

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº77

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MEDIÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO DA
VOLATILIDADE DE FLEX FUELS**

Lysandrea Penha Costa

Recife/PE

Agosto/2005

MEDIÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO DA VOLATILIDADE DE FLEX FUELS

LYSANDREYA PENHA COSTA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Tecnologia do Petróleo e Gás Natural

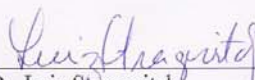
Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

RECIFE – PE

AGOSTO, 2005

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da UFPE, com o tema: Medição Experimental e Predição da Volatilidade de Flex Fuels apresentada pela aluna Lysandreyra Penha Costa e aprovada pela banca examinadora no dia 04 de agosto de 2005.

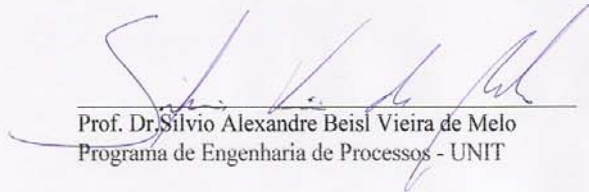
Banca examinadora:



Prof. Dr. Luiz Stragevitch
Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFPE)
Orientador



Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento
Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFPE)



Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo
Programa de Engenharia de Processos - UNIT

À minha mãe e família.

“Quando nada parecer dar certo, verei o cortador de pedras martelando sua rocha por cem vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centéssima primeira martelada verei a pedra abrindo-se em duas partes, e eu saberei que não foi aquela que conseguiu isto, mas todas as que vieram antes”.

Jacob Rus (1849-1914).

AGRADECIMENTOS

A Deus meu companheiro de todas as horas.

Minha mãe Maria de Lourdes, e a minha segunda mãe minha tia Carmelita, a quem jamais poderei deixar de agradecer. Foram, e sempre serão, as pessoas essenciais na minha vida e que eternamente serão para mim um exemplo de luta, garra e determinação. Também não posso esquecer nessa minha caminhada meu tio Antônio Carlos, pois na ausência de um pai, ele sempre esteve comigo.

Não poderia esquecer da minha família: Maria Amélia, Felix, Amadeus, Valdemir, primos, primas que torceram por mim e estiveram na expectativa da conclusão deste trabalho e em especial a meu avô José Vitor (in memoriam) e minha avó Jardelina a quem amo tanto.

A Carlos André, pelo amor, companheirismo e compreensão nos momentos de cansaço, mesmo à distância.

Ao professor Luiz Stragevitch, pela orientação, amizade, paciência e pelo incentivo ao término dessa dissertação.

A todos os colegas do laboratório de combustíveis: Cláudio, Fernandinho, Carla, Suzana, Romário, Isaías, Márcia, Ronaldo, Andréia, Francisco Jr, Jâmisson, Ana Carolina, Daniel Valpassos, Flávio, Maria Elaine, Tatyanna, Richardlane Michelle, Omar, Luciete, Rogério, Suzana Lima e Ângela, pela ajuda laboratorial e amizade.

A Sara por ter encontrado não só uma amiga, mas uma pessoa incrível que nos momentos alegres e difíceis, encontrados nesta cidade, sempre me apoiou, por isso muitíssima obrigada.

Às minhas amigas (o): Cleide, Janaína, Djalena, Suênia e Ernesto.

Jose Ângelo e Antônio Pereira (in memoriam), Juliana e Vilma pela disposição e compreensão.

Flavio Garrett secretário do curso de pós-graduação de engenharia química pela disposição e boa vontade de ajudar, obrigada.

Aos colegas de mestrado pela amizade e companheirismos.

À ANP e ao Programa de Recursos Humanos (PRH-28) pela bolsa concedida.

À Br Distribuidora e à Tequimar pela concessão de amostras de gasolina A.

SUMÁRIO

Sumário	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas.....	xv
Resumo.....	xvii
Abstract	xviii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Flex Fuel	4
2.2. Gasolina	7
2.2.1. Tipos de Gasolina.....	10
2.2.2. Caracterização da Gasolina.....	11
2.2.2.1. Pressão de Vapor Reid (PVR).....	12
2.2.2.2. Destilação	12
2.2.2.3. Massa Específica a 20°C.....	13
2.2.2.4. Aspecto – Método Visual.....	14
2.2.2.5. Teor de Álcool Anidro	14
2.2.2.6. Número de Octano Motor	14
2.2.2.7. Índice Antidetonante	15
2.2.2.8. Goma Atual Lavada	15
2.2.2.9. Período de Indução a 100°C.....	16
2.2.2.10. Corrosão ao Cobre.....	16
2.2.2.11. Teor De Enxofre.....	16
2.3. Álcool.....	17
2.3.1. Álcool Anidro	17
2.3.2. Álcool Hidratado	18
3. Materias e Métodos	19
3.1. Reagentes	19
3.2. Coleta da Gasolina A	19
3.3. Preparação das Misturas.....	19
3.4. Caracterização das Propriedades Físico-Químicas	20
3.4.1. Pressão de Vapor.....	20

3.4.2. Densidade	22
3.4.3. Análises de Destilação	23
3.4.4. Análises de Cromatografia da Gasolina Tipo A	23
3.4.5. Predição da Pressão de Vapor das Misturas de Água/Etanol/Gasolina	25
3.4.5.1. Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	25
3.4.5.2. Sistemas Ternários	29
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Análises de Cromatografia da Gasolina A	31
4.2. Análises de Densidade	33
4.3. Análise de Pressão de Vapor	34
4.4. Análises de Destilação	39
4.5. Sistemas Ternários	49
4.6. Predição da Pressão de Vapor das Misturas de Gasolina	50
5. Conclusões e Sugestões	57
6. Referências Bibliográficas	59
Apêndices	62
Apêndice A – Dados Experimentais	63
Apêndice B – Dados Calculados	79
Apêndice C – Trabalhos Submetidos	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Equipamento analisador de pressão de vapor (MINIVAP VPSH).	21
Figura 3-2: Equipamento analisador de densidade (DMA4500 Density Meter Anton Paar GmbH).	22
Figura 3-3: Equipamento analisador de destilação (Automatic Atmospheric Distillation HDA 628).	23
Figura 3-4: Cromatógrafo a gás (GC-17A).	24
Figura 3-5: Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água/etanol/tolueno e água/etanol/2,2,4-trimentilpentano a 25°C. Dados de PESCHKE & SANDLER (1995).	29
Figura 4-1: Cromatograma da gasolina A da BR Distribuidora.	32
Figura 4-2: Cromatograma da gasolina A da Tequimar.	32
Figura 4-3: Efeito do teor de etanol na densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro e gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (BR Distribuidora).	33
Figura 4-4: Efeito teor de etanol na densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro e de gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (Tequimar).	33
Figura 4-5: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro a 37,8°C.	35
Figura 4-6: Efeito do etanol hidratado sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C (BR Distribuidora).	35
Figura 4-7: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado a 37,8°C (Tequimar).	36
Figura 4-8: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C (BR Distribuidora).	37
Figura 4-9: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C (Tequimar).	37
Figura 4-10: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado a 37,8°C (BR Distribuidora e Tequimar).	38
Figura 4-11: Efeito do etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro. (Distribuidora BR).	40

Figura 4-12: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C(20% etanol anidro) e etanol hidratado (Distribuidora BR).	41
Figura 4-13: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado (BR Distribuidora).	43
Figura 4-14: Efeito do etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro (Tequimar).	44
Figura 4-15: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado (Tequimar).	46
Figura 4-16: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado (Tequimar).	47
Figura 4-17: Localização das misturas de gasolina C (20% e 25% etanol anidro) (BR Distribuidora) e etanol hidratado a 37,8°C em relação ao sistema água/etanol/tolueno e água/etanol/2,2,4-trimetilpentano a 25°C. Dados de PESCHKE & SANDLER (1995).	49
Figura 4-18: Pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro a 37,8°C (BR Distribuidora).	51
Figura 4-19: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Distribuidora BR).	52
Figura 4-20: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Distribuidora BR).	52
Figura 4-21: Pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro a 37,8°C (Tequimar).	53
Figura 4-22: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Tequimar).	53
Figura 4-23: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Tequimar).	54
Figura 4-24: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das mistura de gasolina A (BR Distribuidora e Tequimar).	54
Figura 4-25: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das mistura de gasolina C (20 e 25% etanol andiro) (BR Distribuidora).	55
Figura 4-26: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das mistura de gasolina C (20 e 25% etanol andiro) (Tequimar).	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Composição total do padrão P-I-A-N-O MIX utilizado nas análises de cromatografia.	24
Tabela 4-1: Resultados da análise de cromatografia da gasolina A.	31
Tabela 4-2: Parâmetros de interação molecular (A) e parâmetros de não-aleatoriedade (α) do modelo NRTL para a mistura água (1)/etanol (2)/gasolina (3) (BR Distribuidora e Tequimar).	51
ASTM D 86. “Standard Test Method for Distillation of petroleum products at atmospheric pressure”, Annual Book of ASTM Standards. vol.05.01, p. 31-38, 2001.	59
A seguir são apresentados os dados experimentais da pressão de vapor (DVPE) e pressão absoluta das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora e tequimar.	63
Tabela A-1: Pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Distribuidora BR a 37,8°C.	63
Tabela A-2: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado (kPa) Distribuidora BR a 37,8°C.	64
Tabela A-3: Pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.	65
Tabela A-4: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.	66
A seguir são apresentados os dados experimentais das curvas de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Br Distribuidora e Tequimar.	67
Tabela A-5: Curvas de destilação de gasolina A e etanol anidro Distribuidora BR – Temperaturas de evaporação (°C).	67
Tabela A-6: Curvas de destilação de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR – Temperaturas de evaporação (°C).	68
Tabela A-7: Curvas de destilação de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR – Temperaturas de evaporação (°C).	69

Tabela A-8: Curvas de destilação de gasolina A e etanol anidro Tequimar – Temperaturas de evaporação (°C).	70
Tabela A-9: Curvas de destilação de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar – Temperaturas de evaporação (°C).	71
Tabela A-10: Curvas de destilação de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar – Temperaturas de evaporação (°C).	72
A seguir são apresentados os dados experimentais das densidades das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Br Distribuidora e tequimar.	73
Tabela A-11: Densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR.	73
Tabela A-12: Densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado Tequimar.	74
Tabela A-13: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR.	75
Tabela A-14: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR.	76
Tabela A-15: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar.	77
Tabela A-16: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar.	78
Tabela B-1: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora a 37,8°C.	79
Tabela B-2: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.	80
Tabela B-3: Desvio entre os dados calculados da pressão de vapor experimentais e calculados das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora a 37,8°C.	81

Tabela B-4: Ponto de azeotropia calculado na mistura de gasolina a e etanol anidro Br Distribuidora.	81
Tabela B-5: Desvio entre os dados calculados da pressão de vapor experimentais e calculados das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.	82
Tabela B-6: Ponto de azeotropia calculado na mistura de gasolina a e etanol anidro Br Distribuidora.	82

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Letras Latinas

A	Parâmetro da equação de Antoine
	Parâmetro de interação intermolecular do modelo de coeficientes de atividade
B	Parâmetro da equação de Antoine
C	Parâmetro da equação de Antoine
d	Número de conjunto de dados
$DVPE$	Pressão de Vapor
f	Fugacidade
F	Número de graus de liberdade
FO	Função objetivo
g	Parâmetro de interação NRTL
G	Energia livre de Gibbs
N	Número de componentes da mistura
P	Pressão
P_{abs}	Pressão absoluta
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
V	Volume
x	Fração molar da fase líquida
y	Fração molar da fase vapor

Letras gregas

γ	Coefficiente de atividade da fase líquida
ϕ	Coefficiente de fugacidade da fase vapor
σ	Desvio padrão
τ	Parâmetro NRTL
α	Parâmetro de não-aleatoriedade do modelo NRTL

Sobrescritos

$\circ$	Propriedade no estado padrão
$\wedge$	Propriedade da mistura
E	Grandeza excedente
L	Fase líquida
V	Fase vapor
R	Termo residual
sat	Propriedade na saturação

Subscritos

i	Componente i na mistura
j	Componente j na mistura
—	Propriedade molar
k	Conjuntos de dados

Siglas e Abreviaturas

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
MB-	Métodos Brasileiros da Associação Brasileira de Normas
ABNT	Técnicas
NBR	Normas Brasileiras
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
IAD	Índice Antidetonante
MON	Motor Octane Number
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
PFE	Ponto Final de Ebulição
PIANO	Parafinas/Iso-parafinas/Aromáticos/ Naftênicos/Olefinas
PIE	Ponto Inicial de Ebulição
PVR	Pressão de Vapor
RON	Research Octane Number
RVP	Pressão de Vapor Reid

RESUMO

Compostos oxigenados são usados como aditivos para elevar a octanagem da gasolina automotiva. Esses compostos substituem outros que são ambientalmente mais nocivos, como é o caso do chumbo tetraetila. No Brasil, o oxigenado empregado é o etanol anidro, usado em teores que variam de 20% e 25%. Nos últimos anos foi iniciada a comercialização de veículos equipados com motores projetados para funcionar com misturas de gasolina C e álcool hidratado em qualquer proporção, o flex fuel. Com o objetivo de contribuir para melhor compreender as propriedades do flex fuel, neste trabalho foram medidos dados de pressão de vapor reid na temperatura de 37,8°C, curvas de destilação e massa específica das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado em vários teores (0 a 100%). O método utilizado para a medição da pressão de vapor da gasolina baseia-se nos métodos ASTM D 5191 e ASTM D 6378. Os resultados mostram que a presença do etanol e da água presente no álcool hidratado afetam fortemente a volatilidade do flex fuel em relação à gasolina A. Com uma abordagem do equilíbrio líquido-vapor, considerando o flex fuel como uma mistura pseudoternária gasolina A/etanol/água, os dados foram correlacionados pelo modelo NRTL. O desvio médio obtido foi inferior 0,30 ao desvio padrão de 1,5 kPa esperado nas medidas.

Palavras-Chave: pressão de vapor, flex fuel, gasolina, álcool

ABSTRACT

Oxygenated additives are added to gasoline to increase its antiknock properties. These compounds are substitutes for additives that are environmentally more aggressive, like tetraethyl lead. The oxygenated used in the Brazilian gasoline is the anhydrous ethanol 20% the 25%, which can affect the fuel properties strongly. In the last decade, the number of vehicles equipped with motors designed to operate with a fuel composed of gasoline and hydrated ethanol at any ratio, known as flex fuel, has increased. In this work, vapor pressure data of commercial gasolines mixed with anhydrous and hydrated ethanol were measured to evaluate its volatility, an important property for a good motor performance. The ASTM methods D 5191 and D 6378 were used to measure vapor pressure. Results showed that the presence of ethanol and water strongly affect volatility of the mixture compared to the original gasoline. With a vapor-liquid equilibrium approach, considering the flex fuel a pseudo ternary mixture (gasoline/ethanol/water), the vapor pressure data were correlated by the NRTL activity coefficients model. The overall mean deviation obtained, 0.30 kPa, was smaller than the standard deviation of 1.5 kPa expected for the measurements.

Keywords: vapor pressure, flex fuel, gasoline, alcohol.

1. INTRODUÇÃO

A questão da qualidade dos combustíveis atinge direta, ou indiretamente, toda a população e, a cada ano, a demanda por combustíveis cresce, sendo cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas tecnologias visando sua melhoria, especialmente, para atender as aplicações específicas, novas tecnologias de motores, e exigências ambientais. As especificações da gasolina automotiva própria para o consumo devem satisfazer critérios de várias propriedades, conforme estabelecido pelos regulamentos técnicos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (Portaria 309, 2001).

Misturas de etanol são crescentemente usadas como combustível em veículos no mundo. No Brasil misturas de etanol-gasolina foram usadas desde a criação do Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL) em 1975. O Brasil é o maior produtor e consumidor de álcool do mundo (OLIVEIRA et al., 2004). Em função da questão ambiental, o mercado tem crescido muito em países desenvolvidos. Além de algumas aplicações para as indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos, o grande mercado é o de combustíveis (CARVALHO, 1997). Há dois produtos básicos: o álcool etílico anidro combustível (AEAC) e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Nos últimos tempos, o álcool voltou às bombas na esteira de uma das mais surpreendentes reviravoltas da indústria automobilística brasileira: o sucesso de vendas dos carros bicombustíveis, também chamados flex fuel. O sucesso dos flex fuel fez com que as vendas de álcool combustível dessem um fantástico salto de 34% entre 2003 e 2004 (REVISTA VEJA, 2005).

O álcool anidro é usado como aditivo para elevar a octanagem da gasolina automotiva comercializada no Brasil. O álcool anidro substitui outros aditivos que são

ambientalmente mais nocivos, como é o caso do chumbo tetraetila. Graças a isso, o chumbo tetraetila não é mais usado no Brasil há vários anos. Indiretamente, o álcool também promove a redução na emissão de monóxido de carbono e NO_x, fator importante para a melhoria da qualidade do ar dos grandes centros urbanos. A participação do álcool etílico anidro combustível (AEAC) na formulação tem variado ao longo dos últimos anos, na faixa de 20% a 25% em volume (DAUZACKER et al., 2003). Existem várias vantagens de se usar o etanol no Brasil, algumas são: o país é um grande produtor de etanol, não sendo necessário importar; é produzido de uma fonte renovável; contribui menos para o efeito estufa; é responsável pela geração de muitos empregos em vários Estados.

Apesar das muitas vantagens de aditivação da gasolina comercializada com etanol, o consumidor muitas vezes sofre com efeitos adversos. Se usado em proporções incorretas ou com o objetivo de adulteração da gasolina, o etanol pode afetar outras propriedades do combustível de forma negativa, interferindo no bom funcionamento do motor. Como resultado, o veículo poderá apresentar um maior consumo de combustível, necessitar de manutenção mais freqüente e, portanto, maiores custos para o consumidor. Uma possível mitigação desse problema seria os motores projetados para funcionar com misturas de gasolina e álcool em qualquer proporção, os motores flex fuel. A indústria automobilística desenvolve motores flexíveis, multi-combustível, onde a regulagem do motor é automática através de sensores nas câmaras de combustão (CESAR, 1997).

O objetivo deste trabalho é contribuir para melhor compreender as propriedades do flex fuel. Neste trabalho foi considerada a volatilidade de misturas de gasolina tipo A e do etanol anidro, em toda a faixa de concentração, e também a volatilidade de misturas de gasolina A aditivada com 20% e 25% de etanol anidro, e misturada com etanol hidratado em toda faixa de concentração. Para este estudo foram coletadas amostras de gasolina A

proveniente das seguintes empresas: BR Distribuidora e Tequimar. A pressão de vapor foi medida neste trabalho com base na norma mais recente, a ASTM D 6378, com uma extensão para o método ASTM D 5191. Foram medidos dados de pressão de vapor na temperatura de 37,8°C, destilação e massa específica das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado em vários teores (0 a 100%). Foi determinado um número mínimo de dados de caracterização da gasolina tipo A, bem como a análise de composição parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas (PIANO) por cromatografia gasosa. Com base na termodinâmica aplicada, foi proposta uma metodologia para predição de pressão de vapor das misturas da gasolina A aditivada com 20% e 25% de etanol anidro com etanol hidratado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FLEX FUEL

A tecnologia conhecida como flex fuel (combustível flexível) nasceu de pesquisas realizadas nos Estados Unidos, Europa e Japão no final da década de 80. Buscava-se uma solução para o problema de falta de infra-estrutura de distribuição e abastecimento para o uso de metanol e etanol, que inviabilizava os uso e expansão desses combustíveis. Nos Estados Unidos, uma lei de 1988, denominada de “Ato dos Combustíveis Automotivos Alternativos”, estimulou o desenvolvimento dessa tecnologia, que possibilitou o uso de misturas de álcool-gasolina, até o limite de 85% de álcool. Tal limite foi estabelecido com o propósito de facilitar a partida do motor em condições extremas de frio, comuns em diversas regiões daquele país (AUTOMÓVEIS, 2005).

A tecnologia baseia-se no reconhecimento, por meio de sensores, do teor de álcool na mistura com a gasolina e no ajuste automático da operação do motor para as condições mais favoráveis ao uso da mistura em questão. Pode-se dizer que essa tecnologia transformou o motor convencional à gasolina em um motor inteligente. Em 1992, a General Motors introduziu a tecnologia flex fuel no mercado norte-americano. Em seguida, outros fabricantes passaram também a disponibilizar produtos com características semelhantes, que foram destinados principalmente para frotas cativas. Estima-se que existam atualmente mais de 4 milhão desses veículos nos Estados Unidos. Recentes estudos indicam que a tecnologia é considerada confiável pelos usuários e que os custos com manutenção são equivalentes aos dos veículos a gasolina (AUTOMÓVEIS, 2005).

No Brasil, os estudos para a aplicação dessa tecnologia se iniciaram na Bosch, em 1994, que vislumbrou a possibilidade de veículos flex fuel substituírem os veículos

exclusivamente a álcool, que na ocasião apresentavam declínio nas vendas. Os defensores da nova tecnologia argumentavam que, apesar do Brasil dispor de uma ampla infraestrutura de abastecimento de álcool, a sensação de segurança associada à possibilidade de escolha pelo consumidor do uso de gasolina, de álcool ou de qualquer mistura destes combustíveis, representaria um fator de atratividade e diferenciação no mercado consumidor. Representaria, também, economia para as montadoras, que não precisariam mais desenvolver projetos em duplicata para veículos a álcool e a gasolina (AUTOMÓVEIS, 2005).

Foi em meio à crise no abastecimento de álcool, no fim da década de 80, que um pequeno grupo de engenheiros da subsidiária brasileira da Robert Bosch teve a idéia que posteriormente patenteou como flex fuel. Inspirada no flex fuel já existente nos Estados Unidos que adaptou carros a gasolina para receber álcool a equipe da Bosch fez o contrário e adaptou o carro brasileiro a álcool para também receber gasolina. Dessa forma, o conceito flex fuel nacional se mostrou melhor em termos de desempenho e economia de combustível, além de possibilitar o uso de até 100% de álcool. Além dos sistemas de gerenciamento do motor, foram feitas mudanças de geometria e tratamento das peças para evitar a corrosão, que atrapalhou o proálcool na década de 80. Os primeiros passos no desenvolvimento de um veículo bicomcombustível na Bosch começou, quando a empresa comprou um veículo 2.0 a álcool e passou a estudar uma maneira de tornar o funcionamento do seu motor eficiente com gasolina e/ou álcool. O protótipo contava apenas com motor a gasolina, sendo feita a troca dos pistões para aumentar a taxa de compressão, que tem de ser mais elevada para o uso do álcool. Logo, vieram as modificações para fazer o carro aceitar os dois combustíveis. Além do estudo de materiais resistentes, foi necessário adequar o avanço de ignição, o sistema de partida e as velas de

ignição ao uso dos dois combustíveis. Para o motor funcionar adequadamente, o sensor de oxigênio passaria a analisar a proporção da mistura álcool/gasolina que estivesse sendo queimada e remeteria essa informação para a central de injeção eletrônica. A partir daí, o sistema encontraria o ajuste ideal para preservar as condições de dirigibilidade. Sendo o lançamento do primeiro protótipo, em 1991 e o sistema ficando pronto em 1994. No nível em que se encontrava, o flex fuel da Bosch, desenvolvido por engenheiros brasileiros, estava pronto para equipar carros produzidos em série (AUTOMÓVEIS, 2005).

Com a apresentação pela Ford de um protótipo flex fuel, no começo de 2002, associado a um crescente interesse por novos incentivos para a ampliação do uso do álcool, surgiu um interesse renovado pela nova tecnologia, que estimulou diversos setores do Governo Federal a avaliarem os seus méritos. Finalmente, em agosto de 2002, a reclassificação de imposto sobre o produto industrializado (IPI) para veículos trouxe consigo a definição de que veículos flex fuel teriam o mesmo tratamento fiscal que os veículos a álcool. Essa notícia e o aumento do interesse pelo uso do álcool em outros países como a Índia, China, Tailândia e Austrália, estão motivando as montadoras a examinar, com renovado interesse, as possibilidades de tornar o Brasil um centro de produção de veículos flex fuel, tanto para o mercado interno como para exportação. Atualmente, seis fabricantes oferecem carros bicomcombustíveis. Na Volkswagen, a primeira a lançá-los, em 2003, os flex fuel já respondem por 66% das vendas e, até o fim de 2006, todos os automóveis produzidos pela empresa serão bicomcombustíveis. No cômputo geral, os flex fuel hoje respondem por 33% dos carros zero-quilômetro que saem das concessionárias (REVISTA VEJA, 2005).

O motor bicomcombustível funciona de maneira similar a um motor a gasolina convencional que serviu de base para o desenvolvimento do sistema flex fuel. O que muda

é a central eletrônica que gerencia o funcionamento. A central identifica a proporção da mistura álcool-gasolina e ajusta o funcionamento do motor, alterando o ponto de ignição, o tempo de injeção de combustível e a abertura e o fechamento das válvulas. Para compensar o menor poder de detonação do álcool, a unidade de comando eletrônico adianta o ponto de ignição. Um sensor detecta o combustível utilizado e a proporção da mistura álcool-gasolina no tanque, a partir de variáveis como temperatura e velocidade de rotação. A central memoriza a última proporção utilizada e se encarrega de acionar a partida a frio, caso o tanque contenha mais de 80% de álcool e a temperatura externa seja inferior a 20°C. Um sensor de rotação substitui o distribuidor de ignição. Por meio dos gases resultantes da queima na câmara de combustão, a sonda lambda confirma os dados apontados pelo sensor de gerenciamento e informa à central eletrônica o ajuste a ser feito para o funcionamento do motor (AUTOMÓVEIS, 2005).

No motor algumas mudanças foram feitas: o coletor de admissão foi alterado para receber a partida a frio, como no modelo à álcool. O tamanho e a vazão dos bicos injetores são maiores. As válvulas de escape, a linha de alimentação e a bomba de gasolina receberam revestimento anti-corrosão. O tempo de abertura e fechamento das válvulas foi modificado. As velas de ignição contam com três eletrodos de platina, com prolongamento maior para melhorar a queima na câmara de combustão (AUTOMÓVEIS, 2005).

2.2 GASOLINA

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, derivados do petróleo. Além de ser utilizada como combustível em motores de combustão interna, é também usada como solvente, na indústria, para óleos e gorduras. Originalmente,

a gasolina era um subproduto indesejado da indústria de refino de petróleo que estava interessada principalmente no querosene. As refinarias desprezavam toda a gasolina obtida (MADUREIRA, 2005).

Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e octanagem. A energia liberada na combustão da gasolina é a responsável pelo movimento do motor. Por ser volátil, a gasolina mistura-se facilmente com o ar no carburador, gerando um gás muito inflamável, que explode no cilindro. A octanagem, também conhecido como fator "antiknock" permite que o pistão percorra um trajeto maior, no cilindro, a cada ciclo.

Inicialmente, a gasolina era obtida pela destilação do petróleo, era simplesmente a fração mais volátil do petróleo. Após algum tempo, outras técnicas surgiram, numa tentativa de aumentar o rendimento de sua produção. Um deles é o craqueamento que consiste na quebra de moléculas maiores, também presentes no petróleo, em outras menores, que pertencem à fração da gasolina. O craqueamento térmico, utilizado até 1937 em seguida desenvolvido o craqueamento catalítico, método muito mais econômico e eficaz. Outros métodos incluem: a polimerização, que é a conversão de olefinas gasosas, tal como propileno e butileno, em moléculas maiores, dentro da faixa da gasolina; a alquilação, um processo que combina uma olefina e uma molécula como isobutano e a isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para hidrocarbonetos de cadeia ramificada (MADUREIRA, 2005).

A gasolina é uma mistura bastante complexa, com centenas de diferentes hidrocarbonetos. A maioria é saturado (somente com ligações simples) e contém de 4 a 12 átomos de carbono por molécula (LANZER, 2005). A faixa de ebulição da gasolina utilizada em automóveis varia de 30°C a 200°C; nos aviões, a gasolina contém componentes menos voláteis, pois, a pressão atmosférica nas alturas é menor e, portanto, a temperatura de ebulição também diminui.

É possível, entretanto, aumentar-se a octanagem pela adição de aditivos. Um dos primeiros utilizados foi o tetraetilchumbo. Este aditivo é capaz de retardar a combustão da mistura, mas foi proibido, na maioria dos países, na década de 1980, devido a sua toxicidade. Nas últimas décadas, vários países, incluindo o Brasil, passaram a utilizar gasonol, uma mistura de gasolina e etanol, no lugar da gasolina. A intenção é diminuir o impacto ambiental causado pela queima da gasolina, pois, o etanol é renovável e vem de plantas (cana-de-açúcar, batatas, grãos, milho) que podem reabsorver o CO₂ liberado na queima do combustível (MADUREIRA, 2005).

Outros aditivos foram produzidos com o mesmo objetivo e, ainda, a gasolina pode receber compostos adicionais para prevenir a formação de depósitos de sujeira no motor (moléculas detergentes), para evitar o congelamento no carburador, em dias frios (anticongelantes) e para reduzir a oxidação da gasolina e do motor (antioxidantes), inibidores de corrosão, desativadores metálicos, detergentes e marcadores corantes. Em geral, a concentração de aditivos é inferior a 0,1% massa. A composição desses aditivos é de propriedade exclusiva do fabricante que fornece apenas os dados de segurança e manuseio dos produtos comercializados (SOUZA, 2004).

2.2.1 TIPOS DE GASOLINA

Atualmente, são definidos e especificados pela ANP vários tipos de gasolina para uso em automóveis, embarcações náuticas, motos e outros, conforme apresentado a seguir:

- **Gasolina comum tipo "A"** - é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às distribuidoras. É uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação da ANP;
- **Gasolina comum tipo "C"** - é a gasolina tipo "A" recebidas pelas distribuidoras, proveniente das refinarias, adicionada de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Esta gasolina é que se encontra disponível no mercado, sendo comercializada nos postos revendedores;
- **Gasolina aditivada** - é a gasolina tipo "A" adicionada, além do álcool etílico, dos chamados aditivos detergentes dispersantes. Estes aditivos têm a finalidade de minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como, no coletor e hastes das válvulas de admissão e também são anticorrosivos. A gasolina aditivada recebe um corante que lhe confere uma cor distinta daquela apresentada pela gasolina comum;
- **Gasolina premium** - foi desenvolvida pela PETROBRÁS com o objetivo principal de atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho;
- **Gasolina podium** - a nova gasolina lançada pela Petrobras reúne características até então não disponíveis no mercado nacional. Com maior octanagem, a gasolina Podium permite que os veículos de alto desempenho obtenham uma melhor performance, principalmente nas retomadas de

velocidade. Seu baixo teor de enxofre faz com que se torne uma gasolina de menor impacto ambiental. Além dessas vantagens, a gasolina podium também reduz o acúmulo de resíduos nos motores, possibilitando intervalos maiores entre as manutenções:

- ***Gasolina de aviação*** - é uma gasolina que apresenta alto índice de desempenho e alta octanagem, além de outras características especiais. É uma mistura de hidrocarbonetos de cinco a dez átomos de carbono, que destila entre 30°C e 170°C aproximadamente. É obtida por processos mais complexos desenvolvidos para obtenção de compostos de alta octanagem como: isomerização, polimerização e alquilação. São constituídos também de uma série de aditivos, sendo o principal o chumbo tetraetila com a finalidade de aumentar o poder antidetonante;
- ***Gasolina padrão*** - é uma gasolina especialmente produzida para uso na indústria automobilística nos ensaios de avaliação do consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamento e hidrocarbonetos (emissões evaporativas), dos veículos por ela produzidos.

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA

A especificação da gasolina automotiva tem impacto direto no mercado, pois, sua produção obrigatoriamente deve atender às exigências de qualidade que visam proporcionar um bom funcionamento dos motores, não afetar a saúde dos que a manipulam, não causar danos ao meio ambiente e evitar práticas de adulteração e sonegação fiscal. A determinação das características dos produtos é realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros da Associação Brasileira de Normas Técnicas (MB-ABNT) e

de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) (Portaria nº 309 dezembro de 2001). A seguir é apresentada uma breve descrição de algumas das características mais importantes previstas na especificação da gasolina definida na Portaria nº 309/2001.

2.2.2.1 PRESSÃO DE VAPOR REID (PVR)

Assim como o teste de destilação, a pressão de vapor de reid (PVR) tem como objetivo avaliar a tendência da gasolina de evaporar, de modo que, quanto maior é a pressão de vapor, mais facilmente a gasolina evapora. Uma pressão de vapor muito alta, o que significa presença de muitos hidrocarbonetos leves pode provocar tamponamento. Entretanto, a pressão de vapor de reid deve ser suficientemente alta para garantir uma partida fácil do motor, mas não tão alta que contribua para a interrupção da passagem do combustível ao sistema de alimentação. Esse ensaio é utilizado também para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para o transporte e o armazenamento do produto, de modo a evitar acidentes e minimizar as perdas por evaporação. A pressão de vapor pode ser medida por vários métodos, tais como ASTM D 4953, D 5191 e D 6378.

2.2.2.2 DESTILAÇÃO

O método utilizado é o ASTM D 86 / NBR 9619. A destilação é um dos testes que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina. O teste é feito tomando-se 100 mL da amostra do produto que é colocado em um balão de vidro especial que, a seguir, é submetido a aquecimento para que destile em condições controladas. Com esse aquecimento, o produto se vaporiza sendo, então, condensado e recolhido em uma proveta de vidro. Após essa operação, as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se

em conta as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão atmosférica. A especificação define valores máximos para os seguintes pontos: temperatura dos evaporados de 10% garante que a gasolina possua uma quantidade mínima de frações leves que vaporize e queimem com facilidade, no tempo de partida a frio do motor, facilitando o início de funcionamento do veículo. Uma concentração muito alta pode dificultar a partida a quente e prejudicar a dirigibilidade do veículo devido à geração de bolhas na linha de combustível; a fração de 50% gera uma quantidade de energia superior àquela fornecida pelas frações mais leves, contribuindo para que o motor entre em regime de operação permanente; a limitação da temperatura de 90% visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição, o que ocorre se a temperatura for muita elevada. A porção do combustível que não queima tende a vazar para o cárter do motor, “lavando” o cilindro e contaminando o óleo lubrificante. Hidrocarbonetos pesados proporcionam potência e contribuem para economia de combustível, mas a presença destes deve ser limitada, pois são difíceis de vaporizar e queimar; além do ponto final de ebulição (PFE) onde os valores não devem ser elevados para não provocar depósitos, carbonização, diluição do óleo do cárter e aumento de emissões; e o resíduo da destilação.

Esse teste, além de ser usado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante e querosene.

2.2.2.3 MASSA ESPECÍFICA A 20°C

Os métodos utilizados são ASTM D 1298 / NBR 7148 / ASTM D 4052/ NBR 14065. Este teste pode indicar possíveis adulterações com produtos mais leves ou mais pesados.

2.2.2.4 ASPECTO – MÉTODO VISUAL

O método utilizado é o NBR 7148 ASTM D 1298. Indicação visual da qualidade e de possível contaminação do produto. A gasolina deve apresentar-se límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem, entre outros. Estes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento do motor.

2.2.2.5 TEOR DE ÁLCOOL ANIDRO

O método utilizado é o NBR 13992 que visa à verificação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) existente em uma mistura de gasolina-álcool.

2.2.2.6 NÚMERO DE OCTANO MOTOR

Para a avaliação da octanagem das gasolinas automotivas, encontram-se disponíveis os dois métodos a seguir apresentados:

- **Método MON (Motor Octane Number) ou Método MOTOR-ASTM D2700**

Esse método avalia a resistência da gasolina à detonação quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como acontece nas subidas de ladeira com marcha reduzida e velocidade alta nas ultrapassagens (quando a aceleração é aumentada mesmo já estando o carro em alta velocidade).

- **Método RON (Research Octane Number) ou Método PESQUISA – ASTM D 22699**

É um método que avalia a resistência da gasolina à detonação sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada pela octanagem MON,

como ocorre, por exemplo, ao arrancarmos o veículo em um sinal. O teste é feito em motores semelhantes àqueles utilizados para o teste da octanagem MON.

A octanagem RON não faz parte do quadro da especificação brasileira da gasolina automotiva dos tipos A ou C, constando, porém, do quadro de especificações da gasolina padrão.

2.2.2.7 ÍNDICE ANTIDETONANTE

Quando se trata de definir a octanagem requerida pelos motores e que, conseqüentemente, deve ser atendida pela gasolina, alguns países – entre eles, os EUA e o Brasil, em se tratando da gasolina PREMIUM – adotam ao invés do número de octanagem MON ou RON, o índice antidetonante (IAD) como representativo do desempenho antidetonante do combustível. Dependendo do projeto do motor do veículo e das condições em que ele opera, o desempenho antidetonante do combustível pode ser mais bem representada, em alguns casos pela octanagem MON, em outras pela octanagem RON. Com o índice antidetonante (IAD), estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo mais amplo de veículos, vantagem em relação a octanagem MON ou RON, separadamente. O IAD é definido como a média entre as octanagem MON e RON, ou seja:

$$\text{IAD} = (\text{MON} + \text{RON})/2 \quad (2-1)$$

2.2.2.8 GOMA ATUAL LAVADA

Indica a formação de goma (“verniz”) em função da reação natural entre os hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina e a ação do ar e calor. Acima do valor

especificado pode provocar depósitos e obstruções. O método utilizado neste teste é o ASTM D 381 / NBR 14525

2.2.2.9 PERÍODO DE INDUÇÃO A 100°C

A amostra é colocada em uma bomba de ensaio inicialmente cheia com oxigênio à pressão e temperatura especificadas e posteriormente aquecida. Durante o teste a pressão é registrada até atingir um ponto determinado chamado “ponto de quebra”. O tempo para a amostra atingir esse ponto, desde o início do aquecimento, é o período de indução à temperatura do ensaio.

Durante a estocagem, gasolinas podem oxidar vagarosamente na presença de ar e formar produto de oxidação indesejáveis, a goma. O método de período de indução é um teste que indica a tendência de uma gasolina formar goma na estocagem. O método utilizado é o ASTM D 525 / NBR 14478.

2.2.2.10 CORROSÃO AO COBRE

O método utilizado é o ASTM D 130 / NBR 14359. Trata-se de um método qualitativo de determinação de corrosividade de um produto, pelo seu efeito sobre uma lâmina de cobre polida. Verifica a tendência à corrosão nas partes metálicas do motor, pois, os metais cobre e prata são muito sensíveis ao ataque do enxofre presente na composição da gasolina.

2.2.2.11 TEOR DE ENXOFRE

O método utilizado é o ASTM D 1266 / ASTM D 3120 que indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes na gasolina. O enxofre é um elemento indesejável

em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO_2 (dióxido de enxofre) e SO_3 (trióxido de enxofre) durante a combustão do produto, responsáveis pelas chuvas ácidas. Nos veículos dotados de catalisador, quando a carga de material catalítico não é adequada ou quando não está devidamente dimensionada, o enxofre pode levar à formação de ácido sulfídrico (H_2S) que é tóxico e apresenta odor desagradável.

2.3 ÁLCOOL

Por ser uma molécula muito simples, de fácil obtenção, de baixo peso molecular, contendo oxigênio, miscível com a grande maioria dos líquidos de baixa massa molar, o álcool etílico (etanol) encontra grande aplicação na indústria, como combustível, solvente industrial, antisséptico, conservante, fabricação de bebidas, entre outros. O álcool é um produto obtido principalmente da fermentação e destilação de vegetais, sendo que em nosso país, o mais comum é o proveniente do processamento industrial da cana-de-açúcar. O álcool é produzida nas formas hidratada e anidra.

2.3.1 ÁLCOOL ANIDRO

É o álcool cuja aplicação não tolera a presença significativa de água. O álcool anidro é utilizado em aplicações industriais como reagente, solvente, na fabricação de aerossóis. A aplicação mais generalizada do álcool anidro é como combustível na forma de aditivo para a gasolina, melhorando a octanagem e reduzindo a liberação de monóxido de carbono e pela presença de oxigênio na molécula do álcool (ZARPELON, 2005).

2.3.2 ÁLCOOL HIDRATADO

É o produto com um teor alcoólico variando de 95 a 97°GL (MELO, 2005). De acordo com a aplicação a que se destina, o álcool hidratado pode ser classificado em três tipos (ZARPELON, 2005):

- **Álcool Neutro:** É o de melhor qualidade, mais puro, sendo próprio para qualquer aplicação que envolve o consumo humano ou veterinário. É isento de qualquer impureza e seu nome “neutro” deriva do fato de que tem odor típico de álcool, e é diferente de um álcool que contenha traços de algumas impurezas.
- **Álcool Industrial:** tem uso em uma grande quantidade de produtos industriais que não seja para a fabricação de produtos que envolvam o consumo humano. Sua qualidade depende da necessidade específica de cada aplicação, mas em geral é requerida a graduação alcoólica mínima de 96,0% vol, e teores relativamente baixos de impurezas.
- **Álcool de Baixa Qualidade:** É um álcool menos elaborado, em geral produzido em colunas que não visam à extração das impurezas citadas e tem aplicação geral menos nobre, principalmente como combustível.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: Gasolina tipo A proveniente das seguintes empresas: BR Distribuidora e Tequimar; Etanol p.a. da marca Merck, com pureza de 99,8%; Água milli-q com pureza de 99,8%, massa específica de $0,9981 \text{ g/cm}^3$ e condutividade $0,054 \text{ }\mu\text{S/cm}$ a 25°C .

3.2 COLETA DA GASOLINA A

Neste trabalho foi utilizada gasolina A coletada no porto de Suape, no município do Cabo de Santo Agostinho em Pernambuco, nas seguintes empresas: dependências da empresa Tequimar (Terminal Químico de Aratu) e na BR Distribuidora, onde foram coletados 20 L de uma mesma gasolina A. Para a coleta e acondicionamento das amostras foi seguida a norma ASTM D 4057.

3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Seguindo o procedimento de Cruz (2003), os frascos de 1 L que continham a gasolina A foram transferidos para um freezer onde foram mantidos a uma temperatura média de 0°C , para minimizar a evaporação dos componentes mais voláteis da gasolina no momento da preparação das misturas. Os frascos de 1 L que continham etanol anidro e os frascos vazios de 250 mL utilizados no acondicionamento das misturas, também foram resfriados, permanecendo, no freezer por 3 horas.

No momento da preparação das misturas, os frascos de gasolina A e etanol anidro foram retirados do freezer e levados para a sala de balança. Lá foram abertos com cuidado e rapidamente conectados aos dispensadores. A utilização dos dispensadores foi essencial, pois, serviu tanto para agilizar a preparação das misturas,

como também para evitar a evaporação da gasolina A, formando assim um circuito fechado.

Depois de conectados aos dispensadores, foi iniciada a pesagem. Inicialmente, o frasco de 250 mL vazio foi pesado e zerada a balança. Primeiro foi adicionada a quantidade necessária de etanol anidro, anotada a massa medida, e em seguida adicionada a quantidade necessária de gasolina A. A mistura foi imediatamente resfriada até ser utilizada nas análises de pressão de vapor, destilação e massa específica. Durante todo procedimento foram usados os equipamentos de segurança necessários.

Foram preparados 250 mL de cada mistura com as seguintes concentrações volumétricas de etanol anidro: 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%. As misturas foram preparadas, no máximo, dois dias antes de serem analisadas.

Para a gasolina C com 20% e 25% de etanol anidro foi seguido o mesmo procedimento da formulação da gasolina A e etanol anidro. Na preparação do etanol hidratado foi utilizado 7% de água milli-q com massa específica de $0,9981 \text{ g/cm}^3$ na temperatura de 20°C e condutividade de $0,054 \mu\text{S/cm}$ a 25°C e 93% de etanol anidro.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

3.4.1 PRESSÃO DE VAPOR

A medição da pressão de vapor Reid (PVR) das amostras preparadas foi efetuada por um equipamento automático, marca GRABNER INSTRUMENTS, modelo MINIVAP VPSH (Figura 3-1). O MINIVAP permite medir a pressão de vapor por vários métodos, conhecidos geralmente como métodos Reid (ASTM D 323, D 4953, D 5191 e D 6378). Neste trabalho usou-se a norma ASTM D 6378. Para análise da pressão

de vapor foram utilizadas as misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C e etanol hidratado anteriormente preparadas em frascos de 250 mL, nas composições de 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100% em volume. Para a medição da PVR a amostra de 250 mL foi retirada e conectada ao dispensador (dispensette organic - BRAND) para a transferência de 42 mL da mistura para 2 frascos de 60 mL. Esta quantidade corresponde a 70% do volume do frasco, conforme exigido pela norma em que se baseiam as análises de pressão de vapor. Após o término da transferência, os frascos de 60 mL foram novamente levadas ao freezer, durante um período de 2 horas para que, no momento da medição, não houvesse perda de componentes voláteis. Após esse período de resfriamento, a amostra foi analisada no MINIVAP. As primeiras sucções do equipamento são usadas para a lavagem de sua célula com a própria amostra. Após isso é succionada a alíquota que será utilizada para a medição da pressão de vapor. A medição da pressão de vapor (DVPE) de cada amostra foi realizada na temperatura de 37,8°C. A quantidade que restou da mistura no frasco de 250 mL foi resfriada novamente para ser utilizada nas análises de densidade e destilação.



Figura 3-1: Equipamento analisador de pressão de vapor (MINIVAP VPSH).

3.4.2 DENSIDADE

As massas específicas das amostras foram obtidas pelo o uso do densímetro automático DMA 4500 Density Meter da Anton Paar GmbH (Figura 3-2) que apresenta incerteza de 10^{-5} g/cm³. Antes da medição da densidade de cada amostra, as misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C e etanol hidratado preparadas em uma determinada concentração foram transferidas, utilizando um dispensador (dispensette organic - BRAND) para 2 frascos de vidro âmbar de 10 mL. Estes frascos foram levados ao freezer a 0°C, permanecendo lá até o momento da análise. Inicialmente, o frasco de 10 mL que continha a mistura foi retirado do freezer e levado até o equipamento. Depois de retirados a tampa e o batoque, a amostra foi transferida rapidamente para uma seringa de vidro de 10 mL. Em seguida a agulha foi retirada e conectada a seringa ao equipamento, injetando-se 5 mL. O princípio de medição usado por esse instrumento baseia-se na modificação da frequência de vibração do tubo capilar que é provocada pela introdução da amostra líquida, em comparação com aquela frequência observada se o tubo estivesse completamente vazio. Com base na calibração obtém-se automaticamente a densidade da amostra a 20°C.



Figura 3-2: Equipamento analisador de densidade (DMA4500 Density Meter Anton Paar GmbH).

3.4.3 ANÁLISES DE DESTILAÇÃO

As curvas de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C e etanol hidratado foram obtidas através do destilador automático, modelo HDA 628 da WALTER HERZOG GmbH (Figura 3-3). O equipamento baseia-se na norma ASTM D 86. Uma amostra de 100 mL é transferida para um balão de vidro especial, o qual em seguida é conectado ao equipamento, onde é submetido ao aquecimento. O produto vaporiza, sendo então condensado e recolhido em uma proveta de vidro. Após essa operação, as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se em conta as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão atmosférica. O equipamento utilizado, automaticamente, reporta a temperatura associada a cada fração evaporada da amostra (ponto inicial, 5% ,10% ,15%,..., ponto final), obtendo-se, assim, a curva de destilação. Todas as temperaturas associadas aos pontos destilados foram estudadas neste trabalho



Figura 3-3: Equipamento analisador de destilação (Automatic Atmospheric Distillation HDA 628).

3.4.4 ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA DA GASOLINA TIPO A

A composição da gasolina A foi analisada em um cromatógrafo a gás GC-17A da Shimadzu com detector de ionização de chama (FID) (Figura 3-4). As amostras foram transferidas para frascos de vidro (vials) que foram dispostos em ordem em um

auto-injetor AIC-20i com capacidade para 12 amostras. Após isso foi dado início ao processo de análise cromatográfica.



Figura 3-4: Cromatógrafo a gás (GC-17A).

O padrão utilizado nas análises de cromatografia foi o P-I-A-N-O MIX Hydrocarbon Mixture, da marca SUPELCO, lote LB02310 e código 44593-U. Este padrão é composto por 139 componentes distribuídos por grupos de hidrocarbonetos de acordo com a Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Composição total do padrão P-I-A-N-O MIX utilizado nas análises de cromatografia.

Classe	Concentração volumétrica (%)
Parafinas	19,44
Isoparafinas	18,47
Aromáticos	22,82
Naftenos	20,21
Olefinas	19,06
Total	100,00

3.4.5 PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DAS MISTURAS DE ÁGUA/ETANOL/GASOLINA

3.4.5.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

O ponto de partida para os cálculos de ELV é o critério de equilíbrio que se baseia na igualdade da fugacidade dos componentes nas fases líquida e vapor (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

$$f_i^V = f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, N_C \quad (3-1)$$

em que N_C é o número de componentes na mistura, f_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor e f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida.

Para a aplicação prática deste critério de equilíbrio são necessários modelos para expressar as fugacidades. Para sistemas fortemente não-ideais e em pressões baixas, como é o caso de misturas gasolina/álcool, usualmente emprega-se uma equação de estado para a fugacidade da fase vapor e um modelo de coeficientes de atividade para a fugacidade da fase líquida, (PRAUSNITZ *et al.*, 1986),

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (3-2)$$

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (3-3)$$

Nas equações acima, y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, ϕ_i^V é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor, P é a pressão total do sistema, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, f_i^o é a fugacidade do componente i puro na pressão e temperatura do sistema, (PRAUSNITZ *et al.*, 1980),

$$f_i^o = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{\bar{V}^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3-4)$$

Em que, P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i , ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente i na pressão de saturação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, $\bar{V}^l$ é o volume molar do componente i puro. O termo exponencial é conhecido como fator de Poynting. Para as misturas gasolina/álcool a fase vapor pode ser considerada ideal quando as pressões forem próximas à atmosférica. Assim, $\phi_i^V = 1$ e $\phi_i^{sat} = 1$. Considerando-se o fator de Poynting igual a um, tem-se:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (3-5)$$

Para o cálculo dos coeficientes de atividade existem diversos modelos baseados no conceito da composição local, tais como o modelo de Wilson (1964), NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de RENON & PRAUSNITZ (1968), UNIQUAC (UNiversal quase-Chemical) (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975), e o método UNIFAC, no qual os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuições dos grupos funcionais que formam as moléculas (FREDENSLUND *et al.*, 1975). Neste trabalho foi utilizado o modelo NRTL.

O modelo NRTL é aplicável a sistemas multicomponentes líquido-líquido e líquido-vapor. Pode ser aplicado a sistemas ternários ou de ordens superiores, sistemas diluídos e misturas de álcool-hidrocarboneto.

A energia livre de Gibbs em excesso do modelo NRTL é dada por

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \left[\frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{il} x_l} \right] \quad (3-6)$$

em que

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{RT} \quad (3-7)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (3-8)$$

e os coeficientes de atividade por

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^N x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{i=1}^N G_{ij} x_i} \right) \quad (3-9)$$

De acordo com este modelo estimaram-se os parâmetros de interação binária intermolecular (A_{ij}) e os parâmetros de não-aleatoriedade da mistura (α_{ij}), com a correlação simultânea dos dados na temperatura de 37,8°C.

Neste trabalho foi seguido procedimento proposto por Stragevitch e d'Ávila (1997) para os cálculos dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL, ajustando aos dados da pressão de vapor. Dispondo dos dados P-T-x-y, característicos de métodos totais, a função objetivo utilizada neste trabalho foi minimizada como função das pressões experimentais e seus desvios, na forma

$$F(\tau) = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left(\frac{P_{jk}(\tau) - P_{jk}^{\text{exp}}}{\sigma_{P_{jk}}} \right)^2 \quad (3-10)$$

Na equação acima, τ é o vetor de parâmetros que estão sendo otimizados, d é o número de conjuntos de dados, N_k é o número de pontos experimentais de cada conjunto k , σ é o desvio padrão observado na pressão medidas, P é a pressão calculada (kPa), P^{exp} é a pressão medida experimentalmente (kPa).

Para a pressão de vapor da espécie pura a água foi calculada por correlações em função da temperatura de 37,8°C. A equação de uso mais comum é a equação de Antoine,

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3-11)$$

onde A_i , B_i e C_i são as constantes ajustadas a dados experimentais de pressão de vapor, para o componente i .

3.4.5.2 SISTEMAS TERNÁRIOS

A separação de fases na presença da água é um problema técnico sério se associado com misturas de gasolina-etanol. Para entender os resultados, MALONE *et al.* (2004) revisaram os sistemas ternários ELL que incluem etanol, água e hidrocarboneto. SKRZECZ *et al.* (1999), STEPHENSON (1992), LETCHER *et al.* (1986), LETCHER e SISWANA (1992) estudaram e compilaram os dados de ELL ternários para sistemas de etanol-água-hidrocarbonetos. Diversos dados ternários e quaternários de ELL foram relatados desde 1992. Estão disponíveis dados de aproximadamente 22 hidrocarbonetos, de massa molar na faixa encontrada na gasolina. O etanol é completamente miscível com água e com os hidrocarbonetos nessa faixa. Assim, os sistemas de etanol-hidrocarboneto-água são classificados como tipo 1, sendo o par hidrocarboneto-água parcialmente miscível.

A Figura 3-5 mostra o digrama ELL para os sistemas água-etanol-tolueno e 2,2,4-trimetilpentano a 25°C. A região heterogênea e a inclinação das linhas de amarração são maiores para 2,2,4-trimetilpentano em relação ao tolueno.

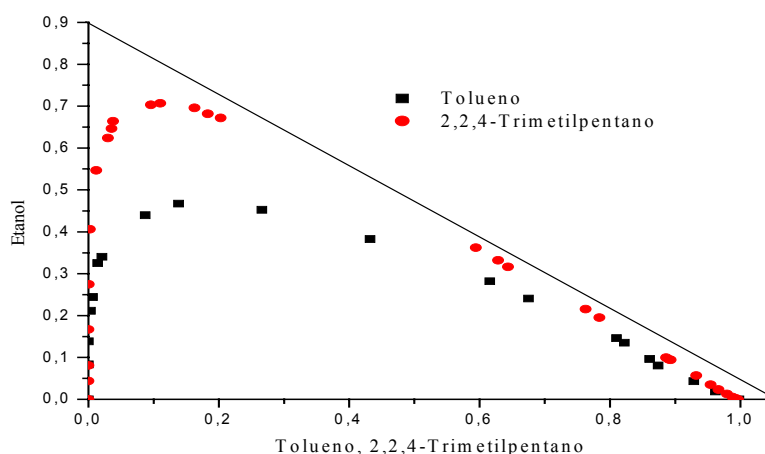


Figura 3-5: Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água/etanol/tolueno e água/etanol/2,2,4-trimetilpentano a 25°C. Dados de PESCHKE & SANDLER (1995).

A solubilidade da água em hidrocarbonetos, mesmo nos compostos aromáticos, é baixa. Os níveis baixos de água não são uma preocupação significativa para o desempenho da gasolina como, por exemplo, a dirigibilidade.

Conforme pode ser observado na Figura 3-5, a presença do etanol aumenta a solubilidade da água na mistura gasolina-etanol. Tais misturas com índice elevado de água podem causar problemas de dirigibilidade, bem como causar a separação de fases na mistura de distribuição.

O etanol distribui-se preferencialmente na fase aquosa. Essa extração do etanol da gasolina pode afetar a qualidade da gasolina, podendo também promover a extração de aditivos da gasolina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os dados medidos das seguintes propriedades das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado em vários teores (0 a 100%): cromatografia gasosa, massa específica, pressão de vapor, destilação e sistema ternário. Em seguida são apresentados os resultados da predição da pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratados realizados com base na termodinâmica aplicada.

4.1 ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA DA GASOLINA A

Os resultados da análise cromatográfica estão apresentados nas Tabelas 4-1 e 4-2.

Tabela 4-1: Resultados da análise de cromatografia da gasolina A.

Classe	BR Distribuidora Concentração volumétrica (%)	Tequimar Concentração volumétrica (%)
Parafinas	9,52	11,25
Isoparafinas	28,73	28,91
Aromáticos	21,57	20,66
Naftênicos	12,97	9,53
Olefinas	27,20	29,64
Total	100,00	100,00

As Figuras 4-1 e 4-2 mostram os cromatogramas da gasolina A das empresas BR Distribuidora e Tequimar.

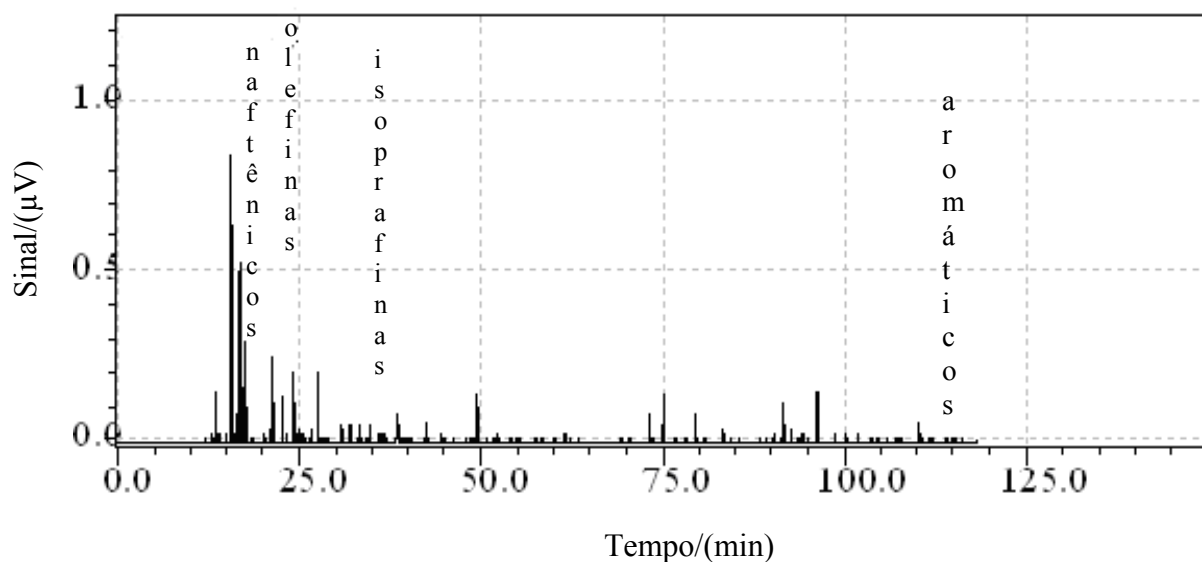


Figura 4-1: Cromatograma da gasolina A da BR Distribuidora.

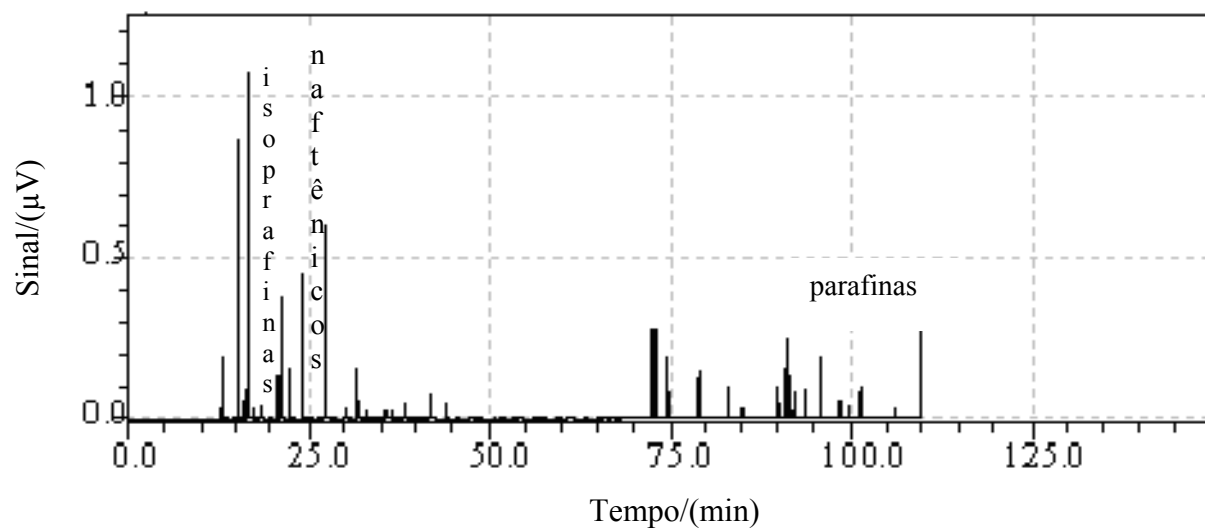


Figura 4-2: Cromatograma da gasolina A da Tequimar.

4.2 ANÁLISES DE DENSIDADE

A massa específica das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% de etanol anidro) e etanol hidratado é apresentada nas Figuras 4-3 e 4-4.

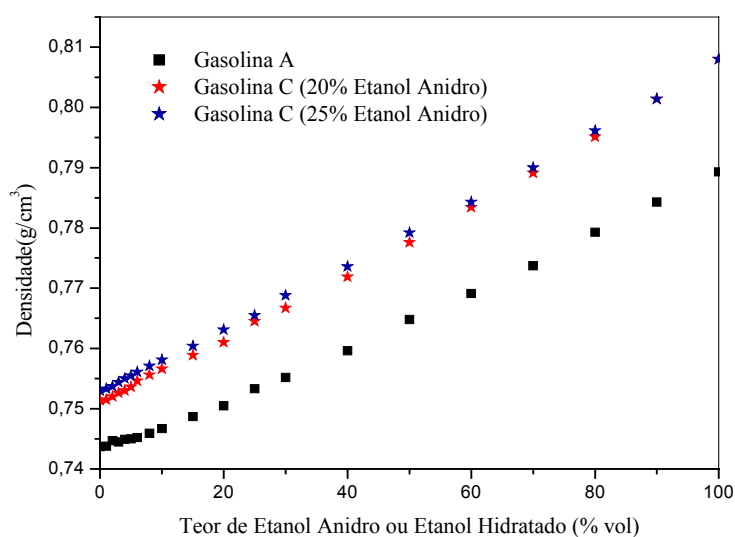


Figura 4-3: Efeito do teor de etanol na densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro e gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (BR Distribuidora).

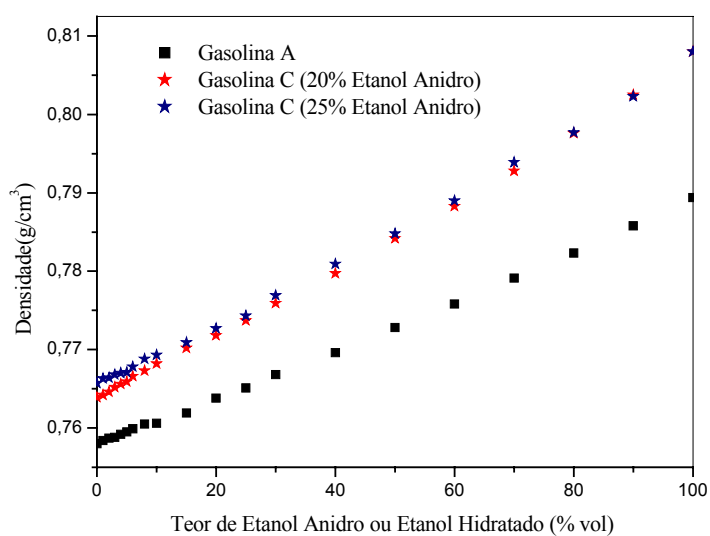


Figura 4-4: Efeito teor de etanol na densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro e de gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (Tequimar).

Analisando as Figuras 4-3 e 4-4, observa-se um aumento na massa específica das misturas devido o aumento da concentração de etanol anidro e etanol hidratado, ocasionado pela maior densidade de etanol anidro e hidratado que a gasolina A. Os dados referentes à média das massas específicas das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% de etanol anidro) e etanol hidratado da BR Distribuidora e Tequimar são mostrados nas Tabelas A-11 e A-12 do Apêndice A.

4.3 ANÁLISE DE PRESSÃO DE VAPOR

Os dados da pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro e gasolina C (20% e 25%) obtidos em função do teor de oxigenado na temperatura de 37,8 °C, são mostradas nas Tabelas A-1, A-2, A-3 e A-4 do Apêndice A.

Na Figura 4-5 o sistema gasolina/etanol anidro foi considerado como misturas pseudobinárias não-ideias. A pressão de vapor da mistura gasolina A/etanol anidro obtida neste trabalho foi analisada na temperatura de 37,8°C em toda faixa de concentração (0 a 100%) e comparado com dados de pressão de vapor da mistura gasolina A/etanol anidro analisados nesta mesma temperatura, obtidos por (Cruz, 2003). Ao compararmos os dados de pressão de vapor obtidos neste trabalho com dados obtidos por (Cruz, 2003), pode-se observar, que o comportamento das duas curvas é o mesmo, sendo que (Cruz, 2003) obteve valores mais altos de pressão de vapor devido à gasolina A utilizada por ela ter composição diferente das gasolinas A utilizadas neste trabalho. Observando a similaridade de comportamento dos dados, pôde-se constatar que o procedimento de análise utilizado foi coerente.

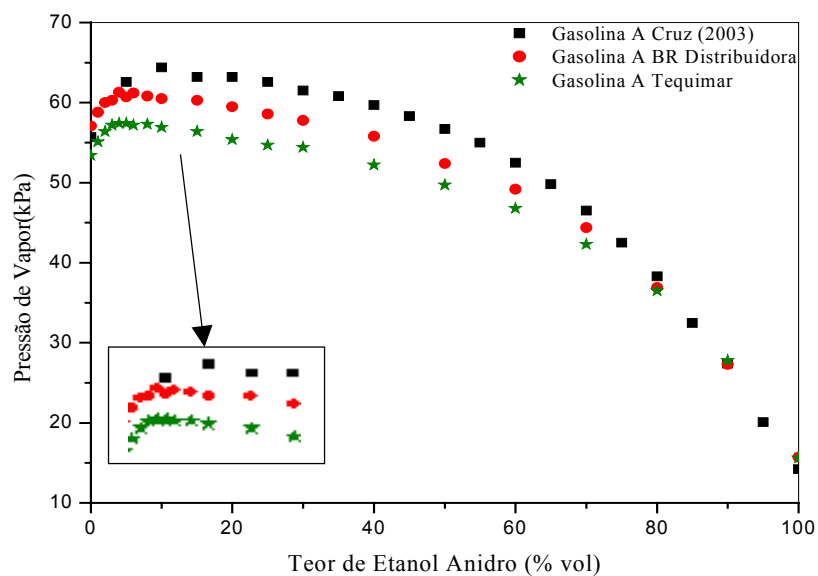


Figura 4-5: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro a 37,8°C.

O efeito da pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina C (20% e 25% de etanol anidro) e etanol hidratado da BR Distribuidora e Tequimar é apresentada nas Figuras 4-6 e 4-7.

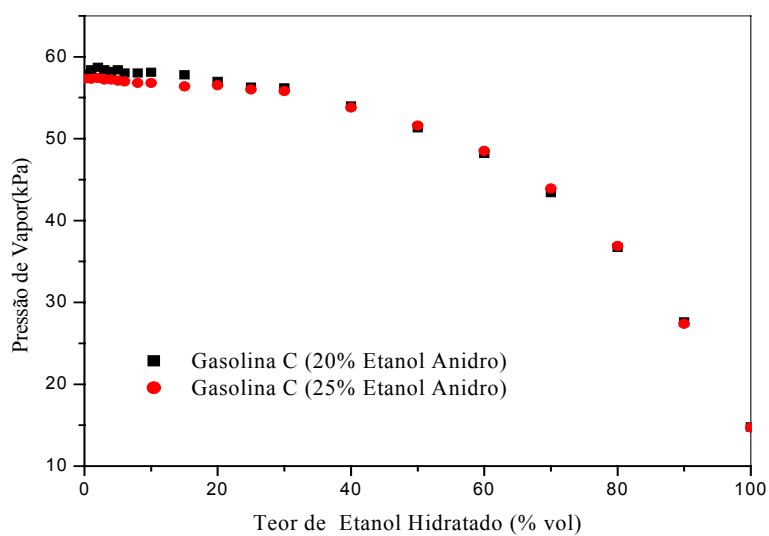


Figura 4-6: Efeito do etanol hidratado sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C (BR Distribuidora).

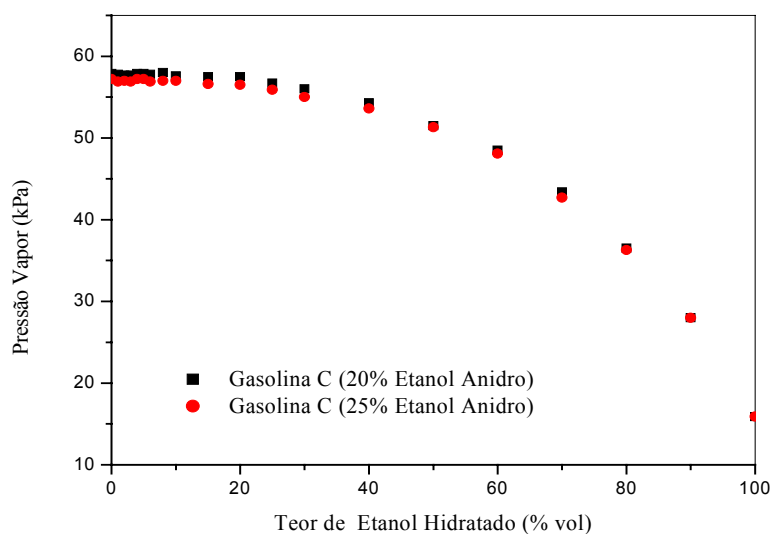


Figura 4-7: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado a 37,8°C (Tequimar).

Como pode ser visto nas Figuras 4-6 e 4-7 aproximadamente 15% em volume de etanol hidratado a pressão de vapor não varia significativamente e para concentrações mais altas a pressão de vapor diminuiu gradativamente. Pode-se observar que a pressão de vapor de gasolina C (20% etanol anidro) é maior que a gasolina C (25% etanol anidro), devido a concentração de oxigenado ser menor.

Nas Figuras 4-8 e 4-9 é apresentado o efeito do etanol na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C BR Distribuidora e Tequimar.

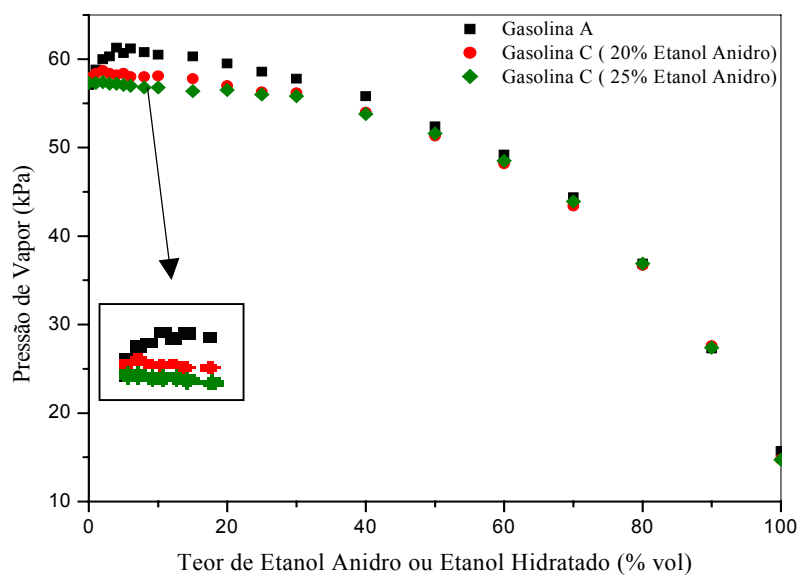


Figura 4-8: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C (BR Distribuidora).

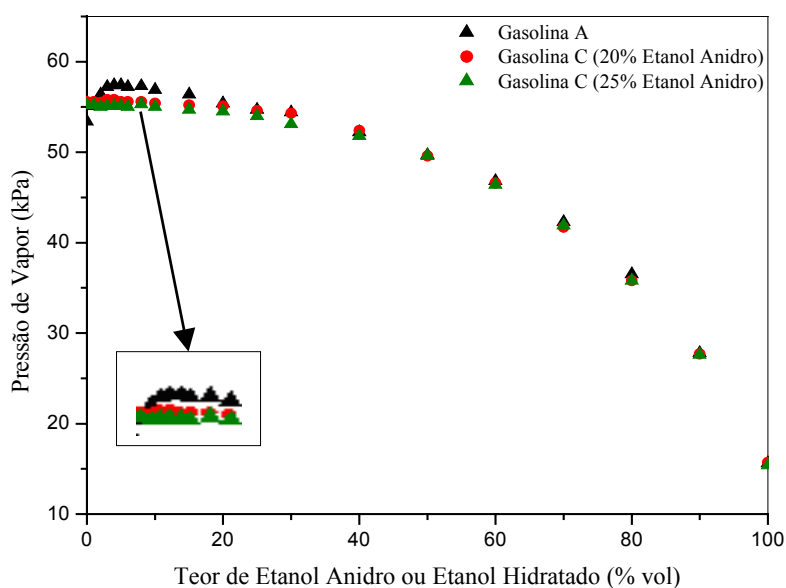


Figura 4-9: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C (Tequimar).

Nas Figuras 4-8 e 4-9 para baixos teores de etanol, até 10% em volume, observa-se um suave aumento na pressão de vapor de gasolina A. À medida que aumenta o teor de etanol na composição da gasolina A, a pressão de vapor diminuiu gradativamente.

Isso ocorre devido o etanol promover a quebra das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos, facilitando assim sua evaporação, sendo observado o aumento da pressão. Para teores maiores de etanol, existem moléculas suficientes do oxigenado para interagirem entre si. Devido sua polaridade maior, essas interações são mais fortes do que as interações entre hidrocarbonetos, havendo, portanto, uma redução na pressão de vapor. Já nas misturas de gasolina C e etanol hidratado ocorre uma pequena mudança no comportamento da curva devido à adição do teor de oxigenado que varia de 20% e 25% e a adição de água. Pode-se observar na gasolina C, um comportamento não significativo no aumento da pressão de vapor em aproximadamente 15% em volume de etanol hidratado.

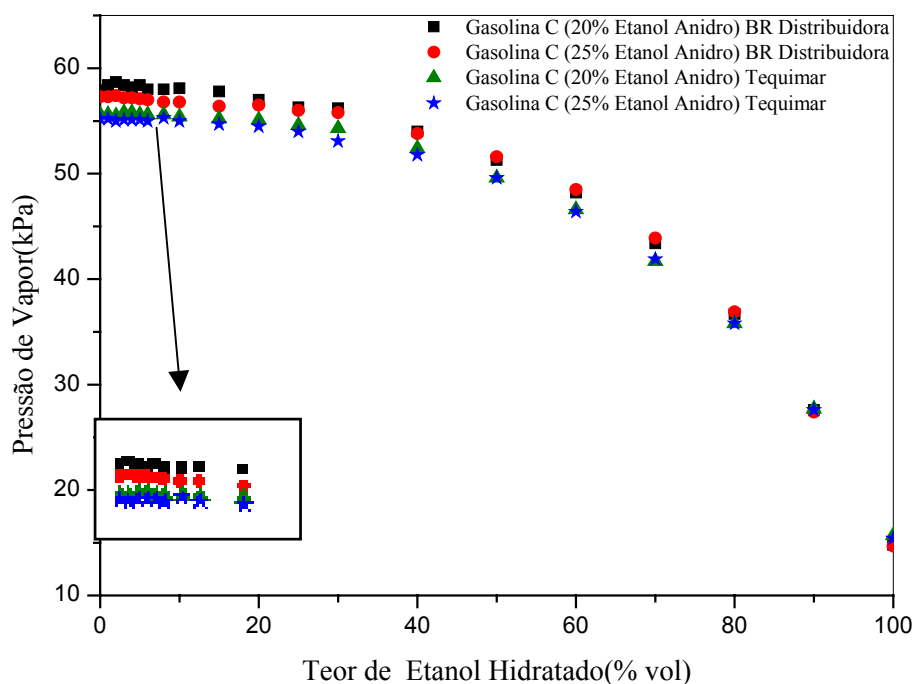


Figura 4-10: Efeito do etanol sobre a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado a 37,8°C (BR Distribuidora e Tequimar).

Na Figura 4-10 é apresentada a comparação do efeito da pressão de vapor (DVPE) na mistura de gasolina C (20% e 25%) e etanol hidratado, da BR Distribuidora e Tequimar a 37,8°C. Observa-se que o teor de etanol hidratado aumenta com o decréscimo da concentração de gasolina C (20% e 25%). A pressão de vapor da gasolina BR Distribuidora é maior que a gasolina da Tequimar devido às gasolinas serem diferentes.

4.4 ANÁLISES DE DESTILAÇÃO

Nas figuras 4-11, 4-12, 4-13, 4-14, 4-15 e 4-16 são apresentados os resultados das curvas de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado, e gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado, da Distribuidora BR e Tequimar. Todos os dados obtidos a partir das análises de destilação são mostrados nas seguintes tabelas: Tabela A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 do Apêndice A.

A destilação propicia uma medida, em termos de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes da gasolina. As principais temperaturas avaliadas na destilação são: a temperatura de evaporação dos primeiros 10% dos componentes evaporados, onde estão os constituintes leves da gasolina; a temperatura de evaporação dos 50%, a qual indica a capacidade da gasolina de suprir uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento, ou seja esta temperatura influencia no aquecimento rápido, funcionamento suave do motor, potência e aceleração; e a temperatura de evaporação dos 90%, que indica os componentes mais pesados e mais energéticos. Nas Figuras 4-12, 4-13 e 4-14 têm-se as análises da gasolina Br Distribuidora.

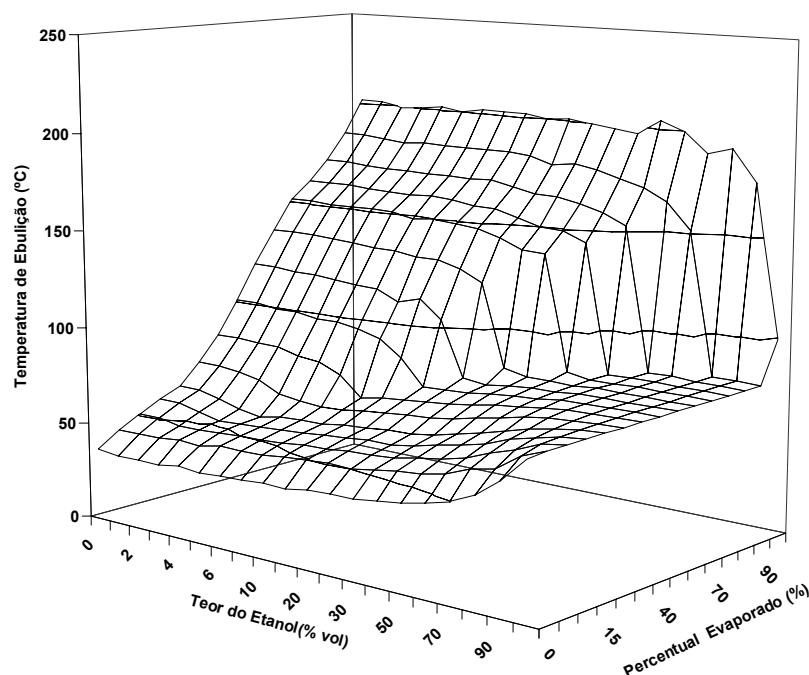


Figura 4-11: Efeito do etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro. (Distribuidora BR).

Analisando a Figura 4-11 pode-se perceber que a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 37,1°C para 76,8°C (etanol puro) com o aumento da concentração de etanol anidro na mistura (0% a 100%). Portanto, para misturas com concentrações de etanol anidro elevadas o ponto inicial de ebulição (PIE) ocorrerá numa temperatura bem mais alta, podendo chegar a 76°C, se comparado com o PIE da gasolina pura que ocorre numa temperatura próxima a 34°C.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina A e etanol anidro varia de 50,6°C até 59,5 °C para as misturas 0% até 50%, nas misturas de 60% e 70% é de 60,9°C, 62,3°C e 67,1°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 70,5°C e 77,6°C.

A temperatura dos 50% evaporados das misturas de gasolina A e etanol anidro está na faixa entre 84,4°C a 100,9°C para as misturas de 0% a 10% e para as faixas de 15% a 100% ficou de 71,1°C a 77,7°C. A temperatura dos 90% evaporados variou de 152,9°C a 170,3°C para as misturas com concentrações de 0% até 50% de etanol. Para

as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 60% e 100% de etanol anidro esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 78,7°C e 77,7 °C, aproximando-se do álcool puro.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou entre 177,3°C a 201,9 para as misturas de gasolina A e etanol anidro com concentrações de 0% ate 90% de etanol. Para a mistura com 100% de etanol anidro foi de 98,7°C.

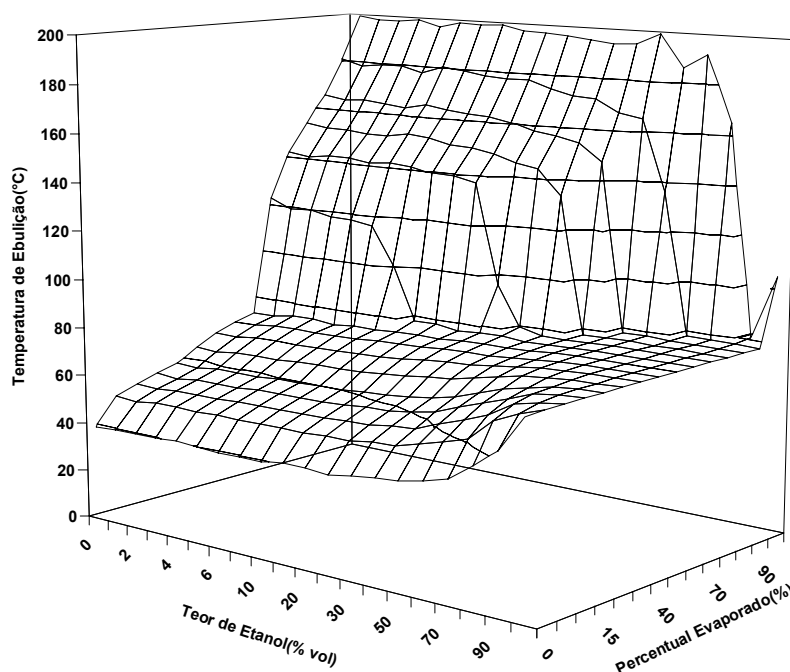


Figura 4-12: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C(20% etanol anidro) e etanol hidratado (Distribuidora BR).

Na Figura 4-12, a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 39,2°C para 76,5°C com aumento da concentração de etanol hidratado na mistura (0% a 100%). Há um aumento devido à adição de 20 % de etanol anidro na gasolina A.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado varia de 53,3°C até 57,3 °C para as misturas

0% até 40%, nas misturas de 50%, 60% e 70% as temperaturas são as seguintes: 60,9°C, 64,1°C e 68,0°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 73,8°C e 77,3°C. A temperatura máxima que pode ser atingida para os 10% evaporados é de 65°C pela portaria da ANP 309. Com isso, até 60% da mistura de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro das especificações da ANP.

A temperatura dos 50% evaporados para as misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado está na faixa de 71,1°C a 77,4°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da ANP (máximo de 80°C).

A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado fossem evaporados foi entre 147,8°C a 165,8°C para as misturas com concentrações de 0% até 40% de etanol hidratado. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 50% e 100% de etanol hidratado esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 77,4°C a 78,1°C. A faixa de temperatura da gasolina C pela portaria da ANP 309, varia de 145,0°C a 190,0°C.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, ficando entre 165,5°C a 199,5°C para as misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado com concentrações de 0% até 80% de etanol. Para as misturas com 90% e 100% de etanol hidratado foi de 78,4 e 104,6°C (a temperatura máxima, segundo a portaria da ANP 309, é de 220°C).

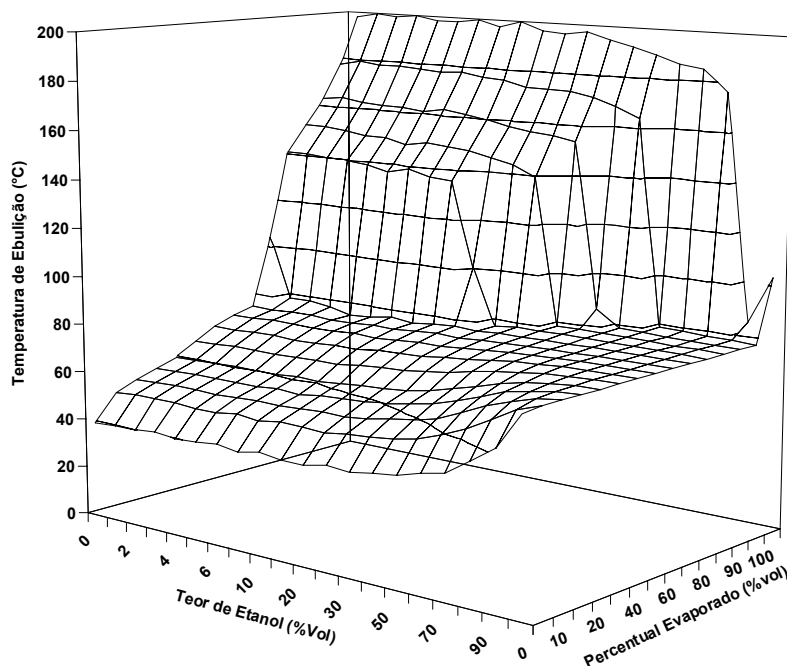


Figura 4-13: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado (BR Distribuidora).

Analisando a Figura 4-13 a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 39,4°C para 76,5°C com aumento da concentração de etanol hidratado na mistura (0 a 100%). Há um aumento devido à adição de 25 % de etanol anidro na gasolina e comparando com ponto de ebulição inicial da gasolina C (25% etanol anidro) a sua variação foi pequena.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina (25% etanol anidro) e etanol hidratado varia de 53,7°C até 59,3°C para as misturas 0% até 40%, nas misturas de 50% e 60% as temperaturas são: 61,7°C e 65,7°C, e nas misturas de 70%, 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 70°C e 77,4°C. A temperatura máxima que pode ser atingida de evaporado na destilação de 10% é de 65°C pela portaria da ANP 309, com isso até 50% da mistura de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro das especificações da ANP. A temperatura dos 50% evaporados variou na faixa de 72,5°C a 77,4°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da ANP que o máximo de 80°C. A temperatura de

destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado fossem evaporados foi entre 154°C a 162,8°C para as misturas com concentrações de 0% até 30% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 40 e 100% de etanol hidratado esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 77,4 °C a 85,3°C. A faixa de temperatura da gasolina C pela portaria da ANP 309 varia de 145,0°C a 190,0°C.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 176,2°C a 198,1°C para as misturas gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado com concentrações de 0% ate 80% de etanol hidratado. Para as misturas com 90% e 100% de etanol foi de 83,3°C e 103,1°C.

Nas Figuras 4-14, 4-15 e 4-16 têm-se as análises da destilação da gasolina Tequimar.

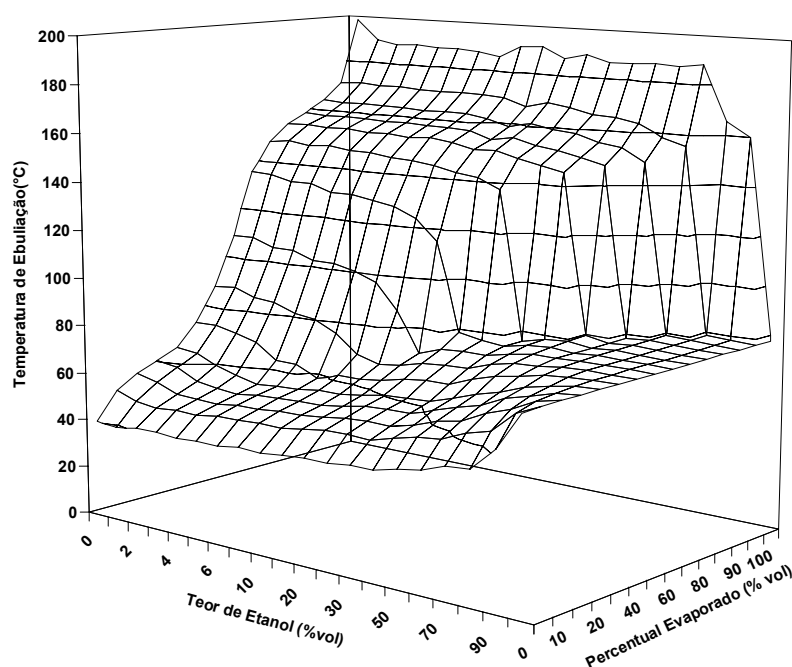


Figura 4-14: Efeito do etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro (Tequimar).

Analisando a figura 4-14, pode-se perceber que a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 40,3°C para 76,8°C (etanol puro) com o aumento da concentração de etanol anidro na mistura (0% a 100%). Portanto, para misturas com concentrações de etanol anidro elevadas o ponto inicial de ebulição (PIE) ocorrerá numa temperatura bem mais alta, podendo chegar a 76°C, se comparado com o PIE da gasolina pura que ocorre numa temperatura próxima a 34°C.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina A e etanol anidro varia de 56,7°C até 57,7 °C para as misturas 0% até 40%, nas misturas de 50% a 70% é de 60,9°C, 62,8°C e 67,4°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 70,9°C e 77,6°C.

A temperatura dos 50% evaporados das misturas de gasolina A e etanol anidro está na faixa de 86,8°C a 108,7°C para as misturas de 0% a 10% e para as faixas de 15% a 100% ficou de 70,2°C a 77,9°C. A temperatura dos 90% evaporados variou de 163,4°C a 149,4°C para as misturas com concentrações de 0% até 60% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 70% e 100% de etanol anidro esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 77,7 °C a 79,1°C, aproximando-se do álcool puro.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 160°C a 198,4°C para as misturas de gasolina A e etanol anidro com concentrações de 0% até 90% de etanol. Para a mistura com 100% de etanol anidro foi de 77,7°C.

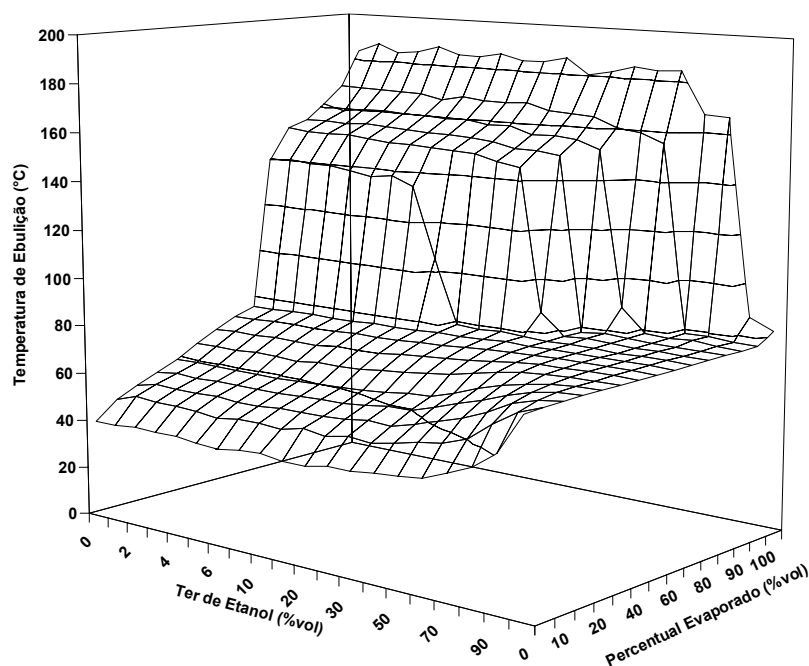


Figura 4-15: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado (Tequimar).

Na Figura 4-15, a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 40,6°C para 76,7°C com aumento da concentração de etanol hidratado na mistura (0% a 100%).

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado varia de 51,9°C até 58,3 °C para as misturas 0% ate 40%, nas misturas de 50%, 60% e 70% as temperaturas são as seguintes: 61,2°C, 64,1°C e 68,3°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 73,1°C e 77,5°C. A temperatura máxima que pode ser atingida para os 10% evaporados é de 65°C pela portaria da ANP 309. Com isso, até 60% da mistura de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro das especificações da ANP.

A temperatura dos 50% evaporados para as misturas de gasolina e etanol hidratado está na faixa de 72,9°C a 77,5°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da ANP (máximo de 80°C).

A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol fossem evaporados foi entre 152,3°C a 161,2°C para as misturas com concentrações de 0% até 40% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 50% e 100% de etanol esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 77,5°C a 87,9°C. A faixa de temperatura da gasolina C pela portaria da ANP 309, varia de 145,0°C a 190,0°C.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de C (20% etanol anidro) e etanol hidratado fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 167°C a 183,7°C para as misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado com concentrações de 0% ate 80% de etanol hidratado. Para as misturas com 90% e 100% de etanol hidratado foi de 81,7°C a 86,2°C(a temperatura máxima, segundo a portaria da ANP 309, é de 220°C).

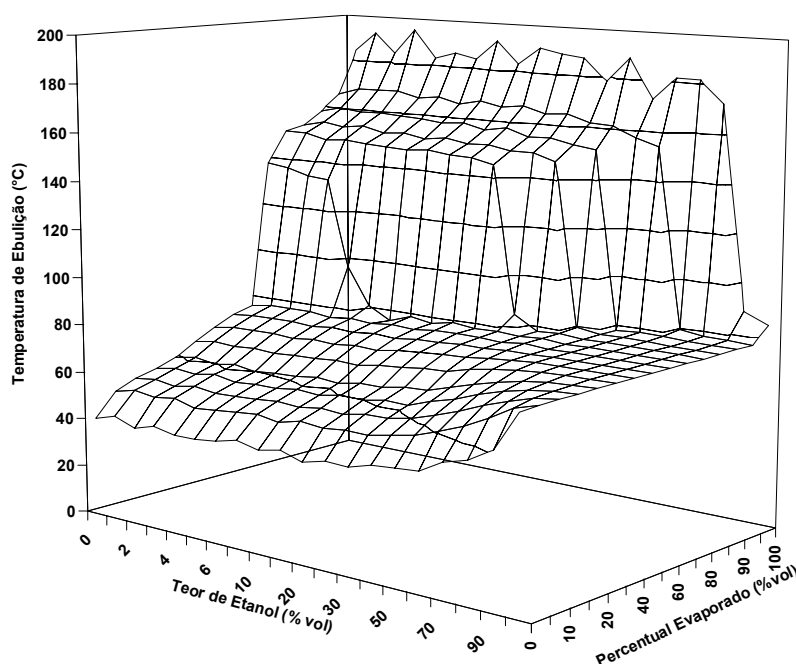


Figura 4-16: Efeito do teor etanol sobre a curva de destilação das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado (Tequimar).

Analisando a Figura 4-16 a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 41,2°C para 76,9°C com aumento da concentração de etanol hidratado na mistura (0% a 100%).

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado varia de 54,1°C até 58°C para as misturas 0% ate 30%, nas misturas de 40%, 50% e 60% as temperaturas são: 60,1°C, 63°C e 66,2°C, e nas misturas de 70%, 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 70,1°C e 77,5°C. A temperatura máxima que pode ser atingida de evaporado na destilação de 10% é de 65°C pela portaria da ANP 309, com isso ate 50% da mistura de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro das especificações da ANP. A temperatura dos 50% evaporados variou na faixa de 73°C a 77,5°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da ANP que o máximo de 80°C. A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado fossem evaporados foi entre 152,2°C a 158,3°C para as misturas com concentrações de 0% até 40% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 50% e 100% de etanol hidratado esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 77,5 °C a 78°C. A faixa de temperatura da gasolina C (25% etanol anidro) pela portaria da ANP 309 varia de 190,0°C a 145,0°C.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 172,4°C a 184,1°C para as misturas gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado com concentrações de 0% ate 80% de etanol hidratado. Para as misturas com 90% e 100% de etanol foi de 83,9°C a 88,1°C.

4.5 SISTEMAS TERNÁRIOS

Na Figura 4-17 é apresentada a localização da região de uma fase das misturas de gasolina C (20% e 25%) a 37,8°C em relação aos sistemas ternários água/etanol/tolueno e água/etanol/2,2,4-trimetilpentano a 25°C.

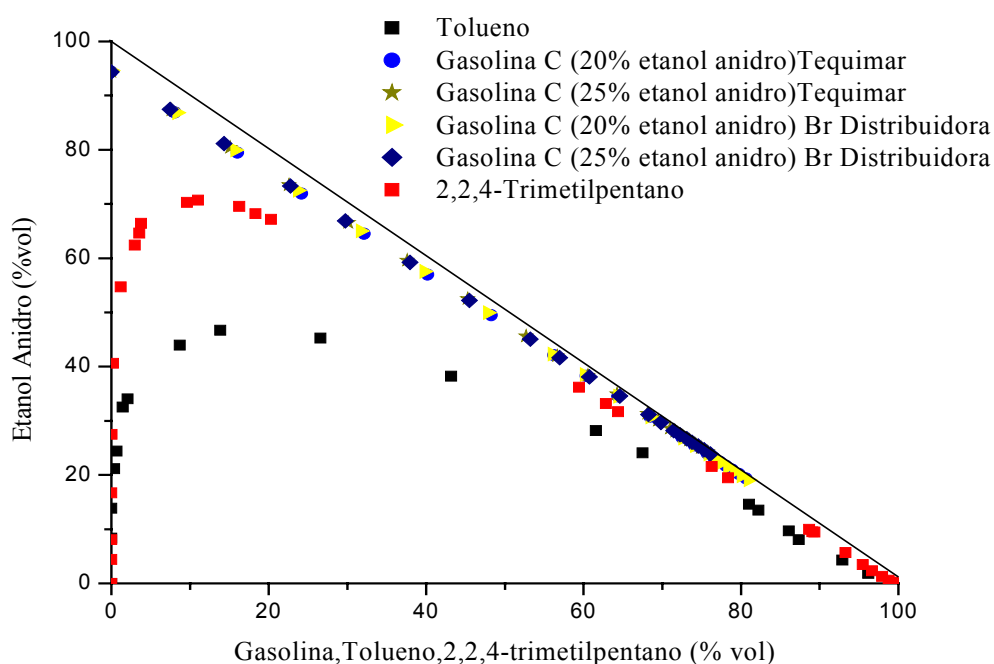


Figura 4-17: Localização das misturas de gasolina C (20% e 25% etanol anidro) (BR Distribuidora) e etanol hidratado a 37,8°C em relação ao sistema água/etanol/tolueno e água/etanol/2,2,4-trimetilpentano a 25°C. Dados de PESCHKE & SANDLER (1995).

Na Figura 4-17 observa que as misturas de gasolina C (20% e 25% etanol anidro) (BR Distribuidora e Tequimar) e etanol hidratado a 37,8°C localizam-se na região de uma fase. A gasolina pura é quase imiscível na água. O etanol é completamente miscível na gasolina e na água em todas as concentrações. Com uma proporção suficientemente alta de etanol em um sistema, a gasolina e a água tornam-se completamente miscíveis.

4.6 PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DAS MISTURAS DE GASOLINA

Os parâmetros do modelo NRTL foram estimados segundo o procedimento descrito no tópico 3.4.5.1. Considerando o flex fuel como uma mistura pseudoternária, água(1)/álcool anidro(2)/gasolina(3) , há um total de seis parâmetros binários de interação intermolecular (A_{12} , A_{21} , A_{13} , A_{31} , A_{23} , A_{32}) e três parâmetros de não-aleatoriedade ($\alpha_{12} = \alpha_{21}$, $\alpha_{13} = \alpha_{31}$, $\alpha_{23} = \alpha_{32}$) para o modelo NRTL.

Para estimar os parâmetros binários A_{23} , A_{32} e α_{23} foram usados os dados da mistura pseudobinária etanol anidro/gasolina. Esses parâmetros foram mantidos fixos na estimativa dos parâmetros A_{12} , A_{21} , A_{13} , A_{31} , α_{12} e α_{31} em que foram empregados os dados das misturas pseudoternárias. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4-2.

Para as pressões de vapor foram empregados os valores medidos neste trabalho para o etanol anidro e para a gasolina A. Para a água foi usado o valor obtido através da equação de Antoine (BRIDGEMAN AND ALDRICH, 1964).

Tabela 4-2: Parâmetros de interação molecular (A) e parâmetros de não-aleatoriedade (α) do modelo NRTL para a mistura água (1)/etanol (2)/gasolina (3) (BR Distribuidora e Tequimar).

BR Parâmetros	BR Valores Estimados	BR Parâmetros	BR Valores Estimados	Tequimar Parâmetros	Tequimar Valores Estimados	Tequimar Parâmetros	Tequimar Valores Estimados
A ₁₂	-649,64	α_{12}	0,282	A ₁₂	202,75	α_{12}	0,3574
A ₂₁	3999,3	α_{13}	0,401	A ₂₁	196,2	α_{13}	0,247
A ₁₃	3731,3	α_{23}	0,407	A ₁₃	2777,7	α_{23}	0,470
A ₃₁	1098,9			A ₃₁	875,29		
A ₂₃	294,17			A ₂₃	315,47		
A ₃₂	505,97			A ₃₂	497,61		

Nas Figuras 4-18, 4-19, 4-20, 4-21, 4-22 e 4-23 são mostradas as curvas de pressão de vapor calculadas utilizando o modelo NRTL e as curvas medidas experimentalmente. As Figuras 4-24, 4-25 e 4-26 mostram os desvios entre os valores calculados e experimentais de pressão absoluta. Os valores de pressão de vapor calculados e os desvios entre os valores calculados e experimentais são mostrados nas Tabelas B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6 do Apêndice B.

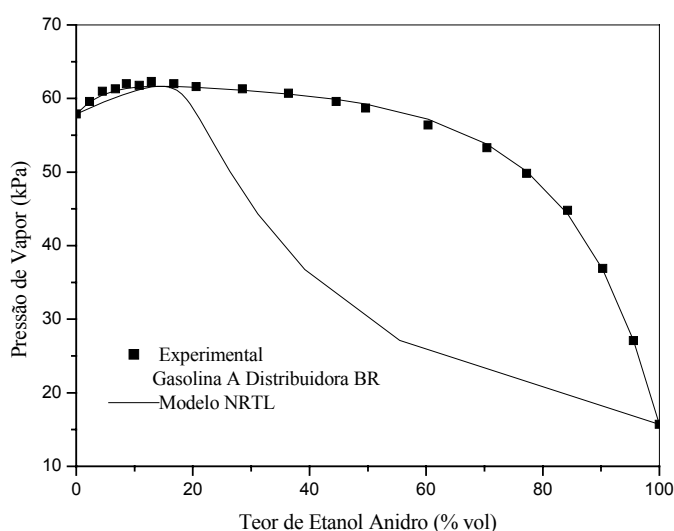


Figura 4-18: Pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro a 37,8°C (BR Distribuidora).

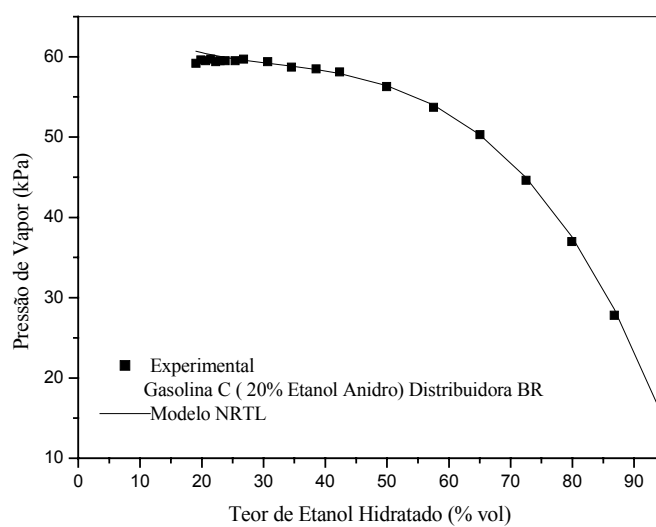


Figura 4-19: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Distribuidora BR).

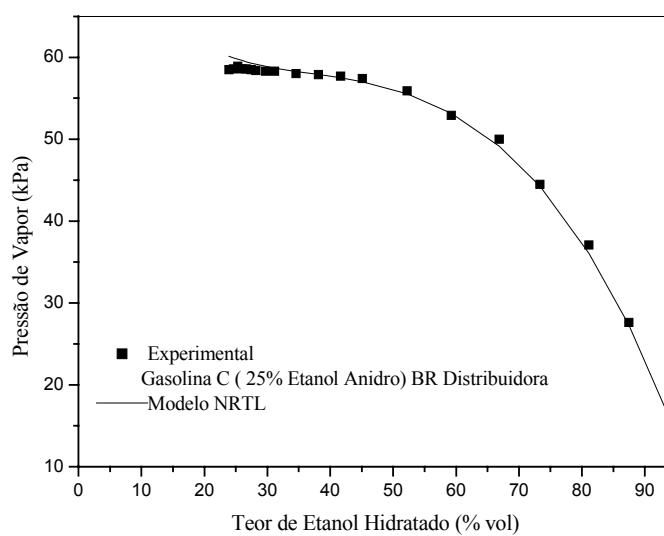


Figura 4-20: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Distribuidora BR).

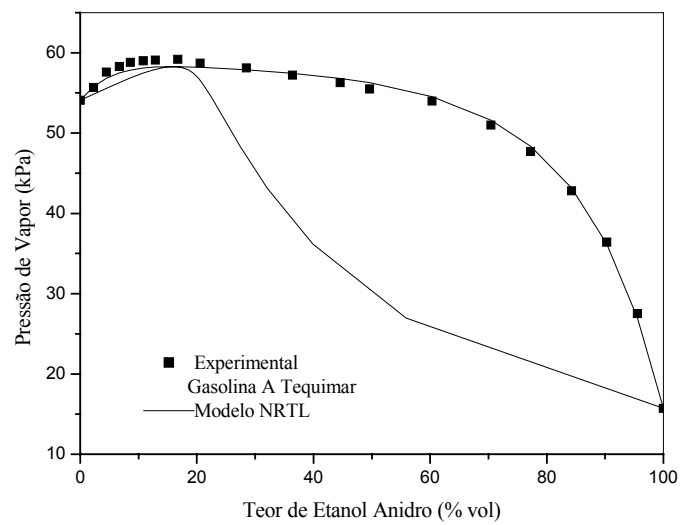


Figura 4-21: Pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro a 37,8°C (Tequimar).

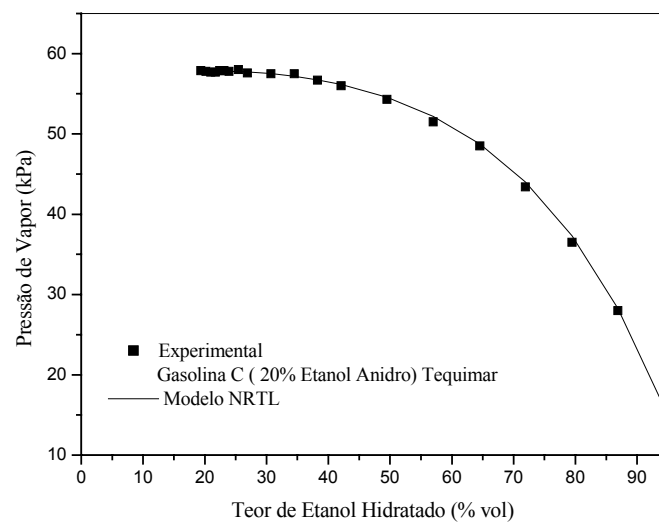


Figura 4-22: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Tequimar).

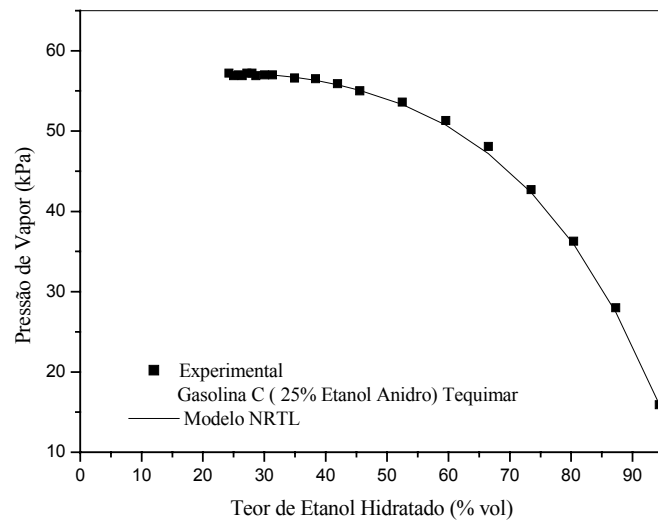


Figura 4-23: Pressão de vapor das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado anidro a 37,8°C (Tequimar).

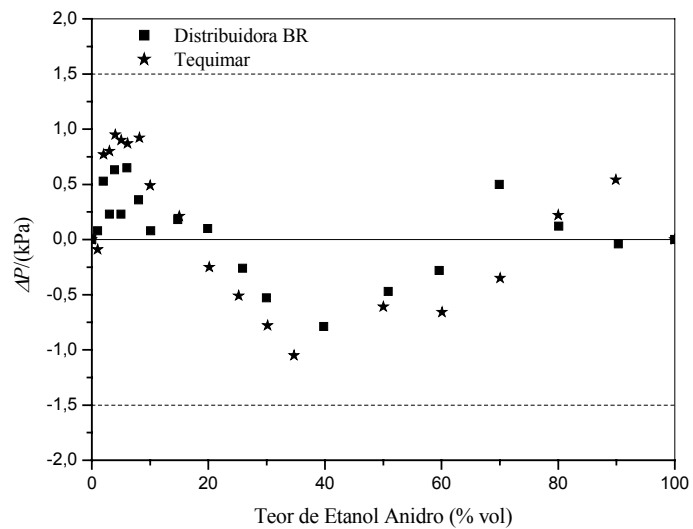


Figura 4-24: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das mistura de gasolina A (BR Distribuidora e Tequimar).

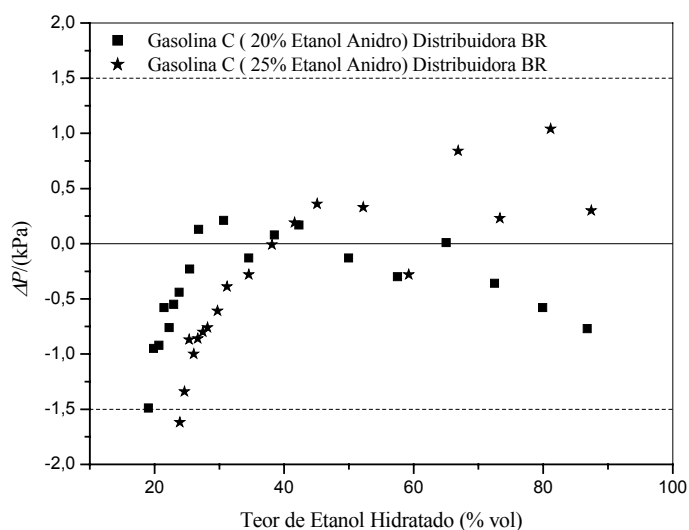


Figura 4-25: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das mistura de gasolina C (20 e 25% etanol andiro) (BR Distribuidora).

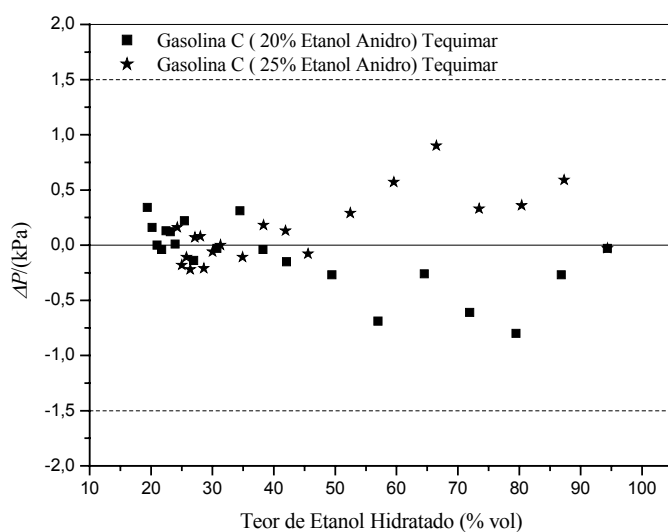


Figura 4-26: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das mistura de gasolina C (20 e 25% etanol andiro) (Tequimar).

Analisando as Figuras 4-19, 4-20, 4-22 e 4-23 percebem-se que a correlação da pressão de vapor de misturas flex fuel foi satisfatória. O sistema gasolina/etanol das Figuras 4-18 e 4-21 é fortemente não-ideal apresentando desvio positivo em relação a lei de Raoult, ocorrendo um ponto de azeotropia de máximo. Nas Figuras 4-24, 4-25 e 4-26 são mostrados os desvios entre os valores calculados e experimentais de pressão

absoluta, observando-se que os valores estão bem abaixo do desvio padrão experimental considerado de 1,5 kPa pelo equipamento MINIVAP VPSH utilizado para a medição de dados de pressão de vapor, exceto um desvio médio da Figura 4-25 esta acima do desvio padrão.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A tecnologia flex fuel possibilita em veículos automotivos total liberdade de escolha do combustível a usar, permitindo o uso de álcool etílico hidratado, de gasolina C ou qualquer mistura desses combustíveis.

A partir das análises da pressão de vapor foi observado que a presença do etanol e da água presente no álcool hidratado afeta a volatilidade do flex fuel em relação à gasolina. Na gasolina A, a pressão de vapor, em geral, aumenta na faixa entre 0% e 15% de etanol, em seguida diminuiu gradativamente com o aumento do teor de etanol na mistura. Já na gasolina C, variando o teor de oxigenado de 20% a 25% de etanol anidro, não há aumento significativo da pressão de vapor até 15% em volume de etanol hidratado, observando-se, em seguida, a diminuição gradativa. Considerando o flex fuel como uma mistura pseudoternária, com os resultados obtidos da correlação da pressão de vapor de misturas flex fuel pode-se concluir que o uso do modelo NRTL foi satisfatório. Como o sistema gasolina/etanol é fortemente não ideal, a predição da pressão de vapor das misturas de gasolina A e etanol anidro, e gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado, apresentou desvios positivos da idealidade, ocorrendo um ponto de azeotropia de máximo. Os desvios entre os dados experimentais e calculados em toda faixa de concentração a 37,8°C foram inferiores ao desvio padrão experimental de 1,5 kPa do equipamento MINIVAP VPSH. A massa específica das misturas aumenta com o teor de etanol anidro e etanol hidratado que são mais densos que a gasolina.

Analisando-se as curvas de destilação nas misturas flex fuel pode-se concluir que a adição de etanol tem efeito em todos os pontos da curva. A temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) variou de 37,1°C a 76,8°C nos primeiros 10% evaporados das misturas. Este aumento deve-se ao fato de que a temperatura de ebulição do etanol é

mais alta que a temperatura de ebulição dos componentes leves da gasolina. A temperatura de ebulição dos componentes médios e dos componentes pesados das misturas diminuíram, mas continuaram dentro das especificações da Portaria 309 da ANP.

Devido ao destaque que o flex fuel vem conquistando no mercado automotivo, o presente trabalho contribuiu para uma melhor compreensão das propriedades deste novo produto.

A volatilidade dos componentes da gasolina é determinada com base nas propriedades de pressão de vapor de Reid e curva de destilação. A curva de destilação dá uma idéia da volatilidade da gasolina ao longo da faixa de destilação, enquanto que a pressão de Reid é um bom indicador de volatilidade de fração leve da gasolina. Portanto os dados medidos neste trabalho da pressão de vapor podem ser correlacionados com dados de destilação em estudos posteriores. Também sugere-se a correlação simultânea dos dados de pressão de vapor das gasolinas BR e Tequimar considerando como pseudo componentes as frações de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos (PONA). Com isso será possível representar ambas as gasolinas por um mesmo conjunto de parâmetros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M., Statistical thermodynamics of liquid-mistures new expression for excess gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, vol. 21, p- 116-128, 1975.

ANP Agência nacional do petróleo. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/portarias/2001/Portaria ANP_309_2001.pdf](http://www.anp.gov.br/portarias/2001/Portaria_ANP_309_2001.pdf)>, acesso em: 19/07/2004.

ASTM D 86. “Standard Test Method for Distillation of petroleum products at atmospheric pressure”, Annual Book of ASTM Standards. vol.05.01, p. 31-38, 2001.

ASTM D 4052. “Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products”, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.02, p. 715-732, 2001.

ASTM D 4057. “Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products”, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.02, p. 715-732, 2001.

ASTM D 5191. “Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)”, Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.03, p. 200-204, 2001.

ASTM D 6378. “Standard Test Method for Determination of Vapor pressure (VP_x) of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon-Oxygenate Mixtures (Triple Expansion Method)”, Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.04, p. 619-624, 2001.

Automóveis galeria de inventores brasileiros. Disponível em: <http://inventabrasilnet.t5.com.br/yautomoto.htm>, acesso em: 22/05/2005.

BRIDGEMAN, O.C.; ALDRICH, E. W., Vapor pressure tables for water, *J. Heat Transfer*, v.86, p. 279-286. 1964.

CARVALHO, L. C. C., Álcool: não podemos perder o ônibus. *Gazeta Mercantil*, 6/12/1996.

CARVALHO, L. C. C., Mais oportunidades que ameaças. *Agroanalysis*, p. 36-38, 6/09/1997.

CARVALHO, L. C. C., Mercado nacional e internacional do açúcar e do álcool. *AIAA*, Palestra apresentada no PENSA/FEA/USP, 24/04/1997.

CESAR, M. C., Barreiras afastam álcool brasileiro dos EUA. *Gazeta Mercantil*, 11/7/1997.

CRUZ, M. J. F. Determinação experimental e predição da pressão de vapor de gasolina com aditivos oxigenados. 100p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. Bol. Téc. Petrobrás, Rio de Janeiro, 46. p. 256-269, 2003.

MELO, J., Processo de produção de álcool e geração de vapor. 172p. Relatório de Estágio Curricular. Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

SOUZA, M. A., Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanques. 141p. Dissertação de Mestrado Profissional Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G., Application of a generalized maximum likelihood method in reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data, *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, v.14, p. 41-52, 1997.

FREDENSLUND, A. A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity in nonideal, *AIChE J.* v. 21, p. 1086-1099, 1975.

FRENCH, R.; MALONE P. Phase equilibria of ethanol fuel blends. *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, p. 97-110, 2004.

GRABNER INSTRUMENTS MINIVAP VPS, Operaton Manual Viena, Version. 1.29, 2001.

LANZER, T.; MEIEN VON O. F.; YAMAMOTO, C. C., Apredictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline. *Fuel*, p. 1-6, 2005.

LETCHER, T. M.; HEYWARD, C.; WOOTTO S.; SHUTTLEWOETH, B. Ternary phase diagrams for gasoline-water-alcohol mistures. *Fuel*, v. 65, p. 891-894, 1986.

LETCHER, T. M.; SISWANA, P. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures of na alkanol-water-a mehyl substituted benzene at 25°C. *Fluid phase Equilibria*, v. 74, p. 203-217, 1992.

MADUREIA, L. A. O que é gasolina? Disponível em: <<http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigo/gasolina.html>>, acesso em 27/04/2005.

OLIVEIRA, F. S.; TEXEIRA, L. G.; ARAUJO, M. C. U.; KORN, M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. *Fuel*, p. 917-923, 2004.

PESCHKE, N.; SANDLER, S. I. Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate-water-hydrocarbon mistures 1. *J. Chem. Eng*, v. 40, p. 315-320, 1995.

PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F. *et al.* Computer calculation for multicomponent vapour liquid and liquid-liquid equilibria. New Jersey. p. 353, Prentice Hall, 1980.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. M.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. New Jersey. 2 ed. Prentice Hall, 1986.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* v.14, p. 135, 1968.

REVISTA VEJA. Os flex fuel fazem sucesso no Brasil e, na Europa e nos EUA, os combustíveis orgânicos começam a ganhar a ruas. Ed 1908, ano 38, nº 23, Editora Abril, 8 de Junho de 2005.

SKRZECZ, A.; SHAW, D.; MACZYNSKI, A. J. *Phys. Chem.* V.28, p. 982-1235, 1999.

STEPHENSON, R. M. Mutual solubilities: water-ketones, water-ethers and water-gasoline-alcohol. *J. Chem. Eng. Data.* v. 37(1), p. 80-95, 1992.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium new expression for excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* V. 86. p. 127-130, 1964.

ZARPELON, F. As especificações do álcool focada para o mercado mundial. Disponível < [http:// www.udop.com.br/biblioteca/arquivos/28_10_02_zarpelon.doc](http://www.udop.com.br/biblioteca/arquivos/28_10_02_zarpelon.doc)>, acesso em: 31/03/2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS

A seguir são apresentados os dados experimentais da pressão de vapor (DVPE) e pressão absoluta das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora e tequimar.

Tabela A-1: Pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Distribuidora BR a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Distribuidora Br		
	Gasolina A	Gasolina C(20% Etanol Anidro)	Gasolina C(25% Etanol Anidro)
0	57,1	57,9	57,3
1	58,8	58,4	57,3
2	60,0	58,7	57,4
3	60,3	58,4	57,2
4	61,3	58,2	57,2
5	60,7	58,4	57,1
6	61,2	58,0	57,0
8	60,8	58,0	56,8
10	60,5	58,1	56,8
15	60,3	57,8	56,4
20	59,5	57,0	56,5
25	58,6	56,3	56,0
30	57,8	56,2	55,8
40	55,8	54,0	53,8
50	52,4	51,3	51,6
60	49,2	48,2	48,5
70	44,4	43,4	43,9
80	36,9	36,7	36,9
90	27,3	27,6	27,4
100	15,7	14,8	14,7

Tabela A-2: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado (kPa) Distribuidora BR a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Distribuidora Br		
	Gasolina A	Gasolina C(20% Etanol Anidro)	Gasolina C(25% Etanol Anidro)
0	57,9	59,2	58,5
1	59,6	59,6	58,6
2	61,0	59,5	58,9
3	61,3	59,7	58,6
4	62,0	59,4	58,6
5	61,8	59,5	58,5
6	62,3	59,5	58,4
8	62,0	59,5	58,3
10	61,6	59,7	58,3
15	61,3	59,4	58,0
20	60,7	58,7	57,9
25	59,6	58,5	57,7
30	58,7	58,1	57,4
40	56,4	56,3	55,9
50	53,3	53,7	52,9
60	49,8	50,3	50,0
70	44,8	44,6	44,5
80	36,9	37,0	37,1
90	27,1	27,8	27,6
100	15,7	15,3	15,1

Tabela A-3: Pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Tequimar		
	Gasolina A	Gasolina C (20% Etanol Anidro)	Gasolina C (25% Etanol Anidro)
0	53,4	55,6	55,2
1	55,1	55,6	55,2
2	56,4	55,5	55,0
3	57,2	55,8	55,1
4	57,4	55,8	55,1
5	57,4	55,6	55,1
6	57,2	55,6	55,0
8	57,3	55,6	55,3
10	56,9	55,4	55,0
15	56,4	55,2	54,7
20	55,4	55,1	54,5
25	54,7	54,6	54,0
30	54,4	54,3	53,1
40	52,2	52,4	51,8
50	49,7	49,6	49,6
60	46,8	46,6	46,4
b0	42,3	41,7	41,9
80	36,5	35,8	35,8
90	27,8	27,7	27,6
100	15,6	15,7	15,4

Tabela A-4: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Tequimar		
	Gasolina A	Gasolina C (20% Etanol Anidro)	Gasolina C (25% Etanol Anidro)
0	54,1	57,9	57,2
1	55,7	57,8	56,9
2	57,6	57,7	57,0
3	58,3	57,7	56,9
4	58,8	57,9	57,2
5	59,0	57,9	57,2
6	59,1	57,8	56,9
8	59,2	58,0	57,0
10	58,7	57,6	57,0
15	58,1	57,5	56,6
20	57,2	57,5	56,5
25	56,3	56,7	55,9
30	55,5	56,0	55,0
40	53,5	54,3	53,6
50	51,0	51,5	51,3
60	47,7	48,5	48,1
70	42,8	43,4	42,7
80	36,4	36,5	36,3
90	27,5	28,0	28,0
100	15,7	15,9	15,9

A seguir são apresentados os dados experimentais das curvas de destilação das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Br Distribuidora e Tequimar.

Tabela A-5: Curvas de destilação de gasolina A e etanol anidro Distribuidora BR – Temperaturas de evaporação (°C).

Pontos da Curva de Destilação (°C)	Concentração de Etanol Anidro (%)																			
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
PIE	37,1	35,6	35,8	35,9	37,7	36,7	37,2	37,8	38,7	38,1	40,1	40,9	40,8	42,4	44,1	46,4	49,7	55,2	64,4	76,8
5%	44,7	44,7	44,8	46,0	45,2	47,4	47,1	47,8	49,0	49,7	50,7	50,1	51,9	53,9	55,0	57,3	62,1	64,7	73,2	77,6
10%	50,6	50,6	48,6	48,7	49,0	50,0	50,3	50,8	52,1	52,6	53,7	54,0	55,1	57,4	59,5	62,3	67,1	70,5	75,6	77,6
15%	55,8	55,8	53,0	50,9	51,3	52,2	52,6	53,2	54,5	55,3	56,5	56,6	58,1	60,8	63,1	66,3	70,7	73,5	76,5	77,7
20%	60,6	60,6	57,7	54,4	52,6	54,4	55,1	55,3	56,8	57,7	59,0	59,4	61,0	63,8	66,5	69,6	73,1	75,0	76,9	77,7
30%	71,1	71,1	69,6	67,3	62	60,6	59,6	59,9	61,5	62,7	63,9	64,6	66,3	68,9	71,4	73,7	75,7	76,4	77,3	77,7
40%	84,0	84,0	83,3	82,8	79,8	78,5	73,6	63,6	65,8	67,2	68,2	69,0	70,7	72,7	74,2	75,9	76,8	77,0	77,5	77,7
50%	100,9	100,9	99,6	99,4	97,7	97,7	95,8	92,7	84,4	71,1	71,9	72,2	73,7	75	75,8	77,0	77,5	77,3	77,6	77,7
60%	118,9	118,9	117,9	117,5	116,4	115,4	114,8	109,7	113	103,8	75,3	74,1	75,7	76,5	76,7	77,5	77,7	77,5	77,7	77,7
70%	136,1	136,1	136	135,5	134,6	133,6	133,2	132	131,9	128,6	122,9	80,4	77,8	77,7	77,3	78,0	78,0	77,7	77,7	77,7
80%	151,5	151,5	150,9	151,4	151,2	151,1	148,6	150,1	149,1	148	144,5	140,0	139,4	80,0	77,9	77,9	78,4	77,8	77,8	77,7
85%	160,3	160,3	160,3	159,3	159	158,9	159,3	158,6	156,8	156,4	153,0	150,0	149,5	144,6	78,1	78,4	78,6	77,8	77,9	77,7
90%	170,3	170,3	169,4	168,9	169,2	168,8	168,7	168,5	169	166,8	164,4	163,8	161,6	158,2	152,9	78,7	78,9	78,0	77,9	77,7
95%	184,2	184,2	183,3	181,9	182,9	182,4	182,4	182,8	182,5	181,8	178,1	180,1	178,0	174,2	170,9	165,0	151,7	78,3	78,2	77,7
PFE	201,9	201,9	199,5	200,3	201,6	200,2	201,9	201,9	202,1	200,4	201,3	199,5	198,1	196,3	204,4	199,6	189,3	193	177,3	98,7
Resíduo	1,2	1,2	1,2	1	1,1	1,2	1	1	1,2	1	0,4	1	1	0,7	0,8	0,8	0,8	0,6	0,4	0

Tabela A-6: Curvas de destilação de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR – Temperaturas de evaporação (°C).

Pontos da Curva de Destilação (°C)	Concentração de Etanol Hidratado (%)																			
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
PIE	39,2	39,5	39,8	39,8	40,5	39,9	39,1	39,5	39,5	40,8	40,8	40,1	41,6	42,6	43,5	45,6	48,4	55,2	62,6	76,5
5%	50,2	49,4	50,4	50,4	50,2	50,8	50,5	50,7	50,7	50,7	51,2	51,0	52,4	52,8	55,4	57,9	60,9	69,6	74,0	77,1
10%	53,3	52,6	53,5	53,5	53,4	54,1	54,0	54,2	54,2	54,4	55,2	55,4	56,6	57,3	60,9	64,1	68,0	73,8	75,9	77,3
15%	55,8	55,2	56,2	56,4	56,1	57,0	57,0	57,1	57,1	57,7	58,4	58,8	60,1	61,9	65,3	68,7	72,1	75,5	76,7	77,3
20%	58,4	57,8	59,0	59,1	58,9	59,8	59,8	59,9	60,1	60,8	61,5	62,4	63,5	65,8	68,9	71,9	74,2	76,3	77,0	77,4
30%	63,4	63,1	64,1	64,2	64,1	64,8	65,0	65,2	65,3	66,1	67,2	68,2	69,3	71,3	73,3	75,0	76,0	77,0	77,2	77,4
40%	67,9	67,8	68,6	68,8	68,5	69,1	69,3	69,6	69,8	70,5	71,5	72,3	72,7	74,1	75,3	76,4	76,7	77,3	77,3	77,4
50%	71,1	71,1	72,2	72,3	71,9	72,4	72,5	73,0	73,2	73,5	74,2	74,7	74,7	75,5	76,3	77,0	77,1	77,4	77,4	77,4
60%	73,3	73,3	74,7	74,8	73,9	74,7	74,7	75,2	75,4	75,3	75,9	76,2	76,0	76,4	76,9	77,4	77,2	77,5	77,4	77,4
70%	122,9	119,3	119,9	117,7	117,8	116,1	100,7	78,3	78,2	76,9	77,3	77,5	76,7	76,9	77,2	77,6	77,4	77,6	77,5	77,4
80%	142,1	140,8	142,2	142,4	141,1	142,0	141,2	139,5	139,2	137,4	95,9	79,5	77,3	77,3	77,5	77,9	77,5	77,7	77,5	77,4
85%	154,0	152,6	152,6	151,8	151,7	153,5	152,6	150,3	150	148,6	145,8	144	133,8	77,6	77,7	78,1	77,5	77,7	77,5	77,4
90%	165,8	163,9	164,7	163,9	163,0	164,8	163,5	162,6	162,1	160,6	157,9	156,7	154,8	147,7	78,1	78,5	77,7	77,8	77,6	77,4
95%	180,8	178,2	179,6	179,7	177,1	180,5	179,3	178,1	177,5	177,6	174,4	172,6	171,8	166,8	165,1	136,4	78,0	78,0	77,7	77,4
PFE	199,5	198,2	198,5	199,1	196,8	199,2	198,5	199	197,3	197,0	196,0	194,8	194,0	194,6	199,2	186,0	191,7	165,2	78,4	104,6
Resíduo	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	1,2	0,9	0,7	0,7	0,9	0,3	0,4	0,7	0,5	0,5	0,9	0,7	0,8	0,1	0,0

Tabela A-7: Curvas de destilação de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR – Temperaturas de evaporação (°C).

Pontos da Curva de Destilação (°C)	Concentração de Etanol Hidratado (%)																			
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
PIE	39,4	39,8	39,8	41,0	39,7	40,5	41,3	40,2	41,8	40,6	40,4	42,3	41,7	43,3	44,3	47	49	55,4	62,2	76,5
5%	50,2	50,7	51,0	50,9	50,2	50,2	51,5	50,4	51,7	51,5	51,2	52,6	53,2	54,1	56,1	59,4	63,3	68,7	74,0	77,3
10%	53,7	54,1	54,4	54,2	53,9	54,2	54,9	54,4	55,1	55,4	55,4	56,4	58,0	59,3	61,7	65,7	70,0	73,4	76,1	77,4
15%	56,7	57,0	57,2	57,2	57,0	57,1	57,8	57,1	58,3	58,8	59,1	60,3	61,8	63,6	66,4	69,9	73,4	75,3	76,7	77,4
20%	59,6	59,7	60,0	60,1	60,0	60,1	60,7	60,3	61,3	61,9	62,4	63,5	65,2	67,4	70,1	72,7	75,1	76,2	77,1	77,4
30%	64,6	64,9	65,4	65,3	65,1	65,3	65,9	65,8	66,8	67,4	68,0	69,2	70,5	72,4	74,0	75,4	76,5	76,9	77,3	77,4
40%	69,3	69,3	69,8	69,8	69,5	69,6	70,3	70,1	71,0	71,6	71,9	72,8	73,7	74,8	75,9	76,5	77,1	77,2	77,4	77,4
50%	72,8	72,6	73,1	73,0	72,5	72,7	73,4	73,0	73,7	74,3	74,2	74,9	75,5	76,2	76,7	77,0	77,4	77,3	77,5	77,4
60%	75,1	74,7	75,3	75,0	74,4	74,5	75,3	74,8	75,7	76,1	75,7	76,3	76,6	76,9	77,2	77,3	77,5	77,4	77,6	77,4
70%	104,0	78,5	78,5	76,9	75,1	75,5	77,0	76,0	77,0	77,5	76,6	77,3	77,4	77,5	77,5	77,6	77,7	77,5	77,6	77,4
80%	141,0	140,8	140,1	140,1	138,9	136,8	139,2	136,7	136	100,6	77,2	78,3	78,1	78,1	77,9	77,8	77,8	77,6	77,6	77,4
85%	151,9	152,0	151,1	149,8	149,6	147,5	149,4	148,3	147,6	145,6	143,5	139,5	78,4	78,4	78,2	78,0	77,9	77,7	77,7	77,4
90%	162,8	164,0	162,5	161,8	162,0	161,1	162,4	161,0	159,9	157,7	156,3	155,6	154,0	85,3	78,6	78,3	78,0	77,8	77,7	77,4
95%	177,3	179,5	178,1	178,5	177,7	177,0	177,8	176,2	175,9	173,3	173,4	173,2	171,2	168,4	164,1	78,8	78,5	78,1	77,8	77,4
PFE	198,1	199,7	199,2	199,9	198,1	198,5	199,8	197,4	199,7	196,7	195,8	197,2	194,6	192,1	189,4	186,5	184,8	176,2	83,5	103,1
Resíduo	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9	0,7	0,7	0,8	0,5	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,3	0,6	0,1	0,0

Tabela A-8: Curvas de destilação de gasolina A e etanol anidro Tequimar – Temperaturas de evaporação (°C).

Pontos da Curva de Destilação (°C)	Concentração de Etanol Anidro (%)																			
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
PIE	40,3	39,3	40,7	41,1	40,4	40,9	40,8	42,1	41,6	42,7	43,5	43,2	44,4	44,4	46,9	48,2	51,9	52,8	61,9	76,8
5%	51,6	48,5	47,3	47,9	47,8	48,9	49,3	49,6	49,7	50,9	52,2	52,6	52,2	54,7	56,8	57,9	62,2	64,8	73,2	77,4
10%	56,7	54,3	51,2	50,8	50,2	51,6	51,6	52,5	52,6	53,5	55	55,5	55,2	57,7	60,9	62,8	67,4	70,9	75,6	77,6
15%	60,3	58,9	54,6	53,1	52,4	53,6	54,0	54,8	54,8	56,1	57,7	58,1	58,3	61,2	64,4	66,7	71,1	73,8	76,5	77,6
20%	64,4	63,3	59,5	56,8	54,7	55,7	55,9	57,0	57,0	58,3	60,1	60,7	61,2	64,0	67,4	69,9	73,6	75,6	77,0	77,6
30%	73,6	73,5	71,4	69,2	63,0	63,0	58,4	61,3	61,5	62,5	64,9	65,9	66,1	69,6	72,5	74,1	76,3	77,1	77,5	77,6
40%	87,7	88,3	85,6	84,6	81,2	80,2	75,8	68,6	65,9	67,0	69,4	70,3	70,5	73,6	75,6	76,2	77,4	77,6	77,6	77,6
50%	108,7	109,0	105,9	105,5	102,6	102,6	100,3	97,1	86,8	70,2	73,2	73,9	73,8	76,1	77,4	77,3	77,9	77,8	77,7	77,6
60%	135,5	135,4	133,3	133,3	130,5	130,8	129,1	127,5	123,7	115,2	78,6	76,6	76,0	77,6	78,3	77,6	78,2	77,9	77,8	77,7
70%	147,7	149	147,9	148,5	147,4	147,5	146,4	145,7	144,9	142,7	141,5	137,8	75,9	78,5	79,0	77,9	78,4	78,0	77,8	77,7
80%	154,8	155,2	154,6	155,1	154,3	154,5	153,8	154,4	153,2	151,4	151,9	149,4	147,5	145,7	79,7	78,1	78,6	78,2	77,9	77,7
85%	158,6	158,2	158,4	158,3	158	158,2	157,9	157,9	157,3	154,3	156,2	153,7	152,3	150,7	148,0	78,4	78,8	78,3	77,9	77,7
90%	163,4	163	163,2	163,1	162,9	162,7	162,8	162,6	161,3	158,8	161,0	159,5	158,6	155,5	154,4	149,4	79,1	78,5	78,1	77,7
95%	170,6	170,9	170,5	170,5	169,9	170,1	170,2	170,3	169,4	166,3	169,1	167,5	165,3	164,8	163,5	158,4	155,4	78,9	78,4	77,7
PFE	198,4	189,6	188,0	188,6	187,9	188,0	187,2	185,8	190,5	191,5	186,8	188,9	186,2	186,7	187,3	186,7	188	165,7	160	77,7
Resíduo	0,7	0,9	0,7	0,8	0,6	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7	0,7	0,6	0,3	0,8	0,6	0,0

Tabela A-9: Curvas de destilação de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar – Temperaturas de evaporação (°C).

Pontos da Curva de Destilação (°C)	Concentração de Etanol Hidratado (%)																			
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
PIE	40,6	40,6	41,4	41,1	41,6	40,5	39,9	41,1	42,0	40,5	40,8	42,5	42,6	43,6	44,5	45,8	49,4	53,9	60,9	76,7
5%	47,8	50,9	49,8	50	49,6	48,5	49,7	50,1	49,6	51,5	50,1	51,9	51,1	53,2	55,4	56,9	60,1	67,6	73,6	77,4
10%	51,9	53,9	53,2	53,3	53,8	53,1	53,3	54,2	54,0	54,2	54,8	56,2	55,7	58,3	61,2	64,1	68,3	73,1	76,1	77,5
15%	55,3	56,8	56,3	56,6	56,5	56,3	56,5	57,1	57,2	57,5	58,5	59,7	59,9	62,8	66,0	68,9	72,6	75,4	76,9	77,5
20%	59,0	59,5	59,3	59,3	59,3	59,1	59,5	60	60,1	60,8	61,8	62,8	63,5	66,4	69,8	72,7	74,8	76,4	77,2	77,5
30%	64,3	64,5	64,4	65,0	64,7	64,4	65,4	65,5	65,7	67,0	67,6	69,0	70,0	72,3	74,4	75,9	76,7	77,2	77,4	77,5
40%	68,9	69,2	69,2	69,8	69,5	69,3	70,4	70,4	70,6	71,7	72,3	73,3	74,1	75,2	76,4	77,1	77,3	77,5	77,5	77,5
50%	72,9	72,9	73,2	73,6	73,4	73,4	74,1	73,9	74,1	75,0	75,1	75,9	76,4	76,7	77,3	77,6	77,5	77,6	77,5	77,5
60%	75,3	75,6	76,2	76,4	76,0	76,1	76,6	76,3	76,7	77,4	77,0	77,5	77,8	77,3	77,9	77,8	77,6	77,7	77,6	77,5
70%	139,6	140,5	139,6	139,7	138,7	136,9	138,2	134,6	105,6	78,9	78,1	78,7	78,3	77,7	78,1	78,0	77,6	77,7	77,6	77,5
80%	152,4	151,5	151,7	151,9	151,1	150,2	150,3	149,8	149,5	149,3	147,1	145,4	86,7	77,9	78,5	78,2	77,7	77,8	77,6	77,5
85%	155,2	155,7	155,1	155,8	155,3	155,0	154,5	154,4	154,1	153,3	151,3	151,2	150,3	77,9	78,8	78,4	77,7	77,9	77,7	77,5
90%	161,2	158,9	160,4	160,4	160,2	160	159,6	159,7	158,7	159,0	156,2	156,3	155,5	152,3	87,9	78,8	77,9	78,7	77,7	77,5
95%	168,6	168,6	168,3	167,9	167,8	166,1	167,9	167,0	166,9	167,6	165,1	164,7	164,3	160,5	159,1	155,6	78,2	78,4	77,8	77,5
PFE	183,7	187,3	184	185,1	187,7	184,9	184,7	186,6	184,3	184,4	186,7	180,2	182,2	185	183,9	184,4	167,2	167	86,2	81,7
Resíduo	0,8	0,6	0,9	0,9	0,5	0,8	0,8	0,7	0,6	0,9	0,5	0,9	0,9	0,5	0,5	0,4	0,8	0,3	0,2	0

Tabela A-10: Curvas de destilação de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar – Temperaturas de evaporação (°C).

Pontos da Curva de Destilação (°C)	Concentração de Etanol Hidratado (%)																			
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
PIE	41,2	43,8	40,5	43	41	41,5	42,2	44,5	42,6	44,4	41,3	43,9	43,5	46,2	46,9	47,8	52,8	55,7	61,3	76,9
5%	50,4	52,5	51,2	52,8	50,4	51,2	51,9	53,0	51,6	53,7	52,8	53,8	53,5	55,4	57,2	60,8	64,4	69,1	74,5	77,4
10%	54,1	55,4	54,2	55,6	54,6	54,8	55,3	56,4	55,4	57,0	56,2	58,0	58,0	60,1	63,0	66,2	70,1	73,6	76,4	77,5
15%	56,7	58,2	57,2	58,7	57,2	57,7	58,0	59,3	58,4	60,2	59,9	61,5	61,3	64,4	67,2	70,8	73,6	75,5	77	77,5
20%	59,4	61,0	59,7	61,2	60,0	60,6	60,9	62,1	61,3	63,1	62,9	64,7	65,0	68,0	70,8	73,5	75,3	76,5	77,3	77,5
30%	64,8	66,1	65,4	66,3	65,5	66,3	66,5	67,4	66,9	68,6	69,1	70,4	71,0	73,3	74,8	76,2	76,9	77,2	77,5	77,5
40%	69,2	70,7	70,5	70,7	70,1	71,2	70,7	71,9	71,4	72,9	73,6	74,2	74,5	75,9	76,5	77,2	77,4	77,4	77,5	77,5
50%	73,0	74,1	74,1	74,2	73,6	74,7	73,9	75,0	74,3	75,6	76,0	76,4	76,3	77,3	77,1	77,5	77,6	77,5	77,6	77,5
60%	75,3	76,8	76,9	76,9	75,8	77,0	76,0	77,2	76,3	77,4	77,6	77,8	77,1	78,0	77,4	77,7	77,7	77,6	77,6	77,5
70%	138,1	136,7	134,0	133,5	96,3	80,8	75,5	79,0	77,4	79,2	78,3	78,5	77,6	78,3	77,6	77,9	77,8	77,6	77,6	77,5
80%	151,2	151,3	149,0	149,6	148,8	148,3	148,1	149,0	148,0	147,6	145,4	83,6	78,1	78,8	77,7	78,1	78,0	77,7	77,7	77,5
85%	152,9	155	153,4	154,9	152,5	153,7	151,7	153	151,3	152,0	150,3	150,2	147,6	79,4	77,9	78,3	78,2	77,7	77,7	77,5
90%	158,3	160,2	159,3	159,5	158,9	158,7	157,6	158,6	156,5	158,2	155,0	155,4	153,6	152,2	78,0	78,5	78,4	77,8	77,7	77,5
95%	164,9	168,1	168,1	168,4	166,2	167,1	164,8	167,1	165,4	166,6	164,0	164,6	161,7	161,3	157,3	154,2	79,3	77,9	77,9	77,5
PFE	184,1	192,3	184,2	194,8	183,2	185,7	184,0	192,4	183,0	190,6	188,4	187,6	178,2	188,8	172,5	181,8	181,4	172,4	88,1	83,9
Resíduo	0,8	0,8	1,2	0,7	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	1	0,6	0,9	0,6	0,7	0,6	0,1	0,0

A seguir são apresentados os dados experimentais das densidades das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Br Distribuidora e tequimar.

Tabela A-11: Densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR.

Concentração Etanol (%)	Distribuidora Br		
	Gasolina A Densidade (g/cm ³)	Gasolina C(20%) Densidade (g/cm ³)	Gasolina C(25%) Densidade (g/cm ³)
0	0,7437	0,7514	0,753
1	0,7438	0,7515	0,7533
2	0,7447	0,7520	0,7537
3	0,7445	0,7526	0,7544
4	0,7449	0,7530	0,7550
5	0,7450	0,7536	0,7555
6	0,7452	0,7546	0,7561
8	0,7459	0,7556	0,7571
10	0,7467	0,7566	0,7581
15	0,7487	0,7589	0,7604
20	0,7505	0,7610	0,7631
25	0,7533	0,7645	0,7655
30	0,7552	0,7667	0,7688
40	0,7596	0,7719	0,7736
50	0,7648	0,7776	0,7792
60	0,7691	0,7834	0,7843
70	0,7737	0,7891	0,7900
80	0,7793	0,7951	0,7961
90	0,7843	0,8014	0,8014
100	0,7893	0,8080	0,8080

Tabela A-12: Densidade das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25%) e etanol hidratado Tequimar.

Concentração Etanol (%)	Tequimar		
	Gasolina A Densidade (g/cm ³)	Gasolina C(20%) Densidade (g/cm ³)	Gasolina C(25%) Densidade (g/cm ³)
0	0,7580	0,7639	0,7657
1	0,7584	0,7642	0,7663
2	0,7587	0,7646	0,7664
3	0,7588	0,7652	0,7668
4	0,7592	0,7656	0,767
5	0,7595	0,7659	0,7671
6	0,7599	0,7666	0,7678
8	0,7605	0,7673	0,7688
10	0,7606	0,7682	0,7693
15	0,7619	0,7702	0,7709
20	0,7638	0,7718	0,7727
25	0,7651	0,7737	0,7743
30	0,7668	0,7759	0,7769
40	0,7696	0,7797	0,7809
50	0,7728	0,7842	0,7848
60	0,7758	0,7883	0,789
70	0,7791	0,7928	0,7939
80	0,7823	0,7976	0,7977
90	0,7858	0,8025	0,8023
100	0,7894	0,8080	0,8080

A seguir são apresentados os dados experimentais das porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado Br Distribuidora e Tequimar.

Tabela A-13: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR.

Concentração Etanol Hidratado (%)	Massa Gasolina	Massa Álcool hidratado	%mássica Água	%mássica Álcool Anidro	%mássica Gasolina	%molar Água	%molar Álcool Anidro	%molar Gasolina	%volumétrica Água	%volumétrico Álcool Anidro	%volumétrica Gasolina
0	190,02	0	0,00	20,00	80,00	0,00	35,18	64,82	0,00	19,07	80,93
1	188,25	2,04	0,08	20,82	79,11	0,33	36,23	63,43	0,06	19,86	80,08
2	186,25	4,1	0,15	21,64	78,21	0,66	37,27	62,06	0,11	20,66	79,22
3	184,53	6,16	0,23	22,46	77,32	0,99	38,29	60,73	0,17	21,46	78,37
4	181,14	8,13	0,30	23,27	76,43	1,30	39,27	59,43	0,23	22,25	77,52
5	180,1	10,04	0,37	24,02	75,62	1,58	40,16	58,26	0,28	22,98	76,74
6	178,18	12,2	0,45	24,87	74,68	1,90	41,16	56,94	0,34	23,81	75,85
8	174,46	16,34	0,60	26,50	72,90	2,48	43,01	54,51	0,45	25,41	74,14
10	172,18	20,05	0,73	27,91	71,36	2,97	44,56	52,47	0,55	26,79	72,65
15	162,02	30,12	1,09	31,87	67,04	4,26	48,62	47,12	0,83	30,69	68,48
20	152,05	40	1,45	35,74	62,81	5,41	52,27	42,32	1,10	34,53	64,37
25	142,68	50,55	1,81	39,73	58,46	6,51	55,72	37,77	1,39	38,51	60,11
30	133,45	60,62	2,16	43,51	54,33	7,46	58,74	33,80	1,66	42,30	56,04
40	114,34	80,87	2,85	51,05	46,09	9,17	64,15	26,68	2,21	49,95	47,84
50	95,63	101,4	3,53	58,42	38,05	10,63	68,75	20,62	2,75	57,52	39,73
60	76,22	121,14	4,19	65,65	30,16	11,89	72,72	15,39	3,28	65,03	31,69
70	57,26	141,46	4,85	72,74	22,41	12,99	76,19	10,82	3,82	72,49	23,69
80	38,12	161,72	5,49	79,73	14,78	13,96	79,27	6,77	4,35	79,93	15,72
90	20,47	181,9	6,07	86,12	7,81	14,77	81,81	3,42	4,84	86,81	8,35
100	0	202	6,73	93,27	0,00	15,59	84,41	0,00	5,40	94,60	0,00

Tabela A-14: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Distribuidora BR.

Concentração Etanol Hidratado (%)	Massa Gasolina	Massa Álcool hidratado	%mássica Água	%mássica Álcool Anidro	%mássica Gasolina	%molar Água	%molar Álcool Anidro	%molar Gasolina	%volumétrica Água	%volumétrico Álcool Anidro	%volumétrica Gasolina
0	188,5	0	0,00	25,00	75,00	0,00	41,98	58,02	0,00	23,91	76,09
1	186,61	2,04	0,08	25,74	74,19	0,32	42,82	56,86	0,06	24,63	75,31
2	184,44	4,04	0,15	26,46	73,39	0,63	43,62	55,75	0,11	25,34	74,55
3	182,16	6,07	0,23	27,19	72,58	0,94	44,43	54,63	0,17	26,06	73,77
4	186,15	8,06	0,29	27,82	71,89	1,21	45,10	53,69	0,22	26,67	73,11
5	179,33	10,09	0,37	28,62	71,00	1,53	45,95	52,52	0,28	27,46	72,26
6	177,43	12,18	0,45	29,37	70,18	1,83	46,73	51,44	0,34	28,19	71,47
8	174,24	16,58	0,61	30,91	68,48	2,43	48,28	49,29	0,46	29,71	69,83
10	169,55	20,65	0,76	32,38	66,86	2,99	49,72	47,29	0,58	31,17	68,26
15	160,69	30,34	1,11	35,80	63,09	4,20	52,87	42,93	0,85	34,56	64,60
20	151,92	40,76	1,48	39,38	59,13	5,38	55,93	38,69	1,13	38,13	60,73
25	142,76	50,93	1,84	42,88	55,28	6,45	58,69	34,86	1,41	41,64	56,94
30	132,8	60,54	2,19	46,29	51,52	7,42	61,20	31,38	1,69	45,09	53,22
40	112,57	80,25	2,91	53,30	43,79	9,21	65,86	24,93	2,26	52,23	45,51
50	94,64	100,95	3,61	60,10	36,29	10,74	69,83	19,43	2,82	59,24	37,95
60	73,19	121,16	4,36	67,39	28,24	12,20	73,59	14,21	3,42	66,86	29,72
70	56,82	141,29	4,99	73,50	21,51	13,28	76,41	10,30	3,94	73,31	22,76
80	35,18	161,22	5,75	80,82	13,43	14,46	79,46	6,08	4,56	81,13	14,31
90	18,64	181,27	6,35	86,66	6,99	15,31	81,66	3,04	5,06	87,45	7,49
100	0	201,67	7,00	93,00	0,00	16,15	83,85	0,00	5,62	94,38	0,00

Tabela A-15: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar.

Concentração Etanol Hidratado (%)	Massa Gasolina	Massa Álcool hidratado	%mássica Água	%mássica Álcool Anidro	%mássica Gasolina	%molar Água	%molar Álcool Anidro	%molar Gasolina	%volumétrica Água	%volumétrico Álcool Anidro	%volumétrica Gasolina
0	190,975	0	0,00	20,00	80,00	0,00	35,18	64,82	0,00	19,37	80,63
1	189,11	2,19	0,08	20,84	79,08	0,36	36,25	63,39	0,06	20,19	79,75
2	187,43	4,33	0,16	21,65	78,19	0,70	37,28	62,03	0,12	20,98	78,89
3	185,44	6,29	0,23	22,39	77,38	1,00	38,20	60,80	0,18	21,72	78,11
4	183,51	8,15	0,30	23,10	76,60	1,29	39,06	59,65	0,23	22,42	77,36
5	182,93	10,15	0,37	23,84	75,79	1,58	39,93	58,49	0,28	23,14	76,58
6	179,54	12,2	0,45	24,64	74,91	1,89	40,87	57,24	0,34	23,93	75,72
8	175,85	16,28	0,59	26,19	73,22	2,47	42,62	54,91	0,46	25,45	74,09
10	172,98	20,3	0,74	27,67	71,60	3,01	44,24	52,75	0,57	26,92	72,51
15	162,45	30,38	1,10	31,50	67,40	4,32	48,19	47,50	0,85	30,73	68,42
20	153,15	40,51	1,46	35,27	63,27	5,50	51,74	42,76	1,13	34,48	64,38
25	143,46	50,6	1,83	39,03	59,14	6,58	55,02	38,40	1,41	38,26	60,33
30	133,81	60,93	2,19	42,84	54,97	7,60	58,07	34,33	1,70	42,09	56,21
40	115,22	80,93	2,89	50,12	46,99	9,34	63,31	27,35	2,25	49,47	48,28
50	95,78	100,98	3,59	57,46	38,94	10,87	67,92	21,21	2,82	56,99	40,20
60	76,62	121,4	4,29	64,75	30,95	12,20	71,95	15,85	3,38	64,52	32,10
70	57,82	141,79	4,97	71,85	23,17	13,36	75,43	11,21	3,93	71,92	24,14
80	38,28	161,43	5,66	79,01	15,33	14,40	78,57	7,03	4,50	79,45	16,05
90	19,28	181,47	6,33	85,99	7,68	15,32	81,33	3,35	5,05	86,87	8,08
100	0	201,74	7,00	93,00	0,00	16,15	83,85	0,00	5,62	94,38	0,00

Tabela A-16: Porcentagens mássicas, molares e volumétricas do sistema água/etanol/gasolina das misturas de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado Tequimar.

Concentração Etanol Hidratado (%)	Massa Gasolina	Massa Álcool hidratado	%mássica Água	%mássica Álcool Anidro	%mássica Gasolina	%molar Água	%molar Álcool Anidro	%molar Gasolina	%volumétrica Água	%volumétrico Álcool Anidro	%volumétrica Gasolina
0	191,25	0	0,00	25,00	75,00	0,00	41,98	58,02	0,00	24,26	75,74
1	189,52	2,12	0,08	25,75	74,17	0,33	42,83	56,84	0,06	25,00	74,94
2	187,49	4,32	0,16	26,53	73,31	0,66	43,70	55,63	0,12	25,77	74,11
3	185,64	6,16	0,22	27,18	72,59	0,94	44,42	54,64	0,17	26,41	73,42
4	183,8	8,28	0,30	27,93	71,77	1,25	45,22	53,53	0,23	27,15	72,62
5	181,69	10,76	0,39	28,80	70,81	1,60	46,14	52,26	0,30	28,01	71,69
6	179,86	12,49	0,45	29,42	70,13	1,85	46,77	51,38	0,35	28,62	71,03
8	176,14	16,56	0,60	30,84	68,55	2,41	48,22	49,37	0,46	30,04	69,50
10	172,25	20,21	0,74	32,14	67,12	2,90	49,49	47,62	0,57	31,33	68,10
15	162,73	30,48	1,10	35,73	63,17	4,18	52,81	43,01	0,85	34,91	64,24
20	153,34	40,28	1,46	39,15	59,40	5,31	55,73	38,96	1,13	38,33	60,54
25	143,53	50,59	1,82	42,72	55,45	6,40	58,57	35,03	1,42	41,93	56,65
30	133,84	61,13	2,19	46,32	51,48	7,42	61,22	31,35	1,71	45,57	52,72
40	114,86	80,9	2,89	53,10	44,01	9,17	65,74	25,10	2,26	52,48	45,26
50	95,75	101,64	3,60	60,01	36,38	10,73	69,78	19,49	2,83	59,58	37,59
60	76,71	121,62	4,29	66,70	29,01	12,07	73,26	14,68	3,38	66,51	30,11
70	57,63	141,81	4,98	73,35	21,67	13,26	76,35	10,39	3,94	73,47	22,59
80	38,57	161,67	5,65	79,90	14,45	14,32	79,09	6,59	4,49	80,38	15,13
90	19,55	181,85	6,32	86,40	7,28	15,27	81,56	3,17	5,05	87,29	7,66
100	0	202	7,00	93,00	0,00	16,15	83,85	0,00	5,62	94,38	0,00

APÊNDICE B – DADOS CALCULADOS

A seguir são apresentados os dados calculados da pressão absoluta das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora e Tequimar a 37,8°C.

Tabela B-1: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Br Distribuidora		
	Gasolina A	Gasolina C (20% Etanol Anidro)	Gasolina C (25% Etanol Anidro)
0	57,9	60,69	60,12
1	59,52	60,55	59,94
2	60,47	60,42	59,77
3	61,07	60,28	59,60
4	61,37	60,16	59,46
5	61,57	60,05	59,30
6	61,65	59,94	59,16
8	61,64	59,73	58,91
10	61,52	59,57	58,69
15	61,12	59,19	58,28
20	60,60	58,83	57,91
25	59,86	58,42	57,51
30	59,23	57,93	57,04
40	57,19	56,43	55,57
50	53,77	54,00	53,18
60	50,08	50,29	49,16
70	44,30	44,96	44,27
80	36,78	37,58	36,06
90	27,14	28,57	27,30
100	15,70	15,26	15,09

Tabela B-2: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Br Distribuidora		
	Gasolina A	Gasolina C (20% Etanol Anidro)	Gasolina C (25% Etanol Anidro)
0	54,10	57,56	57,04
1	55,79	57,64	57,08
2	56,83	57,70	57,11
3	57,50	57,74	57,12
4	57,85	57,77	57,13
5	58,10	57,78	57,12
6	58,23	57,79	57,11
8	58,28	57,78	57,06
10	58,21	57,74	57,00
15	57,89	57,53	56,71
20	57,45	57,19	56,32
25	56,81	56,74	55,77
30	56,28	56,15	55,08
40	54,55	54,57	53,31
50	51,61	52,19	50,73
60	48,36	48,76	47,20
70	43,15	44,01	42,37
80	36,18	37,30	35,94
90	26,96	28,27	27,41
100	15,70	15,93	15,93

A seguir são apresentados os desvio entre os dados calculados da pressão de vapor experimentais e calculados das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora e Tequimar a 37,8°C.

Tabela B-3: Desvio entre os dados calculados da pressão de vapor experimentais e calculados das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Br Distribuidora a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Br Distribuidora		
	Gasolina A	Gasolina C (20% Etanol Anidro)	Gasolina C (25% Etanol Anidro)
0	0,08	-1,49	-1,62
1	0,53	-0,95	-1,34
2	0,23	-0,92	-0,87
3	0,63	-0,58	-1,00
4	0,23	-0,76	-0,86
5	0,65	-0,55	-0,80
6	0,36	-0,44	-0,76
8	0,08	-0,23	-0,61
10	0,18	0,13	-0,39
15	0,10	0,21	-0,28
20	-0,26	-0,13	-0,01
25	-0,53	0,08	0,19
30	-0,79	0,17	0,36
40	-0,47	-0,13	0,33
50	-0,28	-0,30	-0,28
60	0,50	0,01	0,84
70	0,12	-0,36	0,23
80	-0,04	-0,58	1,04
90	0,00	-0,77	0,30
100	0,08	0,04	0,01

Tabela B-4: Ponto de azeotropia calculado na mistura de gasolina a e etanol anidro Br Distribuidora.

Fração Volumétrica	Temperatura (°C)	Pressão de vapor (kPa)
0,14487	37,8	61,6657

Tabela B-5: Desvio entre os dados calculados da pressão de vapor experimentais e calculados das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina (20% e 25% etanol anidro) e etanol hidratado (kPa) Tequimar a 37,8°C.

Concentração Etanol Anidro e Hidratado (%)	Tequimar		
	Gasolina A	Gasolina C (20% Etanol Anidro)	Gasolina C (25% Etanol Anidro)
0	0,00	0,34	0,16
1	-0,09	0,16	-0,18
2	0,77	0,00	-0,11
3	0,8	-0,04	-0,22
4	0,95	0,13	0,07
5	0,90	0,12	0,08
6	0,87	0,01	-0,21
8	0,92	0,22	-0,06
10	0,49	-0,14	0,00
15	0,21	-0,03	-0,11
20	-0,25	0,31	0,18
25	-0,51	-0,04	0,13
30	-0,78	-0,15	-0,08
40	-1,05	-0,27	0,29
50	-0,61	-0,69	0,57
60	-0,66	-0,26	0,90
70	-0,35	-0,61	0,33
80	0,22	-0,8	0,36
90	0,54	-0,27	0,59
100	0,00	0,34	-0,03

Tabela B-6: Ponto de azeotropia calculado na mistura de gasolina a e etanol anidro Br Distribuidora.

Fração Volumétrica	Temperatura (°C)	Pressão de vapor (kPa)
0,160849	37,8	58,28

APÊNDICE C – TRABALHOS SUBMETIDOS

A seguir são apresentados os trabalhos submetidos em congressos.

PETROGÁS 2004 – I SIMPÓSIO DA REGIÃO NORDESTE SOBRE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Medição Experimental e Predição da Volatilidade de Flex Fuels

Lysandrea Penha Costa, Luiz Stragevitch

Laboratório de Combustíveis, Departamento de Engenharia Química - UFPE, Av. Prof.

Artur de Sá, S/N- Cidade Universitária- Recife-PE, lyspenha@yahoo.com.br

A questão da qualidade dos combustíveis atinge direta ou indiretamente toda a população e, a cada ano, a demanda por combustíveis cresce, sendo cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas tecnologias visando sua melhoria, especialmente para atender aplicações específicas, novas tecnologias de motores, e exigências ambientais. As especificações da gasolina automotiva própria para o consumo devem satisfazer critérios de várias propriedades, conforme estabelecido pelos regulamentos técnicos da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Compostos oxigenados são usados como aditivos para elevar a octanagem da gasolina automotiva comercializada no Brasil. Esses compostos substituem outros que são ambientalmente mais nocivos, como é o caso do chumbo tetraetila. No Brasil, o oxigenado adicionado à gasolina é o etanol anidro, usado em teores que variam de 20% a 25%, dependendo dos períodos de safra e entressafra da cana-de-açúcar, principal matéria-prima usada em sua produção. Entretanto, é importante ampliar os estudos sobre o efeito da adição destes compostos oxigenados à gasolina em toda faixa de concentração, devido à existência de motores que são projetados para funcionar com misturas de gasolina e álcool em qualquer proporção. Esta tecnologia é chamada “Flex Fuel”, em que o motor de combustão interna do veículo é adaptado para funcionar com álcoois (etanol ou metanol) e gasolina. O único equipamento “extra” que é necessário neste novo motor é um sensor na linha de combustível que identifica a proporção dos dois combustíveis na mistura que vem do tanque, e um software inserido no sistema eletrônico regula a injeção do combustível a fim de ajustar-se a diferentes composições. Devido ao poder corrosivo destes álcoois as peças de borracha e plásticas dos motores, usualmente utilizadas, são trocadas. É denominado “Flex Fuel”, devido a sua flexibilidade, isto é, o proprietário do veículo tem a opção de escolher a composição da mistura de gasolina e álcool de acordo com a disponibilidade do mercado ou até mesmo com o intuito de beneficiar o meio ambiente utilizando combustíveis alternativos menos agressivos. O objetivo principal deste trabalho é a medição de dados de pressão de vapor de gasolinas disponíveis no mercado aditivadas com etanol anidro e hidratado e posteriormente o emprego desses dados e de outros dados medidos anteriormente para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos para a predição da volatilidade das gasolinas disponíveis no mercado. O método utilizado para a medição da pressão de vapor da gasolina baseia-se nos métodos ASTM D 5191 e ASTM D 6378. Nos experimentos serão usadas gasolinas tipo A, as quais serão adicionados aditivos oxigenados (etanol anidro e etanol hidratado) em várias concentrações. Cada aditivo será adicionado separadamente nas gasolinas. A medição da pressão de vapor de cada amostra será feita na temperatura de 37,8 °C. Será medida, portanto, a pressão de vapor em função da composição da gasolina, do teor e tipo de oxigenados.

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

MEDIÇÃO EXPERIMENTAL DA VOLATILIDADE DE UM FLEX FUEL

Lysandrea Penha Costa¹, Florival R. de Carvalho², Luiz Stragevitch³

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof Artur de Sá, s/n, Cidade Universitária, 50740-521 Recife, PE, lyspenha@yahoo.com.br

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof Artur de Sá, s/n, Cidade Universitária, 50740-521 Recife, PE, florival@ufpe.br

³ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof Artur de Sá, s/n, Cidade Universitária, 50740-521 Recife, PE, luiz@ufpe.br

Resumo – Nos últimos anos, o mercado de veículos equipados com motores projetados para funcionar com misturas de gasolina e álcool hidratado em qualquer proporção, o flex fuel, cresceu substancialmente. A mistura de gasolina, etanol e água podem afetar significativamente as propriedades do combustível. Neste trabalho foram medidos dados de volatilidade de gasolinas comerciais aditivadas com etanol anidro e álcool hidratado. A volatilidade é uma importante propriedade para um bom desempenho do motor. Os métodos ASTM D 5191 e D 6378 foram usados para medir os dados de pressão de vapor, e o método ASTM D 86 para a curva de destilação. Os resultados mostram que a presença de etanol e água afeta consideravelmente a volatilidade do flex fuel quando comparado com a gasolina sem a aditivação dos oxigenados.

Palavras-Chave: flex fuel; gasolina; pressão de vapor.

Abstract – In the last decade, the market of vehicles equipped with motors designed to operate with a fuel composed of gasoline and hydrated ethanol at any ratio, known as flex fuel, increased considerably. The mixture of gasoline, ethanol and water can strongly affect the fuel properties. In this work, vapor pressure data of commercial gasoline mixed with anhydrous and hydrated ethanol were measured to evaluate its volatility, an important property for a good motor performance. The ASTM methods D 5191 and D 6378 were used to measure vapor pressure, and D 86 to measure the ASTM distillation curve. Results show that the presence of ethanol and water strongly affect volatility of the mixture compared to the original gasoline.

Keywords: flex fuel, gasoline, vapor pressure.

1. Introdução

Compostos oxigenados podem ser usados como aditivos para elevar a octanagem da gasolina automotiva. O uso de etanol anidro como aditivo parece se consolidar como alternativa mundial. O chumbo tetraetila está praticamente banido em função de seus efeitos nocivos à saúde (French e Malone, 2004). No Brasil, o etanol anidro é usado em teores que variam de 20% a 25%, dependendo de vários fatores econômicos, climáticos e períodos de safra e entressafra da cana-de-açúcar, principal matéria-prima usada em sua produção. Algumas vantagens de se usar o etanol no Brasil são: o país é um grande produtor de etanol, não sendo necessário importar; é produzido de uma fonte renovável; contribui menos para o efeito estufa; é responsável pela geração de muitos empregos em vários estados (Carvalho, 1997).

Apesar das muitas vantagens de aditivização da gasolina comercializada com etanol, o consumidor muitas vezes sofre com efeitos adversos por essa razão. Se usado em proporções incorretas ou com o objetivo de adulteração da gasolina, o etanol pode afetar outras propriedades do combustível de forma negativa, interferindo no bom funcionamento do motor. Como resultado, o veículo poderá apresentar um maior consumo de combustível, necessitar de manutenção mais frequente e, portanto, maiores custos para o consumidor.

Uma possível alternativa para o consumidor reduzir esses efeitos poderia ser os motores projetados para funcionar com misturas de gasolina e álcool hidratado em qualquer proporção. Esta tecnologia é chamada “Flex Fuel”, em que o motor de combustão interna do veículo é adaptado para funcionar com álcoois (etanol ou metanol) e gasolina. O único equipamento “extra” que é necessário neste novo motor é um sensor na linha de combustível que identifica a proporção dos dois combustíveis na mistura que vem do tanque, e um software inserido no sistema eletrônico regula a injeção do combustível a fim de ajustar-se a diferentes composições. Devido ao poder corrosivo destes álcoois as peças de borracha e plásticas dos motores, usualmente utilizadas, são trocadas. A denominação “Flex Fuel” deve-se a sua flexibilidade, isto é, o proprietário do veículo tem a opção de escolher a composição da mistura de gasolina e álcool de acordo com a disponibilidade do mercado ou até mesmo com o intuito de beneficiar o meio ambiente utilizando combustíveis alternativos menos agressivos. O objetivo deste trabalho é contribuir para melhor compreender as propriedades do flex fuel. Neste trabalho foi considerada a volatilidade de gasolina tipo A e etanol anidro, em toda a faixa de concentração, e também a volatilidade da gasolina A aditivada com 20% e 25% de etanol anidro, e misturada com etanol hidratado em toda faixa de concentração.

2. Experimental

A pressão de vapor da gasolina tipo A aditivada com etanol anidro e etanol hidratado foram medidas cobrindo toda a faixa do flex fuel, nas composições de 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%. A pressão de vapor da gasolina foi medida pelos métodos ASTM D 5191 e D 6378.

A gasolina tipo A utilizada neste trabalho foi coletada no porto de Suape, no município do Cabo de Santo Agostinho em Pernambuco, nas dependências das empresas BR Distribuidora e Tequimar (Terminal Químico de Aratu S.A.). A coleta foi realizada diretamente na boca de visita localizada no teto do tanque de armazenagem, sendo utilizado para isso um coletor de amostra corrida, segundo a ASTM D 4057. As amostras coletadas foram imediatamente transferidas para frascos de vidro âmbar de 1 litro, os quais foram então lacrados com batoque de polietileno de baixa densidade, tampa de polietileno de alta densidade, e finalmente com fita adesiva, para impedir ao máximo que houvesse perda por evaporação das frações mais leves da gasolina. As amostras coletadas foram acondicionadas em caixas térmicas previamente carregadas com gelo seco para manter uma temperatura baixa durante o transporte. No laboratório, os frascos de gasolina foram transferidos para a uma geladeira industrial, onde foram mantidos a uma temperatura média de 12°C.

Na preparação da gasolina C, o etanol anidro usado para aditar a gasolina A foi de grau p.a., suprido pela Merck, com pureza mínima de 99,8%. Este mesmo etanol anidro foi empregado para preparar o etanol hidratado usado na mistura com a gasolina C, misturando-se 93% do etanol anidro de grau p.a. e 7% de água milli-Q com a massa específica de 0,9981 g/cm³ na temperatura de 20°C.

As amostras de gasolina A, o etanol anidro, etanol hidratado e frascos vazios de vidro âmbar para preparação das amostras de gasolina aditivada foram acondicionados em um freezer a uma temperatura de 0°C antes de serem usados, com o objetivo de minimizar as perdas de frações leves durante a preparação da gasolina aditivada. As amostras de gasolina aditivada foram preparadas gravimetricamente com o auxílio de uma balança de precisão PB3002-S, da marca Mettler Toledo. A transferência da gasolina tipo do frasco de coleta para o frasco de preparação foi feita em circuito fechado com o dispensador Dispensette Organic de 50 mL, marca Brand. Depois das amostras terem sido

preparadas, os frascos foram imediatamente vedados e mantidos resfriados a 0°C até o momento da medição da pressão de vapor. Essas análises foram efetuadas em até dois dias após a preparação, no máximo.

A pressão de vapor foi medida neste trabalho com base na norma mais recente, a ASTM D 6378, com uma extensão para o método D 5191. Nas análises de pressão de vapor foram utilizadas as misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C e etanol hidratado. Antes das análises, as misturas foram transferidas para frascos menores de 60 mL para que fosse possível a medição da pressão de vapor na temperatura de 37,8°C, para cada teor de etanol anidro e etanol hidratado. A temperatura analisada foi de 37,8°C. Portanto, a pressão de vapor foi medida em função do teor de oxigenado.

O equipamento utilizado na medição da pressão de vapor foi o MINIVAP VPSH (GRABNER INSTRUMENTS MINIVAP VPS, 2001). Este equipamento permite a determinação da pressão de vapor de líquidos com baixa viscosidade, em uma faixa de temperatura de 0 a 100°C, sendo que a pressão pode ser medida até 1 MPa. O instrumento executa a medida semiautomaticamente com cerca de 10 mL de amostra. O princípio de funcionamento baseia-se no cumprimento rigoroso da norma ASTM D 6378. A pressão de vapor em cada concentração de etanol anidro e etanol hidratado na temperatura de 37,8°C foi repetido pelo menos duas vezes para cada amostra estoque de cada teor de etanol, sendo que o valor final usado foi o médio entre todas as medidas efetuadas. Qualquer análise que apresentou um desvio maior do que 1,5 kPa foi descartada.

As curvas de destilação ASTM foram medidas com base na norma ASTM D 86, tendo sido empregadas as mesmas misturas de gasolina A e etanol, gasolina C (com 20% de etanol anidro) e etanol hidratado, gasolina C (com 25% de etanol anidro) e etanol hidratado usadas para medir a pressão de vapor.

O equipamento utilizado na medição da curva de destilação foi uma unidade de destilação atmosférica HDA 628, da marca Walter Herzog GmbH. O princípio de funcionamento baseia-se no cumprimento rigoroso da norma ASTM D 86. No total foram medidas mais de 60 curvas de destilação ASTM.

3. Resultados e Discussão

Os dados da pressão de vapor medidos neste trabalho são comparados com os dados obtidos por (Cruz, 2003) na figura 1, na temperatura de 37,8°. Como pode ser observado, o comportamento da curva para a gasolina A e etanol anidro é o mesmo daquela obtida por (Cruz, 2003). Os valores medidos neste trabalho foram um pouco menores devido às gasolinas serem diferentes. Para baixos teores de etanol, até 10% em volume, observa-se um aumento na pressão de vapor. À medida que aumenta o teor de etanol na composição da gasolina, a pressão de vapor diminuiu gradativamente. Já nas misturas de gasolina C e etanol hidratado o comportamento muda devido à adição do teor de oxigenado que varia de 20% e 25%. Pode-se observar que até 15% em volume de etanol hidratado a pressão de vapor não varia significativamente a partir do que volta a ser observada a diminuição gradativa.

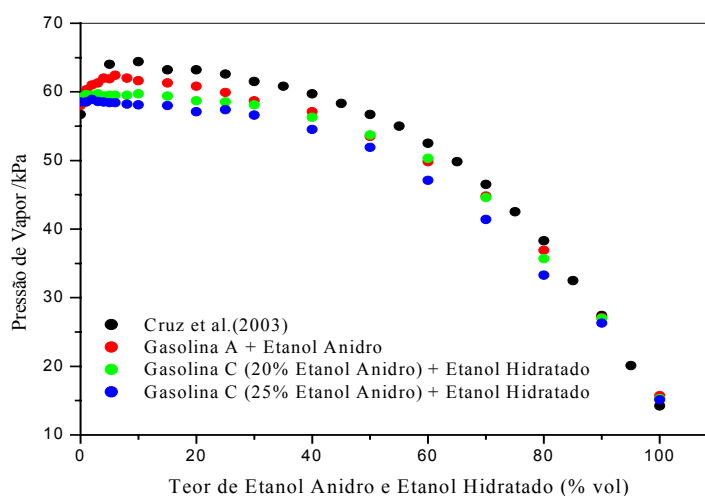


Figura 1. Efeito do teor de etanol anidro e hidratado sobre a pressão de vapor da gasolina, a 37,8°C.

A destilação propicia uma medida, em termos de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos presentes na gasolina. A temperatura dos primeiros 10% evaporados pode ser usada para avaliar se a gasolina possui uma quantidade mínima de frações leves para uma melhor vaporização e queima, na temperatura de partida a frio do motor, facilitando o início de funcionamento do veículo. Uma concentração muito alta dessas frações pode dificultar a partida a quente e prejudicar a dirigibilidade do veículo devido à geração de bolhas na linha de combustível. A temperatura de 50% evaporados está relacionada com a fração que gera uma quantidade de energia superior àquela fornecida pelas frações mais leves, contribuindo para que o motor entre em regime de operação permanente. A temperatura de 90% evaporados avalia os componentes mais pesados e mais energéticos, e o ponto final de ebulição não deve ser elevado para não provocar depósitos, carbonização, diluição do óleo do cárter e aumento de emissões. Nas figuras 2, 3, e 4 são apresentados os resultados das curvas de destilação ASTM das misturas de gasolina A e etanol anidro, gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado, e gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado.

Analisando a figura 2 pode-se perceber que a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 37,1°C para 76,8°C (etanol puro) com o aumento da concentração de etanol na mistura (0 a 100%). Portanto, para misturas com concentrações de etanol elevadas o ponto inicial de ebulição (PIE) ocorrerá numa temperatura bem mais alta, podendo chegar a 76°C, se comparado com o PIE da gasolina pura que ocorre numa temperatura próxima a 34°C.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina A e etanol varia de 50,6°C até 59,5 °C para as misturas 0% até 50%, nas misturas de 60% e 70% é de 60,9°C ,62,3°C e 67,1°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 70,5°C e 77,6°C.

A temperatura dos 50% evaporados das misturas de gasolina e etanol está na faixa de 100,9°C a 84,4°C para as misturas de 0% a 10% e para as faixas de 15% a 100% ficou de 71,1°C a 77,7°C. A temperatura dos 90% evaporados variou de 170,3°C a 152,9°C para as misturas com concentrações de 0% até 30% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 50 e 100% de etanol esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 78,7°C e 77,7 °C, aproximando-se do álcool puro.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 201,9 a 189,3°C para as misturas de gasolina A e etanol com concentrações de 0% ate 80% de etanol. Para as misturas com 90% e 100% de etanol foi de 177,3 e 98,7°C.

Na figura 3, a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 39,2°C para 76,5°C com aumento da concentração de etanol na mistura (0 a 100%). Há um aumento devido à adição de 20 % de etanol anidro na gasolina.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina C e etanol varia de 52,6°C até 57,3 °C para as misturas 0% ate 40%, nas misturas de 50%, 60% e 70% as temperaturas são as seguintes: 60,9°C, 64,1°C e 68,0°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 72,2°C e 77,3°C. A temperatura máxima que pode ser atingida para os 10% evaporados é de 65°C pela portaria da ANP 309. Com isso, até 60% da mistura de gasolina C (20% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro das especificações da ANP.

A temperatura dos 50% evaporados para as misturas de gasolina e etanol está na faixa de 71,1°C a 77,4°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da ANP (máximo de 80°C).

A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados foi entre 165,8°C e 147,7°C para as misturas com concentrações de 0% até 40% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 50 e 100% de etanol esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 78,1°C e 77,4°C. A faixa de temperatura da gasolina C pela portaria da ANP 309, fica entre 145,0°C a 190,0°C.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 199,5 a 188,6° para as misturas de gasolina A e etanol com concentrações de 0% ate 80% de etanol. Para as misturas com 90% e 100% de etanol foi de 172,5 e 104,6°C (a temperatura máxima, segundo a portaria da ANP 309, fica em 220°C).

Analisando a figura 4 a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 39,4°C para 76,5°C com aumento da concentração de etanol na mistura (0 a 100%). Há um aumento devido à adição de 25 % de etanol anidro na gasolina e comparando com ponto de ebulição inicial da gasolina C (20% etanol anidro) a sua variação foi pequena.

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina C e etanol varia de 53,7°C até 58,9°C para as misturas 0% ate 40%, nas misturas de 50%, 60% e 70% as temperaturas são: 61°C, 64,2°C e 66,6°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 71,9°C e 77,4°C. A temperatura máxima que pode ser atingida de evaporado na destilação de 10% é de 65°C pela portaria da ANP 309, com isso ate 70% da mistura de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro

das especificações da ANP. A temperatura dos 50% evaporados variou na faixa de 72,6°C a 77,4°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da anp que o máximo de 80°C. A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados foi entre 162,8°C e 152,9°C para as misturas com concentrações de 0% até 30% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 40 e 100% de etanol esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 92,6°C e 77,4 °C. A faixa de temperatura da gasolina C pela portaria da ANP 309 ficou entre 145,0°C a 190,0°C.

A temperatura necessária para que os componentes mais pesados das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados, ou seja, alcançassem o ponto final de ebulição, variou de 198,1°C a 185,8°C para as misturas de gasolina A e etanol com concentrações de 0% ate 80% de etanol. Para as misturas com 90% e 100% de etanol foi de 114,9°C e 104,6°C.

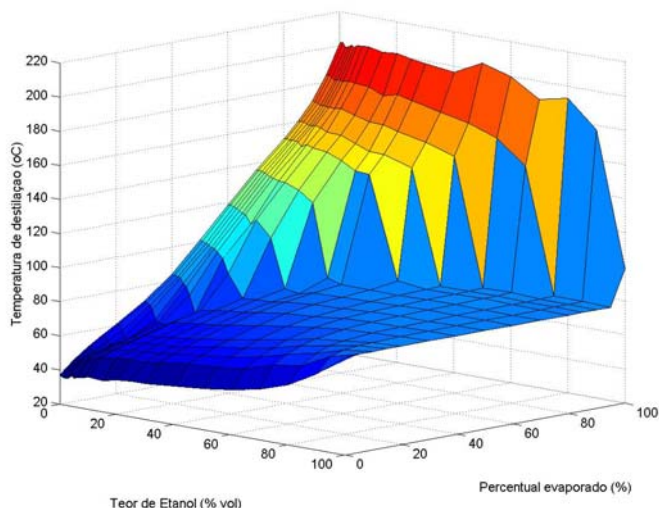


Figura 2. Efeito do teor de etanol anidro na curva de destilação ASTM da gasolina A.

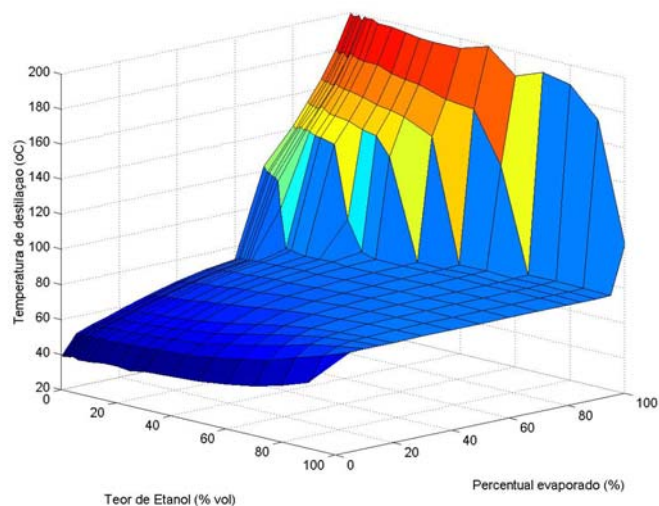


Figura 3. Efeito do teor de etanol hidratado na curva de destilação ASTM da gasolina C (20% etanol anidro).

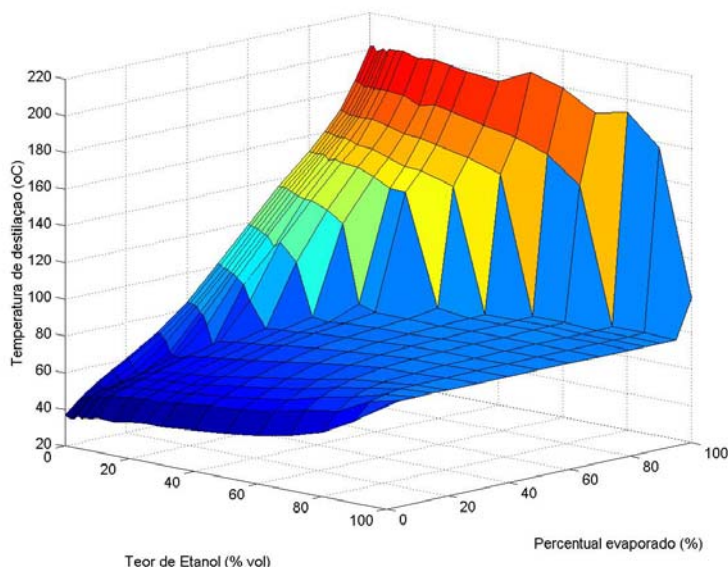


Figura 4. Efeito do teor de etanol hidratado na curva de destilação ASTM da gasolina C (25% etanol anidro).

4. Conclusões

Os dados de pressão de vapor e as curvas de destilação ASTM medidos neste trabalho mostram que a adição de etanol à gasolina afeta significativamente sua volatilidade. Na gasolina A, a pressão de vapor em geral aumenta na faixa entre 0% e 15% de etanol, em seguida diminui gradativamente com o aumento do teor de etanol na mistura. Já na gasolina C, variando o teor de etanol anidro de 20% a 25% não há aumento significativo da pressão de vapor até 15% em volume etanol hidratado, observando-se, em seguida, a diminuição gradativa. Um motor operando com um flex fuel com altos teores de etanol, pelo fato da pressão de vapor ser menor quando a concentração de etanol é elevada, pode apresentar dificuldades na partida, podendo ser necessário um sistema auxiliar com gasolina.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo suporte financeiro concedido, e às empresas BR Distribuidora e Tequimar (Terminal Químico de Aratu S.A.) pela concessão das amostras de gasolina A. A autora L.P.C agradece ao Programa de Recursos Humanos (PRH-28) pela bolsa recebida.

8. Referências

- ASTM D 86. "Standard Test Method for Distillation of petroleum products at atmospheric pressure", Annual Book of ASTM Standards. vol.05.01, p. 31-38, 2001.
- ASTM D 4057. "Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products", Annual Book of ASTM Standards, v. 05.02, p. 715-732, 2001.
- ASTM D 5191. "Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)", Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.03, p. 200-204, 2001.
- ASTM D 6378. "Standard Test Method for Determination of Vapor pressure (VP_x) of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon-Oxygenate Mixtures (Triple Expansion Method)", Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.04, p. 619-624, 2001.
- CARVALHO, L.C.C. *Mercado nacional e internacional do açúcar e do álcool*. AIAA, 1977.
- CRUZ, M. J. F., Determinação experimental e predição da pressão de vapor de gasolinas com aditivos oxigenados. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

FRENCH, R., MALONE P. Phase equilibria of ethanol fuel blends. *Fluid Phase Equilibria* 226, 97–110, 2004.

GRABNER INSTRUMENTS MINIVAP VPS, Operation Manual. Viena, Version. 1.29, 2001.

Agência Nacional do Petróleo (ANP). Available at: <http://www.anp.gov.br> ou [http://www.anp.gov.br/doc/portarias/2001/Portaria __ANP_309_2001.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/portarias/2001/Portaria__ANP_309_2001.pdf), Acesso: 19 Setembro , 2004.