5 um de diâmetro de aerodinâmico. Isto significa que as partículas com este valor de diâmetro aerodinâmico apresentam a maior eficiência de acesso alveolar.

Na Tabela 7 é mostrada a composição percentual das diversas faixas de tamanho de partícula em relação à poeira inalável.

É possível verificar que cerca da metade da massa das partículas totais em suspensão é constituída de poeira inalável. No particulado inalável a fração fina (PF < 2.5 um) sempre predomina em relação ao particulado grosso (PG entre 2.5 e 10 um), representando de 50 a 60% da massa.

TABELA 7 - Composição Percentual dos tamanhos de Partícula em Relação aos Particulados Inaláveis em São Paulo (1988 - CETESB)

Estação	PF %	PG %
S. Caetano	51,8	48,2
D. Pedro	62,5	37,5
Ibirapuera	60,9	39,1
Osasco	58,1	41,9

Os mecanismos físicos pelos quais ocorre a deposição dos particulados nas vias aéreas são três, a saber: a) impactação; b) sedimentação; c) difusão. Além destes, a nasofaringe atua como filtro inicial para as partículas maiores. Por impactação entende-se um efeito inercial, através do qual uma partícula sujeita a um determinado fluxo, turbulento ou laminar, choca-se com as

paredes do continente condutor. Pode ocorrer, por exemplo, em uma curva. A sedimentação é um fenômeno geralmente associado às menores partículas em que as mesmas sofrem efeito Browniano e depositam-se nas paredes das vias aéreas e alveolares. A retirada do material particulado se faz pelo aparelho mucociliar. O material orgânico particulado é composto por uma ampla gama de hidrocarbonetos, muitos dos quais já analisados neste trabalho, principalmente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Os HPA tendem a concentrar-se em partículas de diâmetro respirável, isto é, abaixo de 3,5 μm .

A poluição da atmosfera com chumbo, procedente dos automóveis, deve-se aos compostos alquílicos deste metal acrescentados à gasolina como anti-detonante. Em cada litro de gasolina pode haver até uma grama destes compostos, como o chumbo tetraetila e tetrametila.

O chumbo tetraetila, quando adicionado à gasolina, produz considerável melhoria na propriedade anti-detonante do combustível.

A maior parte dos componentes alquílicos do chumbo é lançada na forma de partículas, que podem espalhar-se na atmosfera ou depositar-se no solo.

Um fato bastante importante e determinante da toxicologia dos compostos alquílicos de chumbo é o diâmetro médio das partículas emitidas, que apresentam em muitas oportunidades dimensões que facilitam a sua inalação. O TLV adotado para os EUA é de 0,1 mg/m^3 para o chumbo tetraetila e de 0,15 mg/m^3 para o chumbo tetrametila.

Existem três tipos básicos de toxicidade ao chumbo: a forma gastrointestinal (cólicas do saturnismo); a forma neuronal, central e periférica (encefalopatia e "síndrome do punho caído"); e hematológica, caracterizada principalmente por anemia.

O sítio primário de ação do chumbo tetraetila e tetrametila é o sistema nervoso central. Outro efeito de importância capital é o potencial carcinogênico dos compostos de chumbo.

Deve ser mencionado que a Petrobrás não vem adicionando compostos à base de chumbo na gasolina produzida em suas refinarias há cerca de 1 ano. Segundo os técnicos desta empresa, não se cogita o retorno ao uso destes aditivos, fato este que representa um aspecto significativo para a melhoria da qualidade do ar respirado.

G. ALDEIDOS

Conforme já foi mencionado anteriormente, os aldeídos revestem-se de particular importância no aspecto de saúde e emissão no caso do motor a álcool, devido às grandes quantidades liberadas pelo gás de escapamento, quando comparado aos níveis emitidos pelo motor a gasolina.

Os aldeídos estão relacionados à exaustão dos automotores de dois modos: a sua geração na atmosfera pela fotoxidação de hidrocarbonetos, fato importante no caso do motor a gasolina e pela emissão direta pelo escapamento, alcançando níveis 400% mais altos que a gasolina, no caso do motor a álcool, conforme já discutido em capítulo anterior. Um fato importante, que merece uma descrição mais detalhada, é a reatividade dos aldeídos lançados diretamente na atmosfera ou nela gerados. Desta forma, radicais extremamente reativos são formados, como o hidroxiperoxil, a partir da fotólise do formaldeído.

A meia-vida na atmosfera, devido a alta reatividade dos aldeídos, é de poucas horas. Dados da mesma fonte indicam, que nos EUA, a concentração do formaldeído na atmosfera perfaz de 30 a 75% do total de aldeídos, com o acetaldeído correspondendo a 60% dos níveis de formaldeído e acroleína de 10 a 25% da concentração de formaldeído.

O uso da mistura ternária proposta, resulta em uma redução da emissão total de aldeídos, quando comparado ao etanol. Esta emissão é caracterizada por uma diminuição significativa de acetaldeído e um pequeno aumento de formaldeído, quando comparado à emissão de etanol.

Efeitos Biológicos

Os aldeídos são classificados, do ponto de vista toxicológico, como irritantes. Conforme foi visto em capítulo anterior, os aldeídos relacionados à emissão de automotores são formaldeído, o acetaldeído e a acroleína, ou aldeído acrílico. Resultam, como vimos acima, da fotoxidação de hidrocarbonetos ou da combustão incompleta dos combustíveis, ou ainda de processos industriais onde são utilizados.

Estes aldeídos têm comportamentos biológicos distintos, principalmente no que diz respeito à intensidade dos fenômenos por eles causados. Para se ter uma idéia da diversidade toxicológica dos aldeídos em questão, basta

nos reportarmos aos limites de tolerância atuais do "Occupational Safety and Health Administration" para o acetaldeído, formol e acroleína: 200; 1,0 e 0,1 ppm, respectivamente. Os padrões da qualidade do ar em vários países, bem como os TLVs americano e brasileiro para os diversos aldeídos podem ser vistos nas tabelas 8 e 9.

TABELA 8: Limites de Tolerância (TLV) para Exposições de 8 Horas para Diferentes Aldeídos

ALDEIDO	ppm	mg.m ⁻³
Acetaldeído	100	180
Acroleína	0,1	0,25
Cloroacetaldeído	1	3
Crotonaldeído	2	6
Formaldeído	2	3
Furfural	5	20

Tabela9: Limites de Tolerância para Jornadas de Trabalho de 48 Horas por Semana, fixadas pelo Ministério do trabalho.

ALDEIDO	ppm	mg.m ⁻³
Acetaldeído	78	140
Formaldeído	1,6	2,3

Apesar das diferenças acima mencionadas, relacionadas principalmente à intensidade dos fenômenos causados, os aldeídos têm alguns efeitos que poderiam ser considerados comuns, principalmente do ponto de vista da intoxicação aguda. Desta forma, o formaldeído, a acroleína e o acetaldeído diminuem o transporte mucociliar pulmonar. De modo geral, os aldeídos não são considerados como carcinógenos potentes mas a irritação tissular (tecidual) a longo prazo, mesmo em baixas concentrações, pode promover a formação de um tumor (iniciado) por outro composto.

Formaldeído

O formaldeído é um gás na temperatura ambiente. É encontrado comercialmente em solução aquosa a 40%, a chamada "formalina", normalmente estabilizada com 10% de metanol. Cerca de 10 a 20% da poluição pode ser susceptível a concentração abaixo do limite usual de detecção, 1 ppm. Produz irritação moderada da mucosa nasal e da garganta em 2 a 5 ppm, tornando-se bastante desconfortável em 5 a 10 ppm, e é insuportável em níveis acima de 25 ppm. Em níveis ao redor de 5 ppm, pode ocorrer um fenômeno de tolerância, com diminuição dos sintomas mas que desaparecem após 1 a 2 horas de interrupção da exposição. Lesões ao nível tecidual ocorrem em concentrações entre 25 a 50 ppm, com recuperação rápida e completa. Casos fatais em humanos foram descritos após inalação em grandes quantidades de formaldeído. A maioria dos dados de literatura referentes à inalação de formaldeído, por seres humanos, diz respeito a níveis de 2 a 30 ppm.

Estudos com altas concentrações, de 6 a 85 mg/l, em ratos foram realizados na Faculdade de Medicina da USP, com vapores de paraformaldeído, uma forma polimerizada de formol. Observou-se irritação acentuadíssima de mucosa com secreção abundante e, por vezes, sanguinolenta nas narinas. Os animais apresentaram sinais clínicos de edema pulmonar e bronquite obstrutiva. Uma breve convulsão anunciava a morte iminente por asfixia. As lesões anátomo-patológicas do aparelho respiratório caracterizavam-se por: edema peri-vascular e peri-brônquico, congestão dos vasos pulmonares e focos de hemorragia intra-alveolar, derrame pleural e reação inflamatória aguda intensa com necrose do trato respiratório, desde as narinas até os bronquíolos. A comparação dos ratos que inalavam formaldeído com os que foram intoxicados com acetaldeído, mostrou que o tempo de sobrevivência era maior no caso de aldeído fórmico até a concentração de 35 mg/l, porém em concentração mais baixa, o formaldeído era mais letal que o acetaldeído.

O formaldeído está incluído na lista dos carcinógenos, tanto por ação direta em animais, como pela formação de compostos sabidamente carcinogênicos, como éter bicolometil, formado a partir da reação de formaldeído com ácido hidrocloreto.

Acetaldeído

O acetaldeído é um líquido incolor, volátil (P.E.=21°C) extremamente reativo, com odor característico.

Foi estabelecido há muito tempo que o acetaldeído é um componente intermediário da oxidação do álcool etílico e, desde então vários estudos em humanos e animais têm confirmado esta informação.

Neste sentido, cabe comentar que a esmagadora maioria dos dados da literatura do acetaldeído diz respeito à sua relação com o alcoolismo. Do ponto de vista toxicológico, o acetaldeído é classificado como narcótico e irritante. Concentrações muito altas produzem cefaléia, estupor, bronquite, bronco-espasmo, edema pulmonar, diarréia, albuminúria, esteatose hepática e finalmente a morte. Exposições crônicas a baixas concentrações causam irritação dos olhos, nariz e vias aéreas superiores, e uma sintomalogia semelhante ao alcoolismo crônico, incluindo alucinações auditivas e visuais, demência e outros distúrbios psíquicos.

Testes de carcinogenicidade e mutagenicidade têm resultados negativos em animais superiores, embora o acetaldeído tenha produzido aberrações cromossômicas em vegetais e em animais inferiores.

7.5. ESTIMATIVAS PARA AS REGIOES METROPOLITANAS

A definição precisa da área de influência da adoção de um novo combustível é problemática, dadas as características e mobilidade do sistema de transporte de passageiros e cargas. Podemos supor que as maiores consequências da adoção do metanol serão sentidas nos pontos de maior concentração de veículos, ou seja, os grandes centros urbanos. Neste relatório tomaremos como base dados provindos da Região Metropolitana de São Paulo, visto que existe nesta região uma extensa rede de monitoramento da qualidade do ar e também por representar um dos pontos críticos da ação de poluentes gerados por automotores. As considerações feitas para a cidade de São Paulo são válidas, a grosso modo, para outros grandes centros urbanos de nosso País, como Rio de Janeiro, Belo Horizonte, etc...

Nestes locais a poluição atmosférica é predominantemente gerada pelas assim chamadas fontes móveis (veículos automotores) com emissões decorrentes da utilização de gasolina C (gasolina + etanol), álcool hidratado e óleo diesel. A Tabela 5 caracteriza o quadro de emissão pelo escapamento verificado pela CETESB com o uso de etanol hidratado, com a mistura ternária contendo metanol e com gasolina com 22% etanol anidro

Esses dados revelam uma tendência também verificada por alguns associados da ANFAVEA, embora essas informações não estejam ainda disponíveis.

7.5.1.EFEITOS SOBRE A QUALIDADE DO AR DO USO DO METANOL

Estudos realizados nos EUA, a partir de 1983, envolvendo a utilização de modelos computacionais de variada complexidade, demonstram que a utilização de metanol como combustível automotivo, puro ou misturado com gasolina, apresenta um considerável potencial de redução de poluição atmosférica. Uma avaliação destes estudos pela EPA mostra que a substituição da gasolina pelo metanol pode trazer uma redução de 5% a 46% nos níveis de pico de ozônio (oxidante fotoquímico formado por reações atmosféricas entre substâncias orgânicas reativas e óxido de nitrogênio). A referida avaliação considera que, na pior das hipóteses, o uso do metanol não levará a aumento na formação de ozônio. As emissões de metanol apresentam baixa reatividade fotoquímica quando comparadas com diversos hidrocarbonetos, como etano e butano emitidos por veículos à gasolina. A atividade fotoquímica do etanol é cerca de 5 vezes maior do que a do metanol, o que significa que o etanol pode produzir uma maior quantidade de ozônio, e em menos tempo que o metanol. Como contrapartida a esta característica benéfica do metanol, temos que a combustão do metanol resulta na emissão de formaldeído, substância de alta reatividade fotoquímica e de conhecida toxicidade. Por outro lado a combustão de óleo diesel, gasolina e etanol também resulta na emissão de formaldeído. Desta forma, a introdução do metanol como elemento da mistura combustível não resultará em um "novo" poluente na atmosfera, fato temido por alguns setores da comunidade científica, pois ele já é presentemente encontrado.

O formaldeído existente na atmosfera não é de todo originado pela química de combustíveis, visto que diversas operações industriais o utilizam nos processos produtivos, com liberação desta substância para a atmosfera. O formaldeído é também formado por reações que envolvem fotooxidação de hidrocarbonetos (formaldeído secundário), sendo que, dependendo das características dos poluentes integrantes, a concentração de formaldeído secundário ultrapassa ao emitido por veículos e indústrias (formaldeído primário).

A combustão de etanol, além de produzir formaldeído, resulta também na emissão de acetaldeído. É fato conhecido, que o acetaldeído é menos reativo e menos tóxico que o formaldeído e, portanto, menos preocupante. Porém o acetaldeído é precursor do peroxiacetil nitrato (PAN), um outro poluente com características fitotóxicas (causa dano aos vegetais), mutagênicas e irritantes, provocando preocupação nos técnicos e cientistas que atuam no setor ambiental.

A composição típica da emissão de aldeídos (% em massa) para veículos nacionais é a seguinte (CETESB) (Tabela 10):

TABELA 10: Composição de Aldeídos na Emissão Veicular

Combustível	Acetaldeído	Formaldeído	Acrilaldeído
Gasolina + 20%etanol	44	55	<1
Etanol	85	14	<1

Esta composição é representativa de um valor típico de emissão igual a 0,04 g/km para os veículos a gasolina + 20% etanol, e de 0,11 g/km para os veículos a etanol.

Uma avaliação feita pela CETESB com veículos a álcool, alimentados com a mistura 60E/33M/7G, indica que a emissão total de aldeídos com este combustível é cerca de 25% menor que a emissão com etanol. Embora não existam dados conclusivos, as informações disponíveis indicam que a redução na emissão de acetaldeído é maior do que o aumento na emissão de formaldeído. Não seria surpreendente se a participação do formaldeído passasse a representar 40% da emissão de aldeídos, ou seja, cerca de 0,03 g/km.

Embora não se disponha de dados suficientes sobre a emissão de metanol e etanol através dos gases de escapamento, sabe-se que no veículo a etanol a emissão é praticamente composta por este álcool, enquanto que num veículo movido com a mistura 60E/33M/7G ocorre emissão dos dois tipos de álcoois, provavelmente em proporção semelhante em que se encontram no combustível. No que se refere à emissão de vapor do sistema de alimentação de combustível, enquanto que o veículo movido a etanol emite basicamente este álcool, o veículo com mistura 60E/33M/7G emitirá vapores dos três componentes da mistura que, em termos de massa emitida, representam o dobro do que é emitido pelo veículo a etanol.

Com relação à emissão de hidrocarbonetos pelo escapamento verifica-se para um veículo movido com etanol ou com a mistura ternária mencionada acima, uma emissão equivalente.

Tendo em vista as informações disponíveis quanto às características das emissões dos produtos orgânicos mencionados, suas reatividades fotoquímicas,

suas características toxicológicas bem como estudos realizados em outros países, pode-se inferir que as emissões dos componentes orgânicos, seja pelo uso do etanol seja pelo uso do metanol como componentes de mistura combustível, têm efeitos equivalentes em termos de qualidade do ar.

Com respeito aos demais poluentes de importância emitidos pelos veículos, a análise é bem mais simples. A emissão de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio é equivalente para etanol e para a mistura 60E/33M/7G, sendo que o uso do metanol, nesta mistura, não representa qualquer alteração das características de poluição do ar já conhecidas e experimentadas (CETESB). Vale dizer que da mesma forma que o etanol, a mistura com metanol apresenta uma nítida vantagem em termos de emissão de monóxido de carbono sobre os veículos a gasolina (com 22% de etanol), com uma emissão 50% inferior.

Finalmente, se compararmos a utilização da mistura 60E/33M/7G com a alternativa de conversão dos veículos a álcool para gasolina, verificamos que a experiência prática com processos de conversão não recomenda esta alternativa, pois, em sua maioria, as oficinas mecânicas e retíficas não dispõem dos conhecimentos técnicos, equipamentos e experiência para converter um motor e otimizar a emissão de poluentes. Além disso, pelas próprias características da gasolina, o motor convertido deverá apresentar um aumento na emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e passar a emitir óxidos de enxofre e particulados que, no caso do uso de etanol ou da mistura 60E/33M/7G, podem ser considerados desprezíveis. É de se esperar também que a emissão de óxidos de nitrogênio se mantenha equivalente e que haja uma redução na emissão de aldeídos. Caso seja adicionado chumbo tetraetila à gasolina, pode-se esperar a emissão de compostos deste aditivo, que são reconhecidamente tóxicos.

Pelo visto, fica claro que a alternativa de conversão de motores a álcool para gasolina poderá representar um impacto negativo sobre a qualidade do ar.

7.5.2. INFLUÊNCIA DOS VEÍCULOS NA QUALIDADE DO AR NOS PRINCIPAIS CORREDORES DE TRÁFEGO, INCLUINDO TÚNEIS

Resultados publicados na literatura técnica apresentam estimativas de emissão de poluentes, associadas a níveis de exposição humana ao ar ambiente contaminado por emissões de metanol e formaldeído. Estes resultados foram obtidos com o auxílio de modelos computacionais, tendo em vista diversos cenários de utilização de metanol puro como combustível. Estes cenários incluem túneis, estradas, ruas tipo desfiladeiro (ruas cercadas em ambos os lados por edifícios altos), vias elevadas, estacionamento público e garagens residenciais.

A metodologia utilizada considera três níveis de exposição ambiental admissíveis e que são apresentadas a seguir:

TABELA 11: Níveis de Exposição para Emissão de Veículos a Metanol

Nível de Exposição	Concentração Ambiente (mg/m^3)	
	Metanol	Formaldeído
Baixo	4,5	0,03
Intermediário	50,0	0,15
Alto	260,0	1,0

A partir das três classes de concentrações estabelecidas foram calculados os níveis de emissão, por veículo, que resultariam nas referidas concentrações, tanto numa situação típica, como numa crítica (definidas segundo condições de tráfego e meteorologia local). Os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 12.

TABELA 12: Fatores de Emissão para Veículos Metanol em Função da Concentração Ambiente

	Metanol por Veículo Emissões, g/milha			Formaldeído por Veículo Emissões mg/milha		
	baixo	intermediario	alto	baixo	intermediario	alto
Conc. Ambiente, mg/m ³	4,5	50	260	0,03	0,15	1,0
Rua (Desfiladeiro)						
Típica	87,3	970	5.043	584	2.918	19.450
Severa	13,0	144	751	86,9	435	2.897
Túnel						
Típica	3,3	36,5	190	21,8	190	727
Severa	1,3	14,3	74,5	8,6	42,9	286
Vias Elevadas						
Típica	30,2	336	1.745	198	988	6.583
Severa	7,4	82	428	48,4	242	1.613
Garagem de Estacionamento (partida)						
Típica	1,15	12,8	66,7	7,7	38,5	256
Severa	0,08	0,9	4,7	0,5	2,7	18,0
Garagem de Estacionamento (chegada)						
Típica	17,1	190	988	Não Aplicável		
Severa	0,4	4,4	22,9	Não Aplicável		
Garagem Residencial (partida)						
Típica	0,57	6,3	32,9	3,8	1,9	127
Severa	0,07	0,8	3,9	0,4	2,2	14,9
Garagem Residencial (chegada)						
Típica	0,25	2,8	14,5	Não Aplicável		
Severa	0,14	1,6	8,0	Não Aplicável		

Nota 1: Os fatores de emissão para partida de garagens estão expressos em g/minuto para metanol e mg/minuto para formaldeído. No caso da chegada, são expressos como gramas, devido a perdas por evaporação.

Nota 2: Os fatores de emissão para veículos em movimento estão expressos em g/milha para metanol e mg/milha para formaldeído.

Ainda com relação a este estudo, verificou-se que no caso da emissão de vapores de metanol, os cenários que mais apresentam problemas são as garagens residenciais quando os veículos estão na situação de chegada. Neste caso a emissão de metanol com o motor quente é de 8,0 g/teste que ainda está abaixo, tanto em garagens individuais ou em públicas, do limite mais alto de 260 mg/m³.

É evidente que no caso de misturas ternárias, como a proposta para uso no Brasil, teremos outras taxas de emissão.

Além disso, como só há controle de vapores nos nossos veículos a partir do modelo 1990, a taxa de emissão da frota em circulação é bem maior. Medidas da CETESB, indicam que a quantidade de emissão com o veículo estacionado após ter rodado, usando a mistura ternária, pode chegar a 85% do valor total das emissões medidas no teste, isto é 8,2 g (9,6 x 0,85) na situação que simula o estacionamento na garagem. Admitindo que 40% dessa emissão seja vapor de metanol, teremos um valor 2,4 vezes inferior ao dado americano (8,0 g/teste). Uma outra avaliação da qualidade do ar com emissão de metanol é apresentada no ANEXO, num cálculo mais simplificado, feito pela CETESB.

A conclusão desse documento é que numa situação extremamente adversa, de tráfego congestionado num túnel longo, os ocupantes dos veículos, após 2 horas do "rush", estariam expostos a uma concentração máxima de 174 ppm de metanol e de 2250 ppm de monóxido de carbono. Estes valores estão abaixo da dose máxima para trabalhadores expostos por 40 horas (200 ppm), no caso do metanol e muito acima dos limites toleráveis para trabalhadores expostos por 40 horas (50 ppm) para o monóxido de carbono. Assim, a grande preocupação com a saúde humana passa a ser o monóxido de carbono e não o metanol, em situações de tráfego normal ou intenso.

Caso se levasse em conta a contribuição dos veículos a gasolina, que correspondem a 30% dos automóveis no túnel, a concentração do CO subiria para 4650 ppm !

No caso do formaldeído, as estimativas de concentração ambiente desse poluente devem ser analisadas com cuidado, tendo-se em vista que é necessário verificar qual fração da concentração é devida à emissão pelos veículos (aldeído primário) e qual é gerada por reações atmosféricas (aldeído secundário). Além disso, pelo fato dos aldeídos serem substâncias altamente reativas na atmosfera, apresentam vida relativamente curta, da ordem de minutos a poucas horas.

Se adotássemos as condições do estudo da CETESB e utilizássemos 0,03 g/km como fator de emissão para formaldeído, teríamos uma concentração máxima de 2,3 mg por metro cúbico para este poluente. Esta concentração é aproximadamente 2 vezes maior que o nível de exposição considerado alto, no estudo anteriormente citado. Vale entretanto lembrar que, se tal situação pudesse de fato ocorrer, estaríamos, no mesmo momento, com uma concentração de monóxido de carbono absurdamente alta, que apresentaria risco real à saúde dos ocupantes dos veículos.

7.5.3. INFLUÊNCIA DAS EMISSÕES EVAPORATIVAS NA QUALIDADE DO AR

O problema de emissão por evaporação de combustíveis durante o seu transporte, estocagem e operações de transferência tem sido analisado no mundo todo. Além dos resultados obtidos em testes de laboratório ou testes de campo foram desenvolvidas ações concretas para reduzir o volume dessas emissões.

Discutiremos a seguir o problema da evaporação, concentrando nossa atenção para os postos de serviços, onde ocorre venda a varejo e, portanto, há um risco potencial de inalação de vapores de metanol por parte dos frentistas e do público consumidor.

Gasolina

De acordo com a EPA, um total de 1,3 bilhões de litros de gasolina foram emitidos à atmosfera, nos EUA, na forma de vapores, apenas no ano de 1982, dos quais 40% ocorreram nos postos de gasolina de venda ao público.

Considerando o consumo americano de 7,2 milhões de barris por dia de gasolina (417 bilhões de l no ano), isso significa a evaporação de 0,31% do volume total.

No Brasil, em 1990, caso não haja racionamento, espera-se um consumo de 14 bilhões de litros de álcool e de 10 bilhões de litros de gasolina, somando um total de 24 bilhões de litros de combustível automotivo, vendido em postos de serviço. Trata-se pois de 5,7% do volume comercializado nos EUA. Entretanto, neste país há controle quase total das emissões durante as transferências de grandes volumes de gasolina, incluindo a descarga nos postos de gasolina. Tal controle conhecido como **ESTAGIO I** recolhe e recupera vapores de gasolina deslocados pela descarga dos caminhões tanques e os retorna para os tanques de armazenagem.

Os vapores de gasolina liberados nos postos durante a operação de reabastecimento dos automóveis são reciclados por sistemas conhecidos como **ESTAGIO II** de controle, exigindo bombas especiais e praticado apenas nos Estados da Califórnia, Missouri, New Jersey, New York e Distrito de Colúmbia.

No Brasil estes tipos de equipamentos não são obrigatórios e, portanto, não são usados nos postos de gasolina. Isso leva a crer que perdas maiores podem ocorrer.

Entretanto, convém lembrar que a margem de lucro dos postos é da ordem de 4 a 5% sobre o volume comercializado e que perdas da ordem de 1% já teriam impactos muito grande na lucratividade. Portanto, mesmo com maiores perdas no Brasil, elas podem ser estimadas como inferiores ao dobro da americana (0,6%).

Mais de 1000 substâncias podem estar presentes na gasolina líquida, embora tipicamente ela seja composta de aproximadamente 150 hidrocarbonetos, agentes de mistura e quantidades mínimas de aditivos. Os hidrocarbonetos na gasolina líquida são 60 a 70% alcanos, 25 a 30% aromáticos e 5 a 10% de alenos, como está mostrado para uma gasolina de referência na Tabela 13. A gasolina azul, sem chumbo tetraetila, apresenta concentração pouco maior de iso-alcanos e aromáticos que a gasolina de referência.

Entretanto, processos novos de refinação e a busca de outros agentes de mistura ajudaram a limitar o conteúdo de aromáticos na gasolina. Há muita preocupação com a presença de compostos orgânicos com chumbo, pois eles podem chegar a aproximadamente 0,8 grama por litro.

Vapores de Gasolina

A propriedade que governa a composição dos vapores de gasolina é a volatilidade dos componentes individuais presentes no estado líquido. Os componentes se distribuem na fase volátil de acordo com seus pontos de ebulição e pressões de vapor. Assim é que há muita diferença entre a composição do vapor de gasolina e da gasolina em estado líquido, como se vê na Tabela 13.

TABELA 13: COMPARAÇÃO DE COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA GASOLINA LÍQUIDA ENTREGUE E NOS VAPORES DE GASOLINA NO ABASTECIMENTO

COMPOSTO	LÍQUIDO(%)	VAPORES	RAZÃO V/L (VERÃO/INVERNO)
Alcano (n-Parafinas)			
Propano	1.0	5.2	70.2/28.6
n - Butano	6.2	41.1	7.6/6.2
n - Pentano	4.0	5.6	1.9/1.1
n - Hexano	2.7	0.9	0.5/0.3
n - Heptano	1.3	0.2	0.3/0.1
Alcano ramificados (Isoparafinas)			
Isobutano	0.7	8.8	13.1/11.2
Isopentano	7.4	16.4	2.4/2.0
2 - Metilpentano	3.6	2.1	0.8/0.5
3 - Metilpentano	2.6	1.2	0.7/0.4
2,2,4-Trimetilpentano	1.8	0.2	0.2/0.1
2,3,4-Trimetilpentano	1.1	0.1	0.1/-
Cicloalcanos			
Metilciclopentano	1.7	0.6	0.43/0.26
Metilciclohexano	0.9	0.1	0.24/0.06
Alcanos (Olefinas)			
Trans - 2 - butano	0.4	1.7	4.5/4.7
Cis - 2 - butano	0.4	1.7	4.9/4.6
2 - Metil - butano	0.9	1.4	1.8/1.4
1 - 2 Penteno	1.2	1.6	1.5/1.0
2 - Metil - 2 butano	1.7	2.0	1.4/0.9
Aromático			
Benzeno	2.1	0.9	0.34/0.21
Tolueno	10.4	0.8	0.10/0.05
Xileno	4.9	0.1	0.04/0.007
Etilbenzeno	1.2	0.4	0.06/0.008

Vapores de Gasolinas - Riscos à Saúde nos Postos de Serviço

Diversos estudos avaliaram a exposição de trabalhadores aos vapores de gasolina através da medição da concentração de hidrocarbonetos dos vapores de gasolina inaláveis ou presentes no ar, em vários pontos dos postos de gasolina. Os

vapores de gasolina são emitidos em três principais locais nos postos: durante a descarga dos caminhões de abastecimento, durante o reabastecimento de automóveis, e do vapor que vaza dos tanques de armazenagem no sub-solo ou daquele originário de derramamento de gasolina durante o abastecimento do posto ou reabastecimento dos veículos.

A Tabela 14 mostra os resultados disponíveis de várias medidas realizadas.

TABELA 14: VALORES DAS EXPOSIÇÕES A VAPORES DE GASOLINA (TOTAL DE HIDROCARBONETOS DURANTE O ABASTECIMENTO DE TANQUE DE AUTOMÓVEL)

SITUAÇÃO DE EXPOSIÇÃO	EXPOSIÇÃO MÉDIA (FAIXA) (mg/m ³)
Cliente "self-service"	102 (31-508)
Atendente do posto	85 (35-265)
Atendente de grandes postos	128 (35-4170)
Atendente com "self-service"	106
Abastecimento único (A)	59 (47-88)
Idem (A)- Inverno	148 (2-1750)
Idem (B)- Verão	47 (2-680)
Cliente "self-service"	140 (9-2500)
Atendente que só abastece	112 (33-273)
Atendente de todos os serviços	56 (50-64)

A exposição aos vapores de gasolina pode causar problemas ao organismo, se ocorrer em alta concentração de forma esporádica ou em baixa concentração de forma contínua. Exposição a alta concentração é rara mas já ocorreu por inalação intencional dos vapores para efeitos de alucinação. Os efeitos são: irritação dos olhos, efeitos neurológicos e psicológicos, tais como tontura, excitação, intoxicação, náusea, anestesia, fraqueza muscular e danos leves no fígado e rins. Verificou-se que um caso de morte resultou de exposição por 5 minutos a concentrações de 5000 ppm. Já os efeitos prolongados em atividades ocupacionais, são muito pouco estudados. Entretanto toxicidade e danos pulmonares primários, foram observados quando da inalação crônica de vapores de gasolina. Patologia renal, incluindo cancer, foi observada através da exposição de ratos machos a contínua exposição de vapores de gasolina.

De um total de 10 estudos epidemiológicos com trabalhadores em postos de gasolina, apenas um estudo fornece uma evidência fraca de um aumento do risco de cancer no fígado. Os estudos epidemiológicos de empregados de refinárias de petróleo têm sido inconsistentes, com alguns poucos sugerindo um ligeiro aumento de risco de cancer no estômago, no trato respiratório, na pele e nos tecidos linfáticos/hematopoéticos. O exame de todos os estudos não fornece evidência mesmo limitada de cancer, embora uma pequena possibilidade de tais efeitos não possa ser ignorada.

Entre os vários componentes da gasolina o mais perigoso para a saúde é, provavelmente, o benzeno. Como o benzeno não é interativo biologicamente com outros hidrocarbonetos da gasolina, o risco de exposição ao público em geral, devido ao benzeno, durante o reabastecimento do veículo, é muito pequeno e não detectável por meios epidemiológicos.

Como há tantos componentes na gasolina, uma forma prática de avaliação dos efeitos sobre o organismo humano recomendada pela EPA quando não há dados, é através dos riscos provocados por cada composto químico presente nos componentes voláteis.

Assim, os alcenos, com excessão do hexano, só são tóxicos a altas concentrações.

O benzeno apresenta baixa toxicidade aguda em animais, chegando a 0,93 - 6,87 g/kg.

Uma síntese de vários estudos de vapores de gasolina em postos de serviço foi feita. A exposição média encontrada varia entre 47 e 148 mg/m³. Baseado no valor de 100 mg/m³, calculou-se que o TWA de exposição ao vapor, em volume durante 1 minuto de reabastecimento (30 litros) é de: 2 a 21 ppm para parafinas leves; 0,04 - 0,09 ppm para 2,2,4 trimetilpentano; 0,20 - 0,35 ppm para benzano e 0,21 a 0,33 ppm para tolueno. Nesta síntese estimou-se, que um empregado de posto de gasolina teria que abastecer 120.000 carros por semana de forma a receber uma exposição equivalente ao limite aceitável por semana de 40 horas, que é 10 ppm. Supondo que ele abasteça um carro cada 5 minutos (uma taxa alta) ele estaria exposto a apenas 1/250 da dose limite para benzeno.

Metanol Puro

Riscos devido a volatilidade: A evaporação em condições onde não há troca de calor (condição ideal que não ocorre na prática, mas permite inferir com boa aproximação o que realmente deve ocorrer) implica em grande resfriamento do metanol líquido. A temperatura do metanol abaixa 142°C, enquanto a da gasolina, na evaporação, abaixa apenas 18°C. Isso significa que é muito difícil fazer a evaporação do metanol, fato aliás que já é bem conhecido dos brasileiros, que têm dificuldade em dar partida nos seus veículos a etanol, especialmente, nos dias frios (o etanol apresenta essa característica, com valor intermediário entre o do metanol e da gasolina). A pressão de vapor também é um indicativo do grau de volatilidade e a Tabela 15 compara metanol, isooctano e gasolina.

TABELA 15: Características Físicas dos Combustíveis

	Massa Molecular	Ponto de Ebulição	Pressão de Vapor (a 38°C)*
Metanol	32	64,5°C	37 kPa
Isooctano	115	99,3°C	15,5 kPa
Gasolina de Verão	98	32 a 180°C	70 kPa
Gasolina de Inverno	98	32 a 180°C	90 kPa

* 38°C é a temperatura limite para líquidos armazenados fora do alcance dos raios solares, mesmo em países tropicais.

A menor pressão de vapor do metanol, em relação à gasolina significa segurança, pois menos combustível se encontra em mistura com o ar, causando danos à saúde de todos e, em especial, a dos trabalhadores de postos de gasolina, além de diminuir a chance de propagação de eventuais incêndios.

Estimativas da EPA indicam que, para um abastecimento normal com duração de 3 a 4 minutos, haverá uma exposição de 33 a 50 mg/m³ de metanol. Considerando-se que o limite de exposição ocupacional para um período de 8 horas/dia, durante 5 dias/semana é de 260 mg/m³ (200 ppm), verifica-se que o abastecimento de metanol puro não apresenta risco significativo aos frentistas ou usuários de sistemas "self-service".

Considerando-se que a quantidade de hidrocarbonetos evaporados durante a distribuição da gasolina é estimada em 0,62% do volume total distribuído, usando-se a mesma fórmula para metanol puro obter-se-á uma perda de 0,2% do volume total.

Essa diferença é plenamente compreendida pela diferença de pontos de ebulição e pressão de vapor. A temperatura de ebulição dos alcanos de 4 a 5 carbonos está na faixa de 0,6 a 36,2°C a do metanol em 65°C.

A pressão de vapor da gasolina a 38°C varia de 50 a 90 kPa e a do metanol é 32 kPa.

Mistura de Gasolina com Metanol e Etanol

O efeito sinérgico sobre a pressão de vapor de misturas gasolina/álcoois é conhecido, gerando valores de pressão de vapor superiores aos do principal componente da mistura. A magnitude da elevação depende da proporção e da composição da mistura.

Há medidas de quantidade de metanol, benzeno e outros aromáticos presentes no ar devido a evaporação de tanques de armazenagem subterrâneos, durante o seu enchimento com gasolina, M15 (gasolina c/15% de metanol) e metanol puro, respectivamente. Para cada metro cúbico de gasolina ou de M15 sendo descarregado, de 10 a 15 g de benzeno evaporam. Aproximadamente 80 a 100 g de metanol é evaporado, quando se descarrega 1 m³ de M15 ou metanol puro. Vale lembrar que o limite de exposição ocupacional para o benzeno é de 5 ppm enquanto que o do metanol é de 200 ppm.

Verificou-se, na Nova Zelândia, durante um abastecimento simulado de um veículo com M15, que a maior concentração de metanol na zona de respiração foi de 55 ppm, a 21°C. A concentração de benzeno foi inferior a 1 ppm quando gasolina e M15, foram usados, exceto para temperaturas superiores a 21°C, quando se detectou 1,7 ppm de benzeno com o uso de M15. Experiências semelhantes com gasolina, metanol e M15 feitas em ambientes fechados, à temperatura ambiente e sem vento, resultaram em exposições acima do TLV para metanol, hidrocarbonetos totais, bem como para benzeno.

Com base nas informações disponíveis, temos que a mistura 60E/33M/7G apresenta uma pressão de vapor 80% superior à do etanol, a 38°C, o

que resulta numa emissão evaporativa aproximadamente duas vezes maior que a do etanol puro (CETESB).

No caso da mistura 80E/20M, embora não haja medidas da pressão de vapor, pode-se esperar um aumento de emissão de vapores bem menos significativos que com a mistura ternária.

Devemos lembrar, entretanto, que somente 1/3 da massa da mistura ternária combustível é composta por metanol. Portanto, se tomarmos por base que durante o abastecimento de um veículo, com metanol puro, teremos uma concentração ambiente de 50 mg/m^3 , teríamos, numa consideração teórica de abastecimento em que a mistura ternária se comporta como metanol, uma concentração ambiente de 17 mg/m^3 de metanol, valor 5 vezes menor que o limite de exposição ocupacional de 260 mg/m^3 (200 ppm). Deve-se notar ainda, que a eventual toxicidade do metanol inalado pelos frentistas, seria diminuído pela inalação conjunta de vapores de etanol, substância que compete com o metanol durante a metabolização deste.

Em resumo, pode-se dizer que a distribuição de misturas de combustível deve aumentar um pouco as perdas evaporativas em relação ao etanol. Nos postos, a exposição humana provavelmente não será mais perigosa do que a provocada pela gasolina.

Os impactos sobre a saúde dos grupos expostos a vapores de metanol para cada uma das atividades podem ser resumidos:

 Estocagem
 em grande
 escala

Risco pequeno, pois há mecanismos de segurança e o pessoal é altamente qualificado.

 Transporte
 por dutos

Riscos somente em caso de ruptura de dutos e vazamento de metanol

 Manipulação
 e Mistura

Risco pequeno, pois há mecanismos de segurança e o pessoal é altamente qualificado

Distribuição Abastecimento de postos	Risco pequeno. Nunca se observou concentração de vapores acima do TLV, quer para gasolina, M15 ou metanol puro.
Distribuição Venda a Varejo	Risco pequeno. Muito pouca evidência de doenças adquiridas pela atividade profissional de manuseio com gasolina face à exposição média muito abaixo do limite. Para metanol puro a situação ainda é mais amena pela baixa taxa de evaporação. Para M15e misturas propostas para uso no Brasil a situação é um pouco pior do que a do metanol puro, porém ainda muito abaixo do limite de exposição. Apenas em condições de reabastecimento extremamente desfavoráveis a riscos à saúde humana; o que ocorre também com a gasolina.
Emissão de Metanol pelo escapamento	Risco pequeno. Demonstrado pela simulação de tráfego em um túnel, com condições críticas (desfavoráveis) de ventilação local.

8. RISCOS

8.1. INGESTÃO E ABSORÇÃO CUTÂNEA

Os relatos de intoxicação aguda por ingestão de gasolina são bem menos frequentes, dadas as características deste combustível, que provocam a sua eliminação através de vômitos ou regurgitação.

As consequências imediatas desta intoxicação são alterações neurológicas, lesões hepáticas e renais, bem como alterações da musculatura esquelética. As manifestações e a gravidade da intoxicação aguda vão depender da sua composição, tomando-se em conta, principalmente o teor de hidrocarbonetos e chumbo, substâncias muito mais tóxicas que o metanol. Estudos realizados, em autópsias de suicidas ou vítimas de ingestão de drogas, mostraram que os níveis sanguíneos de metanol variam entre 20 a 330 mg/dl, contra 0,09 mg/dl para o chumbo.

Até o presente momento, não se tem evidências de que a ingestão crônica de baixas doses de metanol possa provocar alterações na espécie humana (usuários de aspartame por exemplo). Da mesma forma, não se tem relatos de ingestão crônica de gasolina.

Ingestão crônica de etanol é uma prática bastante comum na espécie humana, com alterações hepáticas e neurológicas significativas. No entanto, os níveis de ingestão necessários para a obtenção destes efeitos somente são encontrados em alcoólatras crônicos, não sendo atingidos por nenhuma atividade relacionada ao uso de etanol como combustível.

Desta forma, os profissionais que têm o costume de manipular o combustível, como os mecânicos na lavagem de peças, devem evitá-lo sem o uso de proteção adequada. Em atividades que possam provocar o respingamento de combustível sobre os olhos, é necessário o uso de óculos de proteção. Estes cuidados devem ser tomados tanto para o uso da mistura ternária como para a gasolina.

Em RESUMO, a eventual utilização da mistura ternária como combustível apresenta como risco significativo à saúde a ingestão acidental por ocasião de sifonamentos. Nos demais aspectos, a sua introdução não provoca problemas maiores do que os combustíveis já utilizados no país.

Os riscos da ingestão são, no entanto, reduzidos pela presença de etanol na mistura ternária, que atua como uma espécie de antídoto, e pela

desnaturação secundária à presença da gasolina. A desnaturação caracteriza a mistura ternária pelo gosto e olfato, reduzindo as chances de sua ingestão inadvertida. Além disto, a presença de gasolina na mistura tende a provocar a regurgitação do volume ingerido reduzindo as chances de ingestão de grandes quantidades de combustível. Em vista do acima apontado, é necessário que a mistura ternária seja caracterizada como VENENO nos "containers" e bombas de distribuição de combustível.

Recomenda-se a adição de um corante à mistura. Estas medidas devem ser acompanhadas de amplos esclarecimentos à opinião pública.

Os riscos adicionais consequentes à inalação de vapor e absorção cutânea são de pequena monta. No entanto, recomendamos a realização de estudos que visem avaliar as condições de saúde de frentistas e operadores de combustíveis, tendo em vista não somente o metanol, mas também o óleo diesel e a gasolina.

8.2. MANIPULAÇÃO, TRANSPORTE E ARMAZENAGEM

No que diz respeito a poluição potencialmente causada pelo transporte de grandes quantidades de metanol em corredores de tráfego, deve-se lembrar que esta substância é normalmente transportada no território nacional tendo em vista o seu uso industrial. A distribuição para os postos de abastecimento envolve somente mistura contendo metanol e não metanol puro. A possibilidade de derramamento e evaporação do produto é muito pequena e está sujeita ao mesmo risco do transporte de gasolina e de etanol. A emissão de vapores de metanol, em caso de derramamentos acidentais durante o transporte não se constitui em riscos significativos à saúde pública ou ao meio ambiente. De fato, esses riscos são notadamente menores do que os provocados rotineiramente.

O metanol contido nos grandes reservatórios pode sofrer vazamentos pequenos ou grandes. Pode ser derramado na água, em regiões do solo e no próprio sub-solo. Desta forma pode atingir estruturas subterrâneas, como nascentes e poços de água. Os efeitos desses vazamentos e derramamentos são de caráter tóxico, e apresentam risco de incêndio e explosões.

Do ponto de vista toxicológico a maior preocupação vem da contaminação das águas subterrâneas por vazamentos originados de tanques subterrâneos dos postos de abastecimento, o que pode resultar em ingestão de metanol via água. Estes vazamentos, embora possíveis de ocorrerem, poderão ser percebidos pela população, visto que tanto no caso de misturas binárias ou ternárias, o combustível deverá receber a adição de um forte corante e um desnaturante. Além disso, no caso da mistura ternária, que é aquela que apresenta maiores perspectivas de uso, temos que a adição de 5% a 7% de gasolina traz gosto e odor de gasolina à mistura. Deve-se lembrar que o metanol estará sempre combinado com o etanol, fator que reduz significativamente o seu potencial tóxico. .

Do ponto de vista da saúde ocupacional, o manuseio de metanol puro ou na forma de mistura com outras substâncias está relacionado com riscos à saúde.

No caso do uso como combustível, existem riscos para os trabalhadores que estão manuseando o combustível puro e/ou efetuando a sua mistura, bem como para os transportadores de combustível, os frentistas dos postos de abastecimento, os profissionais de oficinas mecânicas e os garagistas.

Convém ressaltar que estes segmentos profissionais também estão sujeitos a riscos de exposição devido ao uso de derivados de petróleo (gasolina e

óleo diesel) e etanol. Este assunto é abordado no item Emissões Evaporativas desse relatório e em maiores detalhes no Estudo de Impacto Ambiental.

Considerando-se um possível derramamento de metanol em sistemas aquáticos e terrestres, seus impactos sobre os ecossistemas são pouco conhecidos no Brasil. As informações disponíveis indicam que, em comparação com a gasolina, os álcoois apresentam uma toxicidade menor aos organismos aquáticos. De um modo geral, sabe-se que nos sistemas aquáticos, o metanol e o etanol são significativamente menos tóxicos que a gasolina ou o petróleo. Tem-se informações de que os efeitos resultantes de curta exposição ao metanol e etanol, como é comum em derramamentos, têm caráter reversível.

Uma avaliação feita pelo Comitê Sueco para o Desenvolvimento Técnico sobre o uso de álcoois, informa que a biodegradabilidade do metanol e do etanol é mais rápida do que a do petróleo ou da gasolina nos meios aquáticos. Além disso, temos que os álcoois são miscíveis na água e também voláteis o que resulta na sua rápida dispersão, diluição e neutralização. O tempo de residência dos álcoois pode ser estimado em horas, enquanto que, no caso do petróleo é estimado em anos. Em caso de sistemas submetidos a um acidente de graves efeitos ecológicos, a recolonização do sistema por organismos aquáticos importantes é mais rápida no caso dos álcoois do que no caso do acidente envolver petróleo ou gasolina.

Um fato que merece atenção é o risco de um derrame acidental afetar a potabilidade de corpos de água usados para abastecimento público. No caso de metanol e etanol puros, este risco é maior, pois devido à completa miscibilidade com a água dessas substâncias a sua detecção imediata é difícil. No caso de misturas contendo gasolina e corantes a detecção poderá ser facilitada pela presença de cor, odor e sabor. Pequenos derramamentos de álcoois requerem normalmente monitoramento e isolamento da área por 1 ou 2 dias, especialmente se houver risco à potabilidade da água. No caso de grandes derramamentos, os processos de diluição e degradação do etanol e metanol podem ser acelerados por processos de aeração da água ou pela inoculação de bactérias não-patogênicas como a "pseudomonas fluorescens" que absorve e metaboliza os álcoois.

Com o propósito de se avaliar a toxicidade de derramamento de combustíveis sobre ecossistemas terrestres, pesquisadores suecos desenvolveram um estudo considerando derramamentos de metanol, etanol, gasolina e mistura M15. Quatro semanas após o derramamento, verificou-se que havia menos de 3 ppm de todas as substâncias analisadas (metanol, etanol, benzeno, tolueno e hidrocarbonetos parafínicos). Após 4 meses, com exceção do solo que recebeu a

carga de M15, a capacidade natural do ecossistema em decompor celulose não foi afetada significativamente. Os efeitos a longo prazo, avaliados pelo consumo de oxigênio em amostras do solo 1 ano após o derramamento, revelaram que a gasolina e o M15 afetaram com mais severidade os microorganismos do solo do que os álcoois.

Os efeitos dos derramamentos sobre a vegetação da campina persistem, pelo menos por um ano. O impacto imediato do derramamento de gasolina e M15 foi uma redução superior a 95% da vegetação local, após 7 dias. Para os álcoois, o resultado foi menos intenso. Após um ano, verificou-se que a vegetação das áreas contaminadas ainda não havia se recuperado totalmente. Além disso, observaram-se mudanças e redução de espécies em todas as áreas. A recuperação da biomassa foi de 65% para a região contaminada com metanol e 60% para a região contaminada com etanol. As regiões contaminadas com gasolina e M15 tiveram a biomassa recuperada em 50% e 45% respectivamente. Devido a ação solvente dos álcoois, a penetração de gasolina no solo é maior no caso de derramamento com misturas álcool/gasolina. Entretanto, se considerarmos derramamentos de igual volume para gasolina e a mistura ternária 60E/ 33M/ 7G, o volume de gasolina infiltrado no solo será bem menor. Considerando-se a possibilidade de ocorrer contaminação das águas subterrâneas devido a derramamentos de metanol ou de suas misturas, temos que a sua miscibilidade, volatilidade e biodegradabilidade reduziriam rapidamente a concentração do metanol na água, minimizando os riscos à saúde e meio ambiente.

8.3. RISCOS DE EXPLOSÃO E INCÊNDIO

No que se refere à ocorrência de incêndios e explosões, estes eventos existirão no caso do não atendimento às normas técnicas estabelecidas para o seu uso que, entretanto, são similares à de outros combustíveis.

Em recipientes fechados, a mistura de ar e metanol ou vapor de etanol, acima da superfície do líquido, é teoricamente explosiva a temperaturas entre 10°C e 40°C. Isso não acontece com a gasolina por causa dos limites mais estreitos da inflamabilidade devido ao fato da mistura gasosa conter mais de 7,6% de gasolina.

Já no caso de haver adição de hidrocarbonetos leves (que estão presentes na gasolina) aos álcoois (etanol ou metanol), haverá um aumento na concentração de vapor saturado, diminuindo os limites de inflamabilidade. Por exemplo o M15 tem limites de inflamabilidade reduzidos para o intervalo 1,2 até 10,3%, quando comparado com o metanol que vai de 6 a 36,5% em volume. Aqueles valores são muito próximos aos limites de inflamabilidade da gasolina que vão de 1,4 a 7,6% em volume. Enquanto o volume saturado de metanol está dentro da faixa de inflamabilidade, nas temperaturas entre 20°C e 38°C, isso não ocorre para a gasolina. Entretanto, o fato do vapor saturado estar na faixa de ignição apenas significa um risco maior e não a ocorrência de acidentes, visto que o etanol, o qual, é largamente usado em nosso país, quando armazenado em tanques fechados, está também na faixa de inflamabilidade.

Estudo de risco devido a um incêndio em grandes quantidades de gasolina, M85 e M100, revela que o risco de morte na área onde os combustíveis estão queimando é equivalente para os três produtos. Todavia a área na qual mortes são possíveis de ocorrer devido ao incêndio no combustível vaporizado é muito menor para o metanol e suas misturas que para a gasolina. A grande redução em número de mortes e no vulto dos danos materiais devido ao baixo calor de radiação paga com vantagens um eventual aumento no número de transferências de combustível (pelo menos uma transferência a mais ocorre quando se faz a mistura com etanol e gasolina) e ao maior volume de metanol que eventualmente precisa ser usado.

É importante observar que apesar de não estar perfeitamente avaliado o uso da mistura ternária proposta, podemos inferir dos resultados que a medida que o volume de metanol é reduzido na mistura e o de gasolina aumentado, os limites de mortes crescem. Na mistura ternária com dominância do etanol, os

limites de morte devem ser influenciados pela presença de etanol e dos azeótropos formados. Como o etanol também tem poder calorífico inferior ao da gasolina mas superior ao do metanol, podemos esperar resultados entre o da gasolina e o do M85.

O metanol no caso de incêndio em ambiente aberto, é menos perigoso que a gasolina. Uma vantagem do metanol é a baixa volatilidade em relação a gasolina. O alto limite da flamabilidade inferior (concentração mínima de metanol no ar é 6% para a ignição e o da gasolina é de 1,4%) e a baixa densidade de vapor faz com que a probabilidade de ignição em uma área aberta, seja bem menor que para a gasolina. Uma vez ocorrida a ignição, o baixo poder calorífico de combustão faz com que o mesmo queime mais lentamente do que a gasolina, liberando calor a uma taxa 50 vezes menor que a gasolina. Uma possível desvantagem do metanol é o fato de que a sua chama não é luminosa durante o dia.

Em uma comparação relativa dos vários riscos associados com diferentes combustíveis, classificados de acordo com uma escala de 1 a 7, alguns autores acham que os riscos relativos associados com o uso do metanol são similares ao do GLP, inferiores que a gasolina, mas superiores ao óleo diesel, conforme se vê a seguir:

Riscos relativos (1 = baixo, 7 = alto)

Riscos	Gasolina	Diesel	Metanol	GLP
Vazamento	3	1	2	5
Evaporação	3	1	2	4
Derrame no meio ambiente	5	6	3	4
Derrame em meio fechado	2	1	4	3
Auto ignição	6	5	4	3
Ignição com faixa	2	1	-	3
Inflamabilidade	2	1	5	3
Explosão	5	6	1	2
Calor de radiação da chama	6	7	1	5
Efeitos a saúde	7	5	6	4

9. MEDIDAS MITIGADORAS

Os dados levantados neste estudo indicam que os riscos adicionais do uso do metanol, em relação aos combustíveis utilizados em nosso País, restringem-se principalmente, ao risco de ingestão inadvertida do produto, quando do sifonamento bucal. Estes riscos, no caso brasileiro, são reduzidos pela presença de um inibidor parcial de sua metabolização (o etanol) e de um desnaturante (a gasolina).

No entanto, os seguintes cuidados adicionais devem ser tomados no caso de liberação do uso do metanol.

1. Realização de uma campanha de esclarecimentos visando:
 - a) esclarecer a população em geral sobre o risco do sifonamento.
 - b) esclarecer os operadores de caminhão-tanque, frentistas, garagistas e mecânicos sobre os cuidados a serem tomados quando da manipulação do combustível.
 - c) esclarecer a classe médica quanto aos procedimentos terapêuticos em casos emergenciais.
 - d) esclarecer a população em geral sobre os primeiros socorros em casos de acidentes.
2. Colocação nas bombas de abastecimento da mistura ternária de inscrições preventivas, como: " **VENENO** ", acompanhada do símbolo da caveira e " **USAR SOMENTE COMO COMBUSTÍVEL** ".
- 3) Adição de um corante, de forma a permitir a identificação precisa da mistura ternária por parte do consumidor.
- 4) Recomendar aos profissionais das áreas de abastecimento (frentistas) e aos mecânicos de veículos, o uso de luvas impermeáveis (de borracha, neoprene ou material similar) quando for necessário o contacto direto com a mistura ternária.
- 5) Recomendar ao público em geral e, especialmente, aos profissionais da área de abastecimento (frentistas), o não enchimento total do

tanque de combustível, pois esta prática leva, comumente, à ocorrência de extravasamento e respingos.

6) Recomendar aos profissionais da área de abastecimento (frentistas) um posicionamento lateral em relação ao bocal de abastecimento do veículo, minimizando desta forma a inalação direta dos vapores e dos riscos de um respingamento por extravasamento do conteúdo do tanque.

7) As recomendações dos itens anteriores são válidas e também necessárias para o óleo diesel e, principalmente, para a gasolina.

10. PROGRAMA DE ACOMPANHAMENTO

A realização deste estudo levou à constatação da pobreza de dados nacionais referentes aos aspectos de saúde dos trabalhadores que manipulam ou travam contato com combustíveis. É nossa opinião que estudos de acompanhamento destes profissionais deveriam ser realizados, no sentido de se detectar não somente os riscos da mistura ternária, mas englobando também os combustíveis derivados de petróleo.

Algumas questões foram levantadas pelo presente estudo, que mereceriam uma resposta mais detalhada, passível de ser conseguida somente através de um estudo sistemático de longa duração. Neste contexto, seria necessário conhecer:

- a) Quais os níveis reais de exposição de frentistas a vapores dos diferentes combustíveis utilizados no Brasil?
- b) A inalação de vapores de combustíveis derivados do petróleo, contendo substâncias com potencial mutagênico, leva a alterações cromossômicas nos indivíduos expostos?
- c) A inalação crônica de vapores combustíveis provoca alterações inflamatórias do sistema respiratório?
- d) Existe maior predisposição a infecções broncopulmonares nestes profissionais?
- e) Existem evidências de comprometimento neurológico e ocular nos profissionais expostos a combustíveis?

Nossa sugestão é de que estudos experimentais e clínicos devam ser realizados, a médio prazo, para que se possa aquilatar o risco real à saúde da manipulação de combustíveis, para que, em caso de dano significativo, possam ser tomadas medidas corretivas.

Embora este não seja o objetivo específico deste trabalho, gostaríamos de tecer considerações sobre os requisitos mínimos que um estudo deste tipo deveria conter. A nosso ver, uma amostra significativa das populações alvo deveria ser selecionada, a partir de critérios amostrais de natureza estatística e em acordo com regulamentações de órgãos do governo e entidades sindicais.

Primeiramente, deveria ser aplicado um questionário que pudesse levantar dados referentes à saúde atual e pregressa, com ênfase particular ao sistema respiratório, similar ao encontrado no Anexo 1.

A avaliação dos eventuais prejuízos à função pulmonar e presença de hipereatividade brônquica seria feita por meio de estudos espirométricos, realizados nos próprios locais de trabalho, com conteúdo mínimo ao descrito no Anexo 2.

Eventuais alterações da função da medula óssea devidas à inalação de hidrocarbonetos, seriam avaliadas a partir de exame hematológico completo, incluindo contagem plaquetária.

Dado o potencial carcinogênico de componentes dos combustíveis derivados de petróleo, recomenda-se a realização de estudos citogenéticos na população exposta.

Dados adicionais desejáveis seriam as medidas "in loco" das concentrações de vapores nos diferentes locais de trabalho, no sentido de melhor se avaliar a dose efetiva inalada pelos trabalhadores durante o período de serviço.

Ressaltamos que este tipo de estudo visa fazer diagnóstico inicial do problema, permitindo eventuais desdobramentos.

ANEXO 1**QUESTIONÁRIO**

Nome: R.G.: Data:

Empresa: Endereço: Data de Nascimento:

Questionário administrado por:

1) ANTECEDENTES OCUPACIONAIS

Relacionar os empregos anteriores, indicando o presente até chegar ao primeiro emprego.

INDÚSTRIA OU FIRMA INÍCIO TÉRMINO TIPO DE TRABALHO

A) Você já trabalhou em ambientes empoeirados? SIM NÃO

Em caso afirmativo, especifique o tipo de trabalho e o número de anos de atividade.

B) Você já trabalhou em contato com substâncias químicas? SIM NÃO

Em caso afirmativo, especifique o tipo de trabalho e o número de anos de atividade.

2) ANTECEDENTES PESSOAIS

Naturalidade:

Tempo de residência no atual domicílio:

Renda atual:

A) Doenças Pgressas

a. Gerais:

Você teve ou tem alguma das doenças abaixo:

	SIM	NÃO
Diabetes		
Anemia		
Parasitoses Intestinais		
Hepatite		
Nefrite		
Epilepsia		
Gastrite		
Úlcera Gástrica		
Dermatite		
Conjuntivite		
Hipertensão Arterial		
Problemas Cardiovasculares em Geral		

b. Respiratórios

	SIM	NÃO
Asma		
Enfisema		
Bronquite Crônica		
Tuberculose		
Pleurisias		

C. Sintomas

Tosse

- 1) Você geralmente tosse como primeiro ato pela manhã? SIM NÃO
- 2) Você geralmente tosse em outros períodos do dia ou da noite? SIM NÃO

Em caso de resposta negativa aos itens 1 ou 2, ir diretamente ao item "d".

- 3) Você tosse um número de dias equivalente a 3 meses? SIM NÃO
- 4) Desde quando você apresenta esta tosse ?

- () Menos de 1 ano
- () 2 a 5 anos
- () Mais de 5 anos

- 5) Você tosse mais em um dia particular da semana? SIM NÃO

No caso afirmativo, qual é este dia?

- 6) Você tosse predominantemente em alguma estação do ano? SIM NÃO
No caso afirmativo, qual é esta estação?

d. Secreções

- 1) Você geralmente expectora muco, catarro ou pus pela manhã? SIM NÃO
- 2) Você geralmente expectora muco, catarro ou pus em outros períodos do dia ou da noite? SIM NÃO

Em caso de resposta negativa aos itens 1 ou 2 ir diretamente ao item "e".

- 3) Você expectora muco, catarro ou pus por um número de dias equivalente a 3 meses em 1 ano? SIM NÃO

- 4) Há quanto tempo você apresenta expectoração?

- Menos de 2 anos
 Entre 2 a 5 anos
 Mais de 5 anos

e. Sibilos e Chiado

- 1) A sua respiração é acompanhada de chiado no peito? SIM NÃO
- 2) Você já teve ataques de falta de ar com chiado no peito? SIM NÃO
- 3) Você já teve sensação de compressão no peito? SIM NÃO

Em caso de resposta negativa aos itens 1, 2 ou 3, ir diretamente ao item "f".

- 4) Com que idade você teve o primeiro chiado?

5) Quão frequentes são os episódios de chiado?

- Todos os dias
- Todas as noites
- Poucas vezes por semana
- Poucas vezes por mês
- Poucas vezes por ano

6) Estes episódios de chiado são particularmente mais graves em algum dia da semana? SIM NÃO

Qual dia?

f. Falta de ar

1) Você sente falta de ar ao andar no plano? SIM NÃO

2) Você sente falta de ar ao subir escadas? SIM NÃO

3) Quantos lances de escadas você consegue subir sem ter que descansar?

- 1 a 2
- 2 a 3
- Mais de 3

g. Hemoptise

1) Você alguma vez teve expectoração sanguinolenta? SIM NÃO

2) Em caso afirmativo, quando foi a última vez que este fato ocorreu?

h. Vias aéreas superiores

1) Você tem resfriados frequentes? SIM NÃO

2) Em caso afirmativo, qual a frequência deste fenômeno?

1 por semana

1 por mês

1 a cada 3 meses

3) Você costuma "puxar" secreção do nariz ou garganta? SIM NÃO

4) Em caso afirmativo, quantos dias do ano você estima que este fato ocorra?

5) Você tem pigarros constantes? SIM NÃO

Quantos dias do ano?

i. Tabagismo

1) Tabagismo atual (cigarro, charuto, cachimbo) SIM NÃO

Em caso negativo ir diretamente ao item "7".

2) Com que idade você começou a fumar?

3) Há quantos anos você fuma regularmente?

4) Quantos cigarros você fuma ao dia?

5) Quanto tabaco de cachimbo você fuma por semana?

6) Quantos charutos você fuma por dia?

7) Você já fumou regularmente?

8) Qual a idade com que você começou a fumar regularmente?

9) Por quantos anos você fumou regularmente?

10) Há quanto tempo você deixou de fumar?

11) Quantos cigarros você costumava fumar por dia?

12) Quanto tabaco de cachimbo você consumia por semana?

13) Quantos charutos você costumava fumar por dia?

3) OBSERVAÇÕES ADICIONAIS:

ANEXO 2

PROVA DE FUNÇÃO PULMONAR

Nome: _____ Idade: _____ Altura: _____ Peso: _____

: PARÂMETRO:	: PRÉ BRONCODILATADOR		: PÓS BRONCODILATADOR:		: VARIAÇÃO
	: MEDIDO	: PREVISTO	: MEDIDO	: PREVISTO	
: CVF	:	:	:	:	:
: VF1	:	:	:	:	:
: VF1/CVF	:	:	:	:	:
: V25-75	:	:	:	:	:

CVF Capacidade Vital Forçada

VF1 Volume Expiratório Forçado no primeiro segundo

VF1/CVF Índice de Tiffeneau

V25 - 75 Fluxo Expiratório Médio entre 25 - 75% da CVF

11 - CONCLUSÕES

Considerando-se as informa es disponíveis sobre a utiliza o de metanol como combustível veicular, bem como, analisando-se o contexto de sua possível utiliza o no Brasil, ou seja, em mistura de etanol com teores máximos de 33% de metanol e 7% de gasolina, pode-se estabelecer as seguintes conclusões:

1) Sob o ponto de vista da polui o do ar, a utiliza o da mistura ternária 60% etanol/33% metanol/7% gasolina apresenta as seguintes características, em compara o   utiliza o do etanol hidratado:

a) emissão equivalente de poluentes pelo tubo de escapamento do veículo.

b) aumento na emissão de vapores de combustível durante as fases de manipula o, transporte, abastecimento e uso da mistura ternária.

Considerando-se as características qualitativas e quantitativas dos poluentes emitidos, acredita-se não haver impacto negativo significativo sobre a qualidade do ar.   até possível que, dependendo das características de uma dada região, do perfil da frota local circulante, das condi es de tráfego, etc, ocorra um impacto positivo, ou seja, melhoria da qualidade do ar.

2) considerando-se a possibilidade de ocorrência de polui o das águas e do solo por derramamentos acidentais durante o transporte, transferência e estocagem do metanol puro ou em forma de mistura, pode-se afirmar que os eventuais impactos negativos serão de menor magnitude do que os provocados por combustíveis derivados de petróleo.

3) considerando-se a possibilidade de ocorrência de incêndio ou explosões acidentais durante o transporte, transferência e estocagem do metanol puro ou em forma de mistura, pode-se afirmar que os riscos envolvidos são equivalentes aos verificados para combustíveis derivados de petróleo.

4) devido às características físico-químicas da mistura ternária, não haverá, de modo geral, necessidade de regulagem e/ou transforma o dos motores que equipam a frota a álcool ora em uso, constituindo-se este fato num aspecto positivo e importante do uso deste combustível.

5) do ponto de vista de saúde pública, a ado o do metanol   positiva, pois evita ou minimiza o desabastecimento do álcool, fato que desestimula a reconversão de motores a álcool para gasolina, a substitui o do álcool anidro ora adicionado   gasolina por combustível do tipo "Premium" e a eventual necessidade de adi o de chumbo tetraetila   gasolina. Estes fatores constituem-se em s rio

prejuízo à precária qualidade do ar de nossos grandes centros urbanos, com efeitos adversos sobre a saúde da população, uma vez que os gases e vapores da emissão dos motores a gasolina são mais poluidores do que aqueles emitidos pelos motores movidos com a mistura ternária ou etanol. Além destes aspectos, deve-se considerar que a mistura ternária não irá alterar o perfil atual de emissões da frota veicular, como referido no item 1 destas conclusões, o que, em princípio, pode ser encarado como aspecto positivo.

6) do ponto de vista de saúde ocupacional, a inalação de vapores e a manipulação do combustível não se constitui em risco significativo para a saúde dos profissionais que estarão em contacto direto com a mistura ternária, desde que obedecidas as recomendações constantes do item 9 (Medidas Mitigadoras). O novo combustível apresenta na área de carcinogenicidade, vantagens sobre a gasolina e o óleo diesel.

7) o risco adicional mais significativo do novo combustível reside na possibilidade de acidentes provocados pela sua ingestão inadvertida. No caso da liberação do seu uso, deverão ser obedecidas as recomendações relacionadas no item 9 (Medidas Mitigadoras), com ênfase especial à campanha de esclarecimento público.

12 - RECOMENDAÇÕES

1) Autorizar o uso da mistura ternária etanol/metanol/ gasolina, com teores máximos de 33% de metanol e 7% da gasolina, por período não superior a seis meses. Qualquer extensão do período do uso deverá ser objeto de avaliação pelos órgãos ambientais dos Estados em que a mistura estiver sendo utilizada.

2) A mistura ternária deverá ser necessariamente composta com gasolina tipo "A", com um mínimo de 80 octanas e isenta de chumbo. A utilização de gasolina de baixa octanagem poderá alterar as conclusões deste estudo.

Para que a mistura ternária etanol/metanol/gasolina, possa assegurar a manutenção dos níveis de emissão dos veículos a álcool é imprescindível que os teores relativos gasolina/metanol sejam mantidos.

Cabe, portanto, aos órgãos e entidades com interesse direto na questão, definirem, juntamente com o Conselho Nacional do Petróleo a especificação e as tolerâncias da mistura ternária, antes do início de sua comercialização. Em caso de indisponibilidade de qualquer um dos componentes, deverá ser suspensa a comercialização da mistura combustível na região afetada, para evitar desvios de especificação.

3) Iniciar, pelo menos dez dias antes da comercialização da mistura ternária, as campanhas de esclarecimento público.

4) Realizar estudos e acompanhamento médico de uma amostra representativa dos profissionais diretamente envolvidos com manipulação e contacto direto com combustíveis, de forma a evitar riscos inerentes à exposição crônica à mistura ternária, gasolina e óleo diesel. Esta investigação poderá ou não seguir as sugestões presentes neste estudo, mas deverá, obrigatoriamente, abordar aspectos respiratórios, hematológicos e citogenéticos.

5) Realizar o monitoramento dos níveis de ozônio e aldeídos nas regiões metropolitanas em que a mistura ternária for comercializada.

13. EQUIPE TÉCNICA

1) JOSÉ ROBERTO MOREIRA

- Qualificação Profissional: Físico, Doutor em Ciências Físicas.
- Área de Atuação Profissional - Física, Energia e Planejamento Energético.
- Entidade Representada: Instituto de Eletrotécnica e Energia e Instituto de Física da USP.

2) PAULO HILÁRIO NASCIMENTO SALDIVA

- Qualificação Profissional: Médico Patologista
Doutor em Fisiopatologia Respiratória.
Docente Livre em Fisiopatologia Respiratória.
- N.de Registro: CRM 31825 - SP
- Área de Atuação Profissional: Doenças Pulmonares Induzidas por Poluentes.
- Entidade Representada: Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental - Faculdade de Medicina da USP.

3) ALFRED SZWARC

- Qualificação Profissional: Engenheiro Mecânico e Mestre em Ciências de Controle da Poluição Ambiental.
- N.de Registro: CREA 96.777/D - SP
- Área de Atuação Profissional: Controle de Poluição Ambiental
- Entidade Representada: Comissão de Emissões Veiculares da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva.

Os autores agradecem a extremada colaboração dos funcionários do Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da FMUSP, da Disciplina de Informática Médica da FMUSP, do Departamento de Patologia da FMUSP, da Fundação "Faculdade de Medicina", e do Laboratório de Conservação de Energia do IEE/USP.

Data aquis.: 12/3/90

12/3/90

Sonia
2101100R323

BIBLIOTECA	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM
04-04-90	
07-05-90	
21-05-90	
19-11-90	
11-04-91	
30/5/91	
27/9/91	
13.12.91	

COMPANHIA DE TECNOLOGIA

Se este livro não for devolvido dentro do prazo regulamentar, o leitor ficará sujeito às penalidades do regulamento da biblioteca.

O prazo poderá ser prorrogado se não houver pedido para este livro.