



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO DA  
PRESSÃO DE VAPOR DE GASOLINAS COM ADITIVOS  
OXIGENADOS**

**Maria Janete Fechine Cruz**

**Recife - PE  
Abril de 2003**

**Maria Janete Fechine Cruz**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO DA PRESSÃO  
DE VAPOR DE GASOLINAS COM ADITIVOS OXIGENADOS**

**Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado  
do Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de Pernambuco, como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química.**

**Área de concentração: Termodinâmica**

**Orientadores: Professor Dr. Luiz Stragevitch**

**Professor Dr. Florival Rodrigues de Carvalho**

**Recife – PE  
Abril de 2003**

**Dissertação de Mestrado apresentada e aprovada em 11 de abril de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores:**

---

**Prof. Dr. Luiz Stragevitch**  
Departamento de Engenharia Química – UFPE

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Heloísa de Araújo Lima Borges\_**  
Agência Nacional de Petróleo – ANP

---

**Prof. Dr. Carlos Edison Lopes**  
Departamento de Antibióticos – UFPE

---

**Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho**  
Departamento de Engenharia Química – UFPE

À minha mãe, Maria Jucileide Fachine Cruz, por ter aberto os caminhos que me conduziram até aqui e pelo amor incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

- Aos membros do colegiado do curso de Mestrado em Engenharia Química, que me deram a oportunidade de ingressar neste curso.
- Aos professores Luiz Stragevitch e Florival Rodrigues, pela orientação, amizade, por me terem confiado um projeto de mestrado e pelo incentivo ao prosseguimento da minha carreira acadêmica.
- Aos membros da banca de leitura, Augusto e Eliane, pela ajuda na correção da dissertação.
- A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional
- A todos os colegas de laboratório, pela ajuda laboratorial e amizade.
- A todos os colegas de mestrado, pelo companheirismo.
- Às minhas companheiras de apartamento, Geórgia, Ires e Janaína, que vieram a esta cidade com o mesmo propósito, tornar-se mestre em engenharia.
- À minha mãe e irmãos, por terem acreditado em mim.
- À CAPES, pelo apoio financeiro à pesquisa.

“E ainda que tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé (...), e não tivesse amor, nada seria (...). Porque, em parte conhecemos, e em parte profetizamos, mas o amor nunca falha.”

## SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xi
Nomenclatura.....	xii
Resumo.....	xv
Asbtract.....	xvi
<b>Capítulo 1 – Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
2.1 Definições e características.....	3
2.1.1 Gasolina e aditivos oxigenados.....	3
2.1.2 Composição da gasolina brasileira.....	5
2.1.3 Classificação da gasolina brasileira.....	5
2.1.4 Caracterização da gasolina .....	6
2.1.4.1 Aspecto - Método visual.....	7
2.1.4.2 Cor – Método visual.....	7
2.1.4.3 Teor de álcool etílico (AEAC) – Método NBR 12992.....	7
2.1.4.4 Densidade – Método ASTM D 1298 / NBR 7148/ ASTM 4052.....	7
2.1.4.5 Destilação – Método ASTM D 86 / NBR 9619.....	8
2.1.4.6 Índice de octano motor – Método ASTM D 2700 / MB 457.....	8
2.1.4.7 Índice antidetonante – Método MB 457.....	9
2.1.4.8 Goma atual – Método ASTM D 381 / NBR 14525.....	10
2.1.4.9 Período de indução – Método ASTM D 525 / NBR 4478.....	10
2.1.4.10 Corrosividade ao cobre – Método ASTM 130 / NBR 14359.....	10
2.1.4.11 Teor de Enxofre – Método ASTM 1266 / NBR 12669.....	11
2.1.4.12 Pressão de vapor Reid (RVP) – Método ASTM D 6378.....	11
2.2 Fundamentação teórica para a modelagem termodinâmica.....	12
2.2.1 Natureza do equilíbrio.....	12
2.2.2 Regra das fases.....	13
2.2.3 Fugacidade e coeficientes de fugacidade.....	14
2.2.4 Coeficientes de atividade.....	16
2.2.5 Formulação $\gamma$ - $\phi$ do equilíbrio líquido-vapor.....	17
2.2.6 Cálculo dos coeficientes de fugacidade.....	19
2.2.7 Cálculo da pressão de saturação.....	20
2.2.8 Cálculo dos coeficientes de atividade.....	21
2.3 Breve histórico.....	23
2.4 Discussão da revisão bibliográfica.....	31
<b>Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....</b>	<b>33</b>
3.1 Reagentes utilizados.....	33
3.2 Coleta da gasolina tipo A .....	33
3.2.1 Materiais utilizados na coleta.....	33
3.2.2 Procedimentos de coleta e acondicionamento da gasolina.....	34
3.3 Preparação das misturas de gasolina e etanol.....	34
3.3.1 Materiais e equipamentos utilizados.....	34
3.3.2 Procedimento da preparação das misturas de gasolina e etanol.....	34

3.4	Análises de pressão de vapor.....	35
3.4.1	Equipamento utilizado.....	37
3.4.1.1	Princípio de funcionamento do MINIVAP VPSH.....	37
3.4.2	Norma em que se baseia a análise de pressão de vapor.....	38
3.4.3	Preparação das amostras para análises de pressão de vapor.....	40
3.4.3.1	Materiais utilizados.....	40
3.4.3.2	Procedimento da preparação das amostras para análises de pressão de vapor.....	40
3.4.4	Procedimento de análise de pressão de vapor.....	41
3.5	Análises de destilação.....	41
3.5.1	Equipamento utilizado.....	42
3.5.2	Materiais utilizados.....	43
3.5.3	Procedimento de análise de destilação.....	43
3.6	Análises de octanagem da gasolina.....	44
3.6.1	Equipamento utilizado.....	45
3.6.2	Materiais utilizados.....	46
3.6.3	Procedimento de análise de espectroscopia de absorção no infravermelho para determinação dos números MON, RON e índice antidetonante (IAD).....	46
3.7	Análises de densidade.....	46
3.7.1	Equipamento utilizado.....	46
3.7.2	Materiais utilizados.....	47
3.7.3	Procedimento de análise de densidade.....	47
3.8	Análise de cromatografia da gasolina tipo A .....	48
3.8.1	Parâmetros utilizados para a realização das análises de cromatografia.....	48
3.8.2	Características do padrão PIANO utilizado.....	49
3.8.3	Procedimento de análise de cromatografia.....	49
3.9	Metodologia aplicada para a predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol.....	50
<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....</b>		<b>52</b>
4.1	Resultados experimentais.....	52
4.1.1	Análises de cromatografia da gasolina tipo A .....	52
4.1.2	Análises de pressão de vapor.....	53
4.1.3	Análises de destilação.....	61
4.1.4	Análises de octanagem.....	64
4.1.5	Análises de densidade.....	65
4.2	Resultados da predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol....	66
<b>Conclusões e Sugestões.....</b>		<b>71</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>		<b>74</b>
<b>Apêndice A .....</b>		<b>80</b>
<b>Apêndice B .....</b>		<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Equipamento analisador de pressão de vapor (MINIVAP VPSH).....	37
Figura 3-2: Equipamento analisador de destilação (Automatic Atmospheric Distillation HDA 628).....	42
Figura 3-3: Equipamento analisador de espectroscopia no infravermelho para gasolina (GS-1000 plus VOC Gasoline Analyzer).....	45
Figura 3-4: Equipamento analisador de densidade (DMA 4500 Density Meter Anton Paar GmbH).....	46
Figura 3-5: Cromatógrafo a gás (GC-17A).....	48
Figura 4-1: Cromatograma da gasolina tipo A utilizada.....	53
Figura 4-2: Efeito da concentração de etanol na pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol analisadas na temperatura de 37,8 °C.....	54
Figura 4-3: Efeito da concentração de etanol na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol analisadas a temperatura constante.....	55
Figura 4-4: Efeito da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.....	55
Figura 4-5: Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol.....	56
Figura 4-6: Efeito da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.....	57
Figura 4-7: Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol.....	58
Figura 4-8: Efeito da concentração de etanol na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol analisadas a temperatura constante.....	59
Figura 4-9: Efeito da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.....	59
Figura 4-10: Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol.....	60
Figura 4-11: Efeito da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.....	60

Figura 4-12: Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol.....	61
Figura 4-13: Efeito da concentração de etanol sobre vários pontos da curva de destilação das misturas de gasolina e etanol.....	62
Figura 4-14: Efeito do etanol na curva de destilação das misturas de gasolina e etanol.....	62
Figura 4-15: Efeito da concentração de etanol na octanagem das misturas de gasolina e etanol.....	64
Figura 4-16: Efeito da concentração de etanol na densidade das misturas de gasolina e etanol.....	66
Figura 4-17: Pressão de vapor das misturas gasolina e etanol. (—) Representa os valores de pressão de vapor calculados através do método NRTL para as temperaturas (20, 30, 37,8 40, 50, 60, 70 e 80 °C). (Símbolos) representa os valores experimentais.....	68
Figura 4-18: Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol analisadas em várias temperaturas.....	69
Figura 4-19: Diagrama Pressão-composição ( $P$ - $x$ - $y$ ) para misturas de gasolina e etanol em várias temperaturas. Pontos de azeotropia.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Planejamento experimental para as análises de pressão de vapor, destilação, octanagem e densidade.....	36
Tabela 3-2: Composição total do padrão P-I-A-N-O MIX utilizado nas análises de cromatografia.....	49
Tabela 4-1: Resultados da análise de cromatografia da gasolina tipo A utilizada.....	52
Tabela 4-2: Parâmetros usados na equação de pressão de vapor DIPPR.....	67
Tabela 4-3: Parâmetros de interação molecular ( $A$ ) e parâmetros de não-aleatoriedade ( $\alpha$ ) associados ao modelo NRTL para a mistura etanol (1) / gasolina (2).....	67
Tabela A-1: Pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol (kPa).....	80
Tabela A-2: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina e etanol (kPa).....	81
Tabela A3 - Pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol (kPa)..	82
Tabela A-4: Curvas de destilação –Temperaturas de evaporação (°C).....	83
Tabela A-5: Octanagem das misturas de gasolina e etanol.....	84
Tabela A-6: Densidade das misturas de gasolina e etanol.....	84
Tabela B-1: Pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol (kPa).....	85
Tabela B-2: Pressão absoluta (Pabs) das misturas de gasolina e etanol (kPa).....	86
Tabela B-3: Desvios entre dados de pressão de vapor experimentais e calculados....	87
Tabela B-4: Pontos de Azeotropia Calculados.....	87

## NOMENCLATURA

<i>A</i>	Parâmetro da equação de Antoine Parâmetro da equação DIPPR Parâmetro de interação intermolecular do modelo de coeficientes de atividade
<i>ASVP</i>	Pressão total
<i>B</i>	Parâmetro da equação de Antoine Parâmetro da equação DIPPR Segundo coeficiente virial
<i>C</i>	Parâmetro da equação de Antoine Parâmetro da equação DIPPR
<i>d</i>	Número de conjunto de dados
<i>D</i>	Parâmetro da equação DIPPR
<i>DVPE</i>	Pressão de Vapor
<i>E</i>	Parâmetro da equação DIPPR
<i>f</i>	Fugacidade
<i>F</i>	Número de graus de liberdade
<i>FO</i>	Função objetivo
<i>g</i>	Parâmetro de interação NRTL
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs
<i>n</i>	Número de moles
<i>N</i>	Número de componentes da mistura Número de pontos experimentais
<i>P</i>	Pressão
<i>Pabs</i>	Pressão absoluta
<i>Pabs VAR</i>	Pressão absoluta a partir das análises de varredura
<i>Pgas</i>	Pressão do gás
<i>PPA</i>	Pressão parcial do ar
<i>Ptot</i>	Pressão de vapor total
<i>R</i>	Constante universal dos gases
<i>T</i>	Temperatura
<i>TP</i>	Pressão total após expansão
<i>V</i>	Volume
<i>t</i>	Temperatura da câmara de medição
<i>x</i>	Fração molar da fase líquida
<i>y</i>	Fração molar da fase vapor
<i>Z</i>	Fator de compressibilidade
<i>z</i>	Número de coordenação

### Letras gregas

$\gamma$	Coeficiente de atividade da fase líquida
$\phi$	Coeficiente de fugacidade da fase vapor
$\Gamma$	Constante de integração em função da temperatura
$\sigma$	Desvio padrão
$\pi$	Número de fases

$\tau$	Parâmetro NRTL
$\alpha$	Parâmetro de não-aleatoriedade do modelo NRTL
$\mu$	Potencial químico

### Sobrescritos

$\circ$	Propriedade no estado padrão
$\wedge$	Propriedade da mistura
$gi$	Gás ideal
$id$	Solução ideal
$E$	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
$k$	Conjuntos de dados

### Siglas

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIPE	Di-isopropil éter
ETOH	Etanol
MB-ABNT	Métodos Brasileiros da Associação Brasileira de Normas Técnicas
MOH	Metanol
MTBE	Metil terc-butil éter
NBR	Normas Brasileiras
TAME	Terc-amil metil éter
TAOH	Terc-amil álcool

### Abreviaturas

ELV	Equilíbrio líquido-vapor
IAD	Índice Antidetonante
MON	Motor Octane Number
MEG	Metanol/Etanol/Gasolina
MFVP	Pressão de Vapor Mini Flash

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
TVP	Pressão de Vapor Verdadeira

## RESUMO

Várias propriedades são consideradas para a produção de combustíveis. Um das propriedades físicas mais importantes da gasolina é a pressão de vapor, que juntamente com a destilação, define a volatilidade da gasolina que é um fator importante para o bom desempenho do motor. Compostos oxigenados são acrescentados à gasolina para aumentar sua octanagem e promover a redução da emissão de gases poluentes. Esses aditivos também afetam outras propriedades do combustível e o efeito é diferenciado dependendo da quantidade de oxigenado adicionado. Estes efeitos são de especial importância para o desempenho de uma nova tendência de motores desenvolvidos para operar com um combustível de qualquer proporção de gasolina e etanol, conhecido como flex fuel.

Este trabalho de dissertação tem como objetivo estudar o efeito do etanol nas propriedades mais importantes para o desempenho da gasolina como combustível automotivo, tais como: curvas de destilação, octanagem, densidade e pressão de vapor, por apresentarem-se altamente suscetíveis à presença de um composto polar como o etanol, e também realizar a predição da pressão de vapor destas misturas. Inicialmente, foi determinado o mínimo de dados de caracterização da gasolina tipo A, incluindo análises do tipo PIANO (teor de parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas). Foram realizadas as seguintes análises: pressão de vapor com base no método ASTM D 6378 em várias temperaturas (20 a 80°C), destilação, octanagem e densidade das misturas de gasolina e etanol em toda faixa de concentração. Com base na termodinâmica aplicada, foi proposta uma metodologia para predição de pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol. Nesta etapa foram empregados os dados de caracterização da gasolina e os dados experimentais medidos para fins de predição da pressão de vapor por meio do modelo de coeficientes de atividade NRTL.

Os dados de pressão de vapor, destilação, octanagem e densidade das misturas de gasolina e etanol medidos neste trabalho mostram que a adição de etanol na gasolina afeta significativamente todas essas propriedades.

Nos cálculos da pressão de vapor foi utilizado o método  $\gamma$ - $\phi$  para a formulação do equilíbrio líquido-vapor. A mistura foi considerada binária e a fase vapor foi considerada ideal. Para o cálculo da pressão de saturação usou-se a correlação DIPPR. Para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida utilizou-se o modelo NRTL, onde foram estimados os parâmetros de interação intermolecular e os parâmetros de não-aleatoriedade. Com o modelo NRTL foi possível representar a pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol estudadas dentro do desvio experimental esperado, em toda faixa de concentração e na maioria das temperaturas analisadas.

**Palavras-Chave:** combustíveis, gasolina, aditivos oxigenados, flex fuel, propriedades físico-químicas, volatilidade, pressão de vapor, equilíbrio líquido-vapor e coeficientes de atividade.

## ABSTRACT

Several properties should be considered for the production of fuels. One of the most important physical properties of gasoline is its vapor pressure. This property defines the volatility of gasoline, which is an important factor for a good performance of the motor. Oxygenates are added to gasoline in order to improve the antiknock characteristics and they also promote the reduction of emissions. Those additive ones also affect other properties of the fuel and the effect is differentiated depending on the added oxygenated amount. These effects are of special importance for the new tendency of the acting of the motors developed to operate with a fuel of any proportion of gasoline and ethanol, known as flex fuel.

This dissertation work has as objective to study the effect of ethanol in with gasoline and to accomplish the prediction of the vapor pressure of these mixtures. Initially, the minimum data to characterize the A type gasoline data were determined, plus the PIANO analysis (paraffins, iso-paraffins, aromatics, naftens and olefins content). The following analysis were performed: vapor pressure based on ASTM D 6378 method for temperatures in the range of 20 to 80°C, distillation, antiknock and density of the of gasoline and ethanol mixtures for the whole concentration range. Also a methodology for the vapour pressures prediction of the mixtures was proposed. Here the gasoline characterization was employed to predict vapour pressures using the NRTL.

The vapor pressure, distillation, antiknock and density data show that the ethanol to gasoline affects all these properties significantly.

To evaluate the vapor pressure, the  $\gamma$ - $\phi$  method was employed to formulate of the vapor-liquid equilibrium. The mixture was considered binary and the vapour ideal. For the saturation pressure evaluation the DIPPR correlation was employed and for the activity coefficients of the liquid phase the NRTL model where the intermolecular interaction and the non-random were estimated. With the NRTL model it was possible to evaluate the vapour pressures of the gasoline and ethanol mixtures studied within the expected experimental deviations in all the concentration range and majority of the analyzed temperatures.

**Keywords:** fuels, gasoline, oxygenated additive, flex fuel, physicochemical properties, volatility, vapour pressure, vapour-liquid equilibrium and activity coefficients.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A demanda por combustíveis cresce a cada ano e cada vez mais são necessárias novas tecnologias visando sua melhoria, especialmente para o desenvolvimento de combustíveis específicos para cada tipo de aplicação, tipo de motor, entre outros fatores. Diversas características devem ser consideradas na produção de uma gasolina de forma a garantir o funcionamento adequado dos motores, como por exemplo: octanagem (resistência à detonação), volatilidade, estabilidade à oxidação, corrosividade e a composição por tipo de hidrocarboneto. Para garantir o padrão de qualidade, diversas propriedades precisam ser avaliadas, principalmente a forma como estas afetam o desempenho dos combustíveis nos veículos. Uma das propriedades mais importantes é a pressão de vapor, pois ela estabelece a volatilidade da gasolina.

Compostos oxigenados são adicionados às gasolinas comercializadas, tais como álcoois e éteres. Esses compostos oxigenados são responsáveis pela elevação da octanagem e ainda promovem uma redução na emissão de CO, NO<sub>x</sub>, e formaldeídos. Além disso, com a utilização de aditivos oxigenados é possível substituir alguns compostos ambientalmente agressivos que anteriormente eram adicionados à gasolina para melhorar a octanagem, como por exemplo, o chumbo tetraetila. O Brasil é um grande produtor de etanol e adiciona este produto (álcool anidro) à gasolina automotiva. A maior parte da sua produção de etanol é voltada para o abastecimento do mercado de combustíveis.

A adição de compostos oxigenados deve ser limitada, pois, as características físico-químicas do combustível final devem atender às especificações que atualmente são normatizadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), tais como: cor, aspecto visual, teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC), massa específica a 20°C, pontos da curva de destilação, número de octano motor, índice antidetonante, teor de goma, período de indução, corrosividade ao cobre, percentual de enxofre, benzeno e hidrocarbonetos, quantidade de chumbo, quantidade de aditivos e pressão de vapor. Entretanto, é importante ampliar os estudos sobre o efeito da adição destes compostos oxigenados à gasolina em toda faixa de concentração, pois, atualmente existe uma grande tendência de popularização de motores projetados para funcionar com misturas de gasolina e álcool em qualquer proporção. Este novo sistema é denominado flex fuel, devido a sua flexibilidade, ou seja, o proprietário do veículo pode escolher a

composição da mistura de gasolina e álcool de acordo com a disponibilidade do mercado ou até mesmo para beneficiar o meio ambiente optar por combustíveis alternativos menos agressivos. Espera-se que ainda este ano veículos com este tipo de motor sejam produzidos no Brasil.

A pressão de vapor pode ser medida por vários métodos, conhecidos geralmente como métodos Reid (ASTM D 323, D 4953, D 5191 e D 6378). Todos esses métodos demandam tempo, equipamentos sofisticados, pessoal técnico especializado, e custos. Esses fatores limitam o desenvolvimento tecnológico de combustíveis para atender às exigências do mercado. Portanto, em vez de medir exaustivamente, seria desejável dispor de ferramentas para prever a pressão de vapor de gasolinas, com ou sem aditivos oxigenados. Essas ferramentas podem ser desenvolvidas com base na termodinâmica aplicada, apresentando-se como uma alternativa rápida e de baixo custo.

Este trabalho de dissertação tem como objetivo estudar o efeito do etanol sobre algumas propriedades da gasolina e realizar a predição da pressão de vapor destas misturas. Inicialmente, foi determinado o número mínimo de dados de caracterização da gasolina tipo A e foram realizadas análises do tipo PIANO (parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas) a fim de se obter informações analíticas da gasolina utilizada. Foram medidos e analisados dados de pressão de vapor em várias temperaturas, destilação, octanagem e densidade das misturas de gasolina e etanol em vários teores (0 a 100%). Com base na termodinâmica aplicada, foi proposta uma metodologia para predição de pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol. Nesta etapa foram empregados os dados de caracterização da gasolina e os dados experimentais medidos para fins de predição da pressão de vapor por meio de modelo de coeficientes de atividade NRTL.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Com o intuito de promover um melhor entendimento deste trabalho, buscou-se realizar uma revisão bibliográfica completa, apresentando inicialmente a definição, classificação e composição da gasolina, bem como as análises necessárias para a sua caracterização. Apresentou-se também a fundamentação teórica necessária para a predição da pressão de vapor e um breve histórico sobre os trabalhos realizados até o momento.

### **2.1 – Definições e características**

#### **2.1.1 – Gasolina e aditivos oxigenados**

A gasolina é um líquido volátil, inflamável, extremamente complexo, formado por vários tipos de hidrocarbonetos. Pode ser obtida através da destilação do petróleo. Entretanto, devido à crescente demanda mundial do combustível, novas técnicas para se obter um maior rendimento na produção foram desenvolvidas. Passaram a ser empregados então processos como craqueamento, alquilação e polimerização. Atualmente, mais de 50% da gasolina comercializada é produzida por esses métodos (Cepetro, 2002).

Substâncias como metanol, etanol, éter metil-terc-butílico (MTBE), são acrescentados à gasolina. A adição de certas substâncias à gasolina pode elevar o seu índice de octanagem, pois aumentam a resistência à explosão. Tais substâncias ficaram conhecidas como antidetonantes e atualmente o seu uso é universal. Praticamente 100% das gasolinas comerciais são aditivadas com antidetonantes (Cepetro, 2002).

A característica antidetonante de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível (gasolina + ar) não está explodindo muito rapidamente, é expressa em termos de número de octanagem. Este número refere-se à quantidade relativa do iso-octano que é, dentre os compostos presentes na gasolina, o que apresenta maior compressibilidade. Em outras palavras, o poder antidetonante do combustível é a capacidade de resistir sem detonar, aos níveis de temperatura e pressão gerados na câmara de combustão do motor. Nos motores a gasolina o combustível é

misturado ao ar e comprimido nos cilindros antes da queima, iniciada por centelhamento. Quanto maior a compressão sem que a mistura detone, maior a potência. A detonação precoce gera energia que não se transforma em trabalho e resulta na chamada “batida de pino”.

Outros aditivos têm o objetivo de reduzir os efeitos maléficos de gomas e de sedimentos que eventualmente se depositam no carburador, no injetor eletrônico, nas válvulas de admissão, entre outras partes do motor. Alguns aditivos empregados funcionam como agentes anticorrosivos, antioxidantes e corantes. Um aditivo largamente empregado para aumentar o índice de octano na gasolina foi o tetraetilchumbo, denominado no comércio como chumbo-tetraetila, altamente venenoso e causador de intoxicações não só pela inalação como pela absorção pela pele (Neiva, 1993).

A adição de compostos oxigenados deve ser limitada, pois as características físico-químicas do combustível devem obedecer às especificações que atualmente são normatizadas pela ANP. 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. (ATV, 2003).

### 2.1.2 – Composição da gasolina brasileira

A fração do petróleo que corresponde à gasolina apresenta faixa de ebulição entre 40°C e 200°C e é formada por hidrocarbonetos de composição variada (desde C<sub>5</sub> até C<sub>10</sub> e C<sub>12</sub>), mas seus principais constituintes são os octanos (C<sub>8</sub>). Além de parafinas e iso-parafinas, a gasolina normalmente contém olefinas, hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos (Cepetro, 2002).

### 2.1.3 – Classificação da gasolina brasileira

A classificação das gasolinas é baseada em três características principais: poder antidetonante, utilização de aditivos e adição de oxigenados.

- **Quanto ao poder antidetonante:**

*Gasolina premium* – Apresenta maior octanagem, medida pelo índice antidetonante (IAD mínimo de 91). É utilizada em veículos com maior taxa de compressão e elevado desempenho, podendo ser comercializada com cores diferenciadas, de acordo com cada companhia distribuidora.

*Gasolina comum* – Apresenta menor octanagem, medida pelo índice antidetonante (IAD mínimo de 87), comercializada com sua cor original de produção (amarelada). Sendo adequada à maior parte da frota brasileira de veículos.

- **Quanto à adição de aditivos:**

*Gasolina aditivada* – apresenta aditivos com o objetivo principal de impedir a formação de depósitos, mantendo limpos os bicos injetores e as válvulas de admissão. Difere da Gasolina comum apenas pela presença de aditivos detergentes / dispersantes, adicionados pelas distribuidoras. (Cepetro, 2002; Petrobrás, 2002).

- **Quanto à presença de oxigenados:**

Para efeitos da Portaria n° 309 (ANP, 2001), as gasolinas automotivas classificam-se em:

*Gasolina A* – Produzida no País ou importada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e comercializada com o distribuidor de combustíveis líquidos derivados do petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos.

*Gasolina C* – Constituída de  $76\pm 1\%$  de gasolina A e  $24\pm 1\%$  de álcool etílico anidro combustível. Esta composição deve estar em conformidade com a legislação vigente, que pode ser alterada devido a questões econômicas, política e operacionais. Segundo o Mapa 17/2003, esta gasolina deve ser constituída de  $80\pm 1\%$  de gasolina A e  $20\pm 1\%$  de álcool etílico anidro combustível.

De acordo com a portaria N° 2 (ANP, 2002), são determinadas através de análises as seguintes características do álcool etílico anidro combustível, antes de ser adicionado à gasolina, para que atenda às especificações: acidez total, aspecto, cor, condutividade elétrica, massa específica, teor alcoólico, resíduo por evaporação, pH, teor de sódio, ferro e cobre; teor de íons sulfato e cloreto; e teor de hidrocarbonetos, teor de etanol (Portaria N° 2, 2002).

#### **2.1.4 – Caracterização da gasolina**

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu um regulamento técnico que trata das especificações das gasolinas automotivas que tenham como destino o consumidor final, comercializadas pelos diversos agentes da cadeia de distribuição, em todo território nacional. A determinação das características dos produtos far-se-á 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). As características constantes determinadas são as seguintes: cor, aspecto visual, teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC), densidade, faixa de destilação, número de octano, índice antidetonante, teor de goma, período de indução, corrosividade ao cobre, teor de enxofre e benzeno, quantidade de chumbo, percentual de aditivos e pressão de vapor (Portaria n° 309, dezembro de 2001).

A seguir são apresentadas as análises definidas na Portaria n° 309/2001.

#### **2.1.4.1 – Aspecto – Método visual**

A determinação do aspecto do produto é recomendada com o objetivo de se detectar contaminantes visíveis a olho nu, como partículas sólidas, água e outros. Estes contaminantes prejudicam o desempenho do motor por provocarem entupimentos, desgastes e corrosão. O produto deve estar claro, límpido, isento de água e material sólido.

#### **2.1.4.2 – Cor – Método visual**

Visa diferenciar os vários tipos de gasolinas. No Brasil, as companhias distribuidoras estão utilizando diferentes corantes para distinguir a gasolina aditivada da gasolina não aditivada. Para a gasolina comum e premium do tipo A, a cor deve ser de incolor a amarelada se isenta de corante. Para a gasolina comum e premium do tipo C, a cor deve ser de incolor a amarelada se isenta de corante, cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul restrita à gasolina de aviação.

#### **2.1.4.3 – Teor de álcool etílico (AEAC) – Método NBR 13992**

Visa a verificação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) existente em uma mistura de gasolina-álcool, o qual é adicionado na distribuidora à gasolina comum e premium, oriunda da refinaria.

#### **2.1.4.4 – Massa específica a 20°C – Método ASTM D 1298 / NBR 7148 / ASTM D 4052/ NBR 14065**

A densidade é uma importante propriedade do combustível, pois, está diretamente ligada ao teor energético total contido em uma determinada massa ou volume do mesmo, e pode indicar a presença de contaminação. Além disso, é utilizada em cálculos de quantidades (estocagem) na comercialização do produto.

#### **2.1.4.5 – Destilação – Método ASTM D 86 / NBR 9619**

Neste ensaio um determinado volume de gasolina é evaporado e condensado sob condições padronizadas. São feitas observações sistemáticas de temperatura a cada volume especificado de condensado, possibilitando o levantamento da curva de destilação do produto.

É um teste básico de determinação das características de volatilidade do combustível, sendo utilizado para verificar se as proporções de leves e de pesados do combustível produzido estão adequadas, visando obter um bom desempenho na combustão. É utilizado também para detecção de contaminação com outros produtos leves ou pesados.

A especificação define valores máximos para os pontos 10%, 50% e 90% evaporados ou recuperados, além do ponto final de ebulição (PFE) e o resíduo da destilação.

#### **2.1.4.6 – Número de octano motor – Método ASTM D 2700 / MB 457**

A octanagem de uma gasolina é uma medida da sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir à detonação nos níveis de temperatura e pressão gerados na câmara de combustão do motor. A estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível tem enorme influência na tendência de causar detonação, por isso a necessidade de sua avaliação. Hidrocarbonetos de cadeias longas e lineares produzem grande quantidade de espécies facilmente detonáveis, enquanto hidrocarbonetos ramificados ou aromáticos são mais resistentes à detonação.

A característica antidetonante de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível (gasolina + ar) não está explodindo muito rapidamente (antes do pistão chegar ao fundo do cilindro) é expressa em termos de “número de octanagem”. Este número refere-se, na verdade, à quantidade relativa iso-octano, que é, dentre os compostos presentes na gasolina, o que apresenta a maior compressibilidade e, também, um dos menores “flash-points” (temperatura na qual o líquido já liberou vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar): apenas 2,2 °C. Uma gasolina com octanagem 92, por exemplo, indica que em cada 100 mL de gasolina, 92 mL têm comportamento equivalente ao do iso-octano.

Octanagem é um parâmetro de qualidade de combustível que dá uma indicação de quanto eficiente poderá ser o motor que for projetado para esse combustível. Isto quer dizer que um motor feito para uma octanagem alta será mais potente e econômico que um outro (de mesma cilindrada) feito para uma octanagem mais baixa.

Se um motor projetado para usar um combustível de octanagem mais alta vier a receber um combustível de octanagem mais baixa, ele não irá funcionar de forma adequada. Do contrário, se um motor que foi projetado para usar um combustível de octanagem mais baixa vier a receber um combustível de octanagem mais alta, nada irá ocorrer em termos de melhoria de desempenho. Portanto, o ideal é que o motor receba o combustível para o qual foi projetado.

Os combustíveis são normalmente identificados por dois tipos de octanagens, que são o MON e o RON.

- **Octanagem MON** (*Motor Octane Number*) traduz a situação de uso do motor em altas rotações, ou seja, representa as condições do método Motor em condições severas de alta velocidade e alta carga de direção (ultrapassagem em alta velocidade). Para a maioria dos combustíveis, incluindo os que contém chumbo e oxigenados, o MON será menor que o RON.

- **Octanagem RON** (*Research Octane Number*) traduz a situação de uso do motor em baixas rotações, ou seja, representa a direção suave, sem a existência de cargas pesadas no motor (parado na sinaleira e arrancada).

#### **2.1.4.7 – Índice antidetonante – Método MB 457 / ASTM D2699 / ASTM D 2700**

“Detonação” é uma reação química instantânea de uma porção final de combustível com oxigênio do ar. No momento em que ocorre a faísca na vela, começa uma frente de chama que vai percorrendo a câmara de combustão. Decorrente desse fato, a pressão vai aumentando e, em conseqüência, a temperatura sobe. Pode ocorrer que o combustível que ainda não foi atingido pela frente de chama não resista à temperatura gerada e entre em combustão instantânea. O resultado é que ocorre um aumento extremamente brusco de pressão, sem que o pistão seja empurrado (é como se levasse uma pancada), gerando um barulho semelhante a uma “batida de pino”.

IAD (índice antidetonante) – É a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON. Como os dois métodos usam diferentes

condições de teste, especialmente as temperaturas de mistura dentro da máquina e as velocidades do motor, o combustível que é sensível a mudanças em condições de operação terá uma grande diferença entre o valor dos dois métodos. A especificação da gasolina tipo C quanto à octanagem requer no mínimo de 82 para o MON e um mínimo de 87 para o IAD.

#### **2.1.4.8 – Goma atual lavada – Método ASTM D 381 / NBR 14525**

A amostra é evaporada sob condições padronizadas de teste e o resíduo formado é pesado após lavagem com heptano normal. Tal resíduo é caracterizado como goma atual e é reportado em mg/100 mL.

Goma atual é um produto de oxidação que já se encontra formado e solubilizado no combustível, cujo teor pode aumentar durante a estocagem. A goma pode se depositar sobre superfícies do carburador, coletor de admissão, válvula de admissão e outras regiões do sistema de alimentação de gasolina, prejudicando o funcionamento do motor.

#### **2.1.4.9 – Período de indução a 100°C – Método ASTM D 525 / NBR 14478**

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 produtos de oxidação indesejáveis chamados goma. O método de período de indução é um teste que indica a tendência de uma gasolina formar goma na estocagem.

#### **2.1.4.10 – Corrosividade ao cobre – Método ASTM D 130 / NBR 14359**

Uma lâmina de cobre polida é imersa na amostra aquecida a 50°C durante 3 horas e, em seguida, comparada com um padrão. O requisito de aprovação da gasolina neste

teste assegura que o produto não provocará corrosão nas partes metálicas do sistema de combustível, por compostos de enxofre, principalmente gás sulfídrico e enxofre elementar.

#### **2.1.4.11 – Teor de enxofre – Método ASTM D 1266 / ASTM D 3120**

Visa controlar a quantidade total de compostos de enxofre na gasolina. Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois conferem ao produto corrosividade e odor desagradável. Estes compostos ainda promovem, durante a combustão do produto, a formação de gases poluentes atmosféricos indesejáveis como  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ . Estes óxidos formados durante a combustão podem ser convertidos em ácidos que promovem desgastes e corrosão das partes do motor e sistemas de exaustão (Curso Básico da Atividade Laboratorial, CAT-RN-LEC, 2001).

#### **2.1.4.12 – Pressão de vapor Reid (PVR) – Método ASTM D 6378 / ASTM 5191**

A pressão de vapor é uma das propriedades físicas mais importantes da gasolina, pois juntamente com a destilação, ela define sua volatilidade. A volatilidade da gasolina influencia o bom desempenho do motor. Se a evaporação é insuficiente, a partida e a aceleração durante o aquecimento podem ser afetadas. Já a evaporação em excesso pode, em dias quentes, formar vapores na bomba de gasolina, tornando irregular ou cortando a entrada de combustível. Para obter a volatilidade adequada, os componentes da gasolina devem estar presentes em proporções corretas (análise PIANO). Os componentes leves vaporizam-se a temperaturas menores, favorecendo a partida do motor, mas sua presença deve ser limitada. A proporção de componentes médios influi no tempo de aquecimento do motor. Os componentes pesados são os mais energéticos, mas sua vaporização e queima são mais difíceis.

A pressão de vapor pode ser medida por vários métodos (ASTM D 4953, D 5191 e D 6378). Nestes métodos, a câmara do líquido do equipamento medidor de pressão de vapor é enchida com a amostra resfriada e conectada à câmara do vapor que é aquecida a  $37,8^\circ\text{C}$  (temperatura determinada na tabela de especificação da gasolina). A relação

volumétrica entre a câmara de vapor e a câmara líquida é de 4:1. A pressão medida através destes procedimentos é definida como a pressão de vapor Reid (RVP).

## **2.2 – Fundamentação teórica para a modelagem termodinâmica**

No estudo do equilíbrio de fases estão envolvidas várias variáveis, como temperatura, pressão, a natureza química e a composição das substâncias na mistura. A termodinâmica do equilíbrio de fases, abordada por vários textos, por exemplo, Smith e Van Ness (1996), busca estabelecer as relações entre as várias propriedades, em particular, temperatura, pressão, e composição, quando duas ou mais fases chegam a um estado de equilíbrio. Para relacionar quantitativamente as variáveis que descrevem o estado de equilíbrio considera-se que cada fase é homogênea e que são livres para trocar energia e matéria entre si.

### **2.2.1 – Natureza do equilíbrio**

O equilíbrio é uma condição na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas de um sistema. Isto implica em uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças. Se um sistema contendo quantidades fixas de espécies químicas, e constituído por fases líquida e vapor em íntimo contato, estiver completamente isolado, então, ao longo do tempo, não há tendência para a ocorrência de qualquer variação no seu interior. A temperatura, a pressão e a composição das fases atingem os valores finais e então permanecem fixas. Portanto, um sistema em equilíbrio é aquele que se mantém em condições nas quais não há tendências para ocorrer uma modificação de estado. Como qualquer tendência de modificação é causada por uma força motriz de algum tipo, a ausência de tal tendência indica também a ausência de qualquer força motriz. No entanto, em nível microscópico, as condições não são estáticas. Em um dado instante, as moléculas que constituem uma fase não são as mesmas que a formavam em um instante anterior. As moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das

moléculas é a mesma nas duas direções, e não há transferência líquida de matéria entre as fases.

Além dos conceitos citados por Smith e Van Ness (1996), existem ainda outros conceitos empregados na definição de equilíbrio em um sistema. Um deles afirma que um sistema só pode ser considerado como estando em equilíbrio quando todas as variáveis térmicas, mecânicas e químicas que caracterizam o sistema estejam em igualdade em todas as fases. Matematicamente, essa definição pode ser expressa como:

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(n)} \tag{2-1}$$

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)} \tag{2-2}$$

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(n)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \tag{2-3}$$

sendo  $P$  a pressão,  $T$  a temperatura e  $\hat{f}_i$  a fugacidade do componente  $i$  na mistura. Os sobrescritos indicam o número de fases e os subscritos os componentes da misturas.

### 2.2.2 – Regra das fases

O número de variáveis independentes que devem ser especificadas arbitrariamente para estabelecer o estado intensivo de qualquer sistema, isto é, o número de graus de liberdade  $F$  do sistema, é dado pela regra das fases. Matematicamente, ela é representada por

$$F = 2 - \pi + N \tag{2-4}$$

onde  $\pi$  é o número de fases e  $N$  o número de espécies químicas.

O estado intensivo de um sistema em equilíbrio é estabelecido quando sua temperatura, sua pressão e a composição de todas as suas fases são especificadas. Conseqüentemente, estas são variáveis da regra das fases, porém, elas não são totalmente independentes. A regra das fases fornece o número de variáveis deste conjunto que necessariamente devem ser especificadas arbitrariamente para fixar os valores de todas as outras variáveis. Várias fases podem coexistir, mas elas devem necessariamente estar em equilíbrio para a regra das fases ser aplicável.

### 2.2.3 – Fugacidade e coeficiente de fugacidade

A fugacidade de uma espécie  $i$  em uma mistura de gases reais ou em uma solução de líquidos é definida através de

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (T = \text{constante}) \quad (2-5)$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico,  $\hat{f}_i$  é a fugacidade da espécie  $i$  na mistura, e  $\Gamma_i$  é uma constante de integração, função somente da temperatura. Substituindo o produto  $x_i P$  da expressão análoga pra o gás ideal tem-se

$$\mu_i^{gi} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln x_i P \quad (T = \text{constante}) \quad (2-6)$$

Sabe-se que o potencial químico fornece um critério para o equilíbrio de fases de acordo com a seguinte equação

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2-7)$$

onde,  $N$  é o número de componentes

Como todas as fases em equilíbrio estão na mesma temperatura, um critério alternativo e igualmente geral vem imediatamente a partir da Equação (2-5):

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2-8)$$

Assim, múltiplas fases nas mesmas  $T$  e  $P$  estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases.

Para o caso particular de um equilíbrio líquido/vapor multicomponente, a Equação (2-8) torna-se:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i = 1,2,\dots,N) \quad (2-9)$$

A Equação (2-9) resulta como um caso particular quando esta relação é aplicada no equilíbrio líquido/vapor de uma espécie pura  $i$ .

Considerando a energia de Gibbs residual parcial, resultante da definição de uma propriedade parcial,

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi} \tag{2-10}$$

e a subtração da Equação (2-7) e da Equação (2-6), ambas escritas para a mesma temperatura e pressão, fornecendo

$$\mu_i - \mu_i^{gi} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \tag{2-11}$$

e combinando-se estes dois resultados e a identidade  $\mu_i = \bar{G}_i$ , fornece

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \tag{2-12}$$

onde, por definição,

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \tag{2-13}$$

A razão adimensional  $\hat{\phi}_i$  é chamada de coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  na mistura.

A regra de Lewis/Randall caracteriza o comportamento de soluções ideais. Ela fornece a dependência de composição de  $\hat{f}_i$ , representando um padrão com o qual o comportamento real pode ser comparado e é definida pela equação

$$\hat{f}_i^{id} = x_i P \tag{2-14}$$

Esta regra aplica-se a cada espécie em uma solução ideal em todas as condições de temperatura, pressão e composição. Ela mostra que a fugacidade de cada espécie em uma solução ideal é proporcional à sua fração molar; a constante de proporcionalidade é a fugacidade da espécie pura  $i$  no mesmo estado físico da solução e nas mesmas condições de  $T$  e  $P$ .

A divisão de ambos os lados da Equação (2-14) por  $Px_i$  e a substituição de  $\hat{\phi}_i^{id}$  por  $\frac{\hat{f}_i^{id}}{x_i P}$  e de  $\phi_i$  por  $\frac{f_i}{P}$  fornecem a forma alternativa

$$\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i \tag{2-15}$$

Assim, o coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  em uma solução ideal é igual ao coeficiente de fugacidade da espécie pura  $i$  no mesmo estado físico da solução e nas mesmas condições de  $T$  e  $P$  (Smith e Van Ness, 1996).

#### 2.2.4 – Coeficientes de atividade

O coeficiente de atividade formaliza a comparação feita por Lewis/Randall, entre o comportamento real e um comportamento padrão da composição de  $\hat{f}_i$ ,

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \tag{2-16}$$

Assim, o coeficiente de atividade de uma espécie em solução é simplesmente a razão entre a sua fugacidade real e o valor dado pela regra de Lewis/Randall na mesma  $T$ ,  $P$  e composição. Com objetivos de cálculo, substituímos expressões de  $\hat{f}_i$  e  $\hat{f}_i^{id}$ , obtendo

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \tag{2-17}$$

Esta equação simples permite o cálculo de forma simples do coeficiente de atividade a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões (Smith e Van Ness, 1996).

### 2.2.5 – Formulação $\gamma$ - $\phi$ do equilíbrio líquido-vapor

Todos os métodos para a formulação do equilíbrio líquido-vapor empregam uma equação de estado para a fase vapor. Para o cálculo da fugacidade das espécies na fase líquida tem-se, entretanto, dois modos diferentes: um baseado em coeficiente de atividade ou energia livre de Gibbs de excesso, e outro baseado na descrição de equação de estado da fase líquida.

O tipo de formulação que faz a descrição de equilíbrio líquido-vapor usando uma equação de estado para ambas as fases é chamado método  $\phi$ - $\phi$ . A outra alternativa é usar um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida e uma equação de estado para a fase de vapor, este método é chamado  $\gamma$ - $\phi$ , utilizado em sistemas com pressões baixas a moderadas (Sandler, 1989). O método  $\gamma$ - $\phi$  será utilizado neste trabalho por que serão feitas modelagens de equilíbrio de fases em sistemas com pressões baixas.

No caso específico de um sistema em equilíbrio líquido-vapor, seguindo a abordagem  $\gamma$ - $\phi$ , para uma espécie  $i$  em uma mistura vapor, a equação (2-13) pode ser escrita como

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (2-18)$$

e para a espécie  $i$  na solução líquida, a Equação (2-16) torna-se

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2-19)$$

onde:

$\hat{\phi}_i^V$  = coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor

$y_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase vapor

$P$  = pressão total do sistema

$x_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida

$f_i$  = fugacidade do componente  $i$  puro na pressão e temperatura do sistema.

Neste caso, o cálculo da fugacidade de um líquido puro a uma dada  $P$  e  $T$ , necessita de duas propriedades termodinâmicas primárias: a pressão de saturação (vapor) que depende apenas da temperatura; a densidade do líquido, a qual depende principalmente da temperatura e, em menor grau, da pressão. Seguindo ainda os procedimentos de Prausnitz et al. (1980), partindo da expressão utilizada para calcular a fugacidade da fase vapor como a de um líquido puro, chega-se a

$$f_i^o = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (2-20)$$

onde:

$f_i^o$  = fugacidade do componente  $i$  no estado padrão, geralmente igual à fugacidade do componente  $i$  puro na pressão e temperatura do sistema.

$P_i^{sat}$  = pressão de saturação do componente  $i$

$\phi_i^{sat}$  = coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na  $P_i^{sat}$

$V_i^L$  = volume molar do componente  $i$

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura

que foi obtida a partir da consideração de que o volume molar da fase líquida,  $V_i^L$ , varia muito pouco com a pressão em temperaturas bem abaixo da temperatura crítica.

Substituindo as Equações (2-18), (2-19) e (2-20) na igualdade de (2-3), chega-se à equação do ELV

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (2-21)$$

O termo exponencial é conhecido como fator de Poynting, o qual leva em conta a compressão do líquido a uma pressão  $P$  maior do que  $P_i^{sat}$ . Em geral, para sistemas

estudados a pressões baixas e moderadas, tanto o fator de Poynting como  $\hat{\phi}_i$  e  $\phi_i^{sat}$  são próximos de 1. Portanto, a aplicação sistemática da Equação (2-21) depende da disponibilidade de correlações de dados a partir das quais possam ser obtidos valores para  $P_i^{sat}$  e  $\gamma_i$ .

**2.2.6 – Cálculo dos coeficientes de fugacidade**

Para se calcular o coeficiente de fugacidade da fase vapor podem ser utilizados as seguintes abordagens: uma relação PVT, o princípio dos estados correspondentes, regra de Lewis-Randall e o modelo de mistura de gás ideal.

As relações PVT fornecem uma maior exatidão. A equação virial truncada no segundo termo representa bem a não idealidade da fase vapor a baixas e médias pressões. Partindo das definições apresentadas por Prausnitz et al. (1986) tem-se que

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left( \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} - 1 \right) \frac{dP}{P} \tag{2-22}$$

onde:

Z = fator de compressibilidade

n = número total de moles na solução

$n_i$  = número de moles do componente *i* na solução

A equação virial truncada no segundo termo toma a forma

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \tag{2-23}$$

onde *B* é o segundo coeficiente virial, função da temperatura, estando relacionado com a composição da solução através da relação

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \tag{2-24}$$

onde  $B_{ij}$  é o segundo coeficiente virial cruzado, característico de interações intermoleculares.

Substituindo a Equação (2-24) na Equação (2-23) e em (2-22), chega-se a

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{P}{RT} \left( 2 \sum_j^N y_j B_{ij} - B \right) \quad (2-25)$$

Os coeficientes viriais podem ser calculados através da relação de Pitzer-Curl, modificada por Tsonopoulos (1974).

### 2.2.7 – Cálculo da pressão de saturação

As pressões de vapor das espécies puras são normalmente calculadas por correlações em função da temperatura. A equação de uso mais comum é a equação de Antoine,

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-26)$$

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

Na literatura existem outros tipos de correlações para o cálculo da pressão de saturação em função da temperatura, como pode ser visto em Reid et al. (1987), como por exemplo, a equação DIPPR (Daubert e Danner, 1985),

$$\ln P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T + D_i T^{E_i} \quad (2-27)$$

onde,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$  e  $E_i$  são as constantes ajustadas a dados experimentais de pressão de vapor.

A Equação (2-27) foi a expressão utilizada nos cálculos de  $P_i^{sat}$  deste trabalho. A equação DIPPR possui um melhor embasamento teórico do que a equação Antoine e pode representar dados de pressão de vapor em faixas de temperatura mais amplas.

### 2.2.8 – Cálculo do coeficiente de atividade

O método  $\gamma$ - $\phi$  corrige a não idealidade da fase líquida por um modelo de coeficientes de atividade.

Segundo Reid et al. (1987), para correlacionar propriedades termodinâmicas, é freqüentemente conveniente visualizar a molécula como um agregado de grupos funcionais. Como resultado, algumas propriedades de fluidos puros, por exemplo, capacidade calorífica e volume crítico, podem ser calculados somando-se as contribuições dos grupos. A extensão deste conceito para misturas foi sugerida há muito tempo por Langmuir, e diversas tentativas foram feitas para se estabelecer métodos de contribuição de grupos para o cálculo de calor de mistura e coeficientes de atividade. Dentre os métodos de contribuição de grupo para coeficientes de atividade pode-se destacar o ASOG (Analytical Solution Of Groups) e UNIFAC (UNIQuac Functional Group Activity Coefficients Model), onde UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) os quais são semelhantes nos princípios, mas diferem nos detalhes. A idéia fundamental dos métodos de contribuição de grupos é utilizar dados de equilíbrio de fases existentes para prever o equilíbrio de fases para sistemas para os quais não há dados experimentais disponíveis.

Os coeficientes de atividade da fase líquida também podem ser expressos a partir dos dados experimentais, isolando o termo  $\gamma_i$  na Equação (2-21), obtendo dessa forma o coeficiente “experimental”, que será utilizado para auxiliar na estimativa de parâmetros de modelos que os descrevem.

No cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida usam-se modelos derivados de expressões dadas para a energia de Gibbs em excesso, que se relacionam com a composição e a temperatura através da expressão:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2-28)$$

Muitos dos modelos para a energia livre de Gibbs em excesso são empíricos, alguns possuidores de um certo embasamento teórico. A uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs excedente de uma mistura depende da composição e, em menor grau, da pressão do sistema. Em pressões baixas e moderadas é aceitável desprezar a dependência da energia de Gibbs em relação à pressão, já que o efeito é suficientemente pequeno. Dessa forma, os modelos adotados para a representação dos coeficientes de atividade da fase líquida também ficam como função da temperatura e composição. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários. Neste trabalho foi adotado o modelo NRTL (Prausnitz et al., 1986) para a representação dos coeficientes de atividade da fase líquida nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor.

O modelo NRTL apresenta a seguinte equação para energia de Gibbs em excesso para misturas com  $N$  componentes

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{il} x_l} \right] \quad (2-29)$$

onde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2-30)$$

e

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (2-31)$$

sendo  $g_{ij}$  o parâmetro de interação entre os componentes  $i$  e  $j$  e  $\alpha_{ij}$  o parâmetro de não-aleatoriedade na mistura.

O parâmetro  $\tau_{ji}$  também pode ser expresso como

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T} \quad (2-32)$$

e considerando que

$$A_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{R} \quad (2-33)$$

é o parâmetro de interação binária intermolecular.

O coeficiente de atividade para o componente  $i$  é dado por

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^N x_{rj} \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{i=1}^N G_{ij} x_i} \right) \quad (2-34)$$

Quando  $\alpha_{ij}$  é zero, a mistura é completamente aleatória e a Equação (2-29) reduz-se à equação de Margules (Prausnitz et al., 1986). A equação NRTL contém três parâmetros para uma mistura binária,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $\alpha_{12}$ . A redução de dados experimentais para um grande número de sistemas binários indica que o parâmetro  $\alpha_{ij}$  varia de aproximadamente de 0,20 a 0,47. Quando não existirem dados experimentais suficientes, o valor de  $\alpha_{ij}$  pode ser fixado arbitrariamente, sendo uma escolha típica  $\alpha_{ij} = 0,3$  (Prausnitz et al., 1986).

### 2.3 – Breve histórico

A adição de aditivos oxigenados à gasolina, principalmente aqueles produzidos de fontes renováveis, é de interesse devido à capacidade de reduzir a poluição e aumentar a octanagem da gasolina. Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas de oxigenados com hidrocarbonetos podem ser usados para decidir como a adição de um oxigenado afeta a pressão de vapor total da gasolina e a composição da fase vapor. Para obter estes dados são necessários equipamentos, pessoal técnico especializado, portanto, custos e tempo. Estes fatores limitam o desenvolvimento tecnológico de combustíveis, sendo, portanto, importante dispor de ferramentas para prever a pressão de vapor de gasolinas, com ou sem aditivos oxigenados. Essas ferramentas podem ser desenvolvidas com base na termodinâmica aplicada, apresentando-se como uma alternativa rápida e de baixo custo.

Devido à grande preocupação ambiental e conhecendo bem a capacidade dos álcoois e éteres de reduzir a poluição do ar, além de aumentar a octanagem da gasolina, Bennett et al. (1993) iniciaram um estudo, apoiado pelo Instituto de Petróleo Americano, para obter dados do comportamento de fases das misturas destes

oxigenados com a gasolina, através de medidas de equilíbrio líquido-vapor. Foram realizadas medições de equilíbrio líquido-vapor para misturas de metil terc-butil éter (MTBE) com alguns hidrocarbonetos, e de etanol com misturas de gasolinas em quatro temperaturas diferentes.

Uma interessante conclusão obtida por Bennett et al. (1993), foi que com uma pequena adição de MTBE obteve-se um efeito muito pequeno na pressão total de equilíbrio e conseqüentemente na pressão de vapor Reid da gasolina estudada, e na maioria das temperaturas houve uma diminuição da pressão. Isto ocorreu devido à mistura de gasolina já possuir uma pressão de vapor alta, e também devido a esta mistura e o MTBE possuírem pressões de vapor similares, e quase formarem uma mistura ideal. Porém, com uma pequena adição de etanol à mistura de gasolina, houve um aumento significativo na pressão de equilíbrio em todas as temperaturas, obtendo uma curva de pressão de vapor versus concentração com valores constantes de pressão na faixa de concentração de 0 a 0,15 %. Isto ocorreu devido ao forte comportamento não ideal da mistura etanol e hidrocarbonetos.

A análise dos dados utilizando as equações cúbicas de estado mostraram que os dados de equilíbrio líquido-vapor para as misturas que continham MTBE foram facilmente correlacionados usando a equação de estado de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) com a regra de mistura clássica, e um único parâmetro de interação binária. Porém, por causa da não idealidade das misturas de etanol e hidrocarbonetos, a correlação desta equação cúbica de estado com um parâmetro de interação binária não foi adequado (Bennett et al., 1993).

Zudkevitch et al. (1995) utilizaram dois métodos para prever a pressão de vapor Reid (RVP) e o início da formação da fase vapor de misturas de gasolinas sintetizadas que continham um ou mais aditivos oxigenados. No primeiro método, *método A*, dados de destilação (ASTM D 86) de misturas de gasolinas foram utilizados para prever RVP a partir da simulação da pressão de vapor equivalente a seco (DVPE). Temperaturas obtidas a partir da ASTM D 86 foram convertidas para retificar pontos de ebulição, usando o procedimento empírico de Daubert (1994). Pressões de vapor de pseudocomponentes foram calculadas pelo método de Maxwell-Bonnel (Maxwell et al., 1957), e usadas em cálculos de flash.

Misturas não ideais, como gasolina com aditivos oxigenados, podem ser simuladas utilizando cálculos de flash para mistura não ideal. Resultados de simulações

de RVP e composição do vapor são usados para ilustrar o procedimento e explicar certos fenômenos observados. A RVP é definida como a pressão medida de acordo com ASTM D 323 ou D 4953. A medição feita de acordo com ASTM D 5191 é chamada de pressão de vapor mini flash (MFVP). Numericamente, a RVP é menor que a pressão de vapor verdadeira (TVP) e MFVP para a mesma mistura. Os três termos foram aceitos e relacionados com equações empíricas a fim de calcular dados de RVP a partir de dados de TVP e MFVP (ASTM D 5191). De acordo com a ASTM D 5191 utiliza-se a seguinte equação para calcular o DVPE a partir de um valor de MFVP medido:

$$DVPE / \text{kPa} = 0,965(MFVP / \text{kPa}) - 3,78 \quad (2-35)$$

O outro método, *método B*, baseia-se em informações analíticas (análises PIANO) da gasolina tipo A, que eram usadas para definir as misturas básicas, e também no uso da termodinâmica aplicada para simular a mesma RVP equivalente (RVPE). Este método também prediz composições e outras propriedades a partir do início da formação da fase vapor do combustível, sem utilizar dados de destilação (ASTM D 86), e sim, utilizando outros dados de misturas de combustível com oxigenados, etanol, MTBE e ETBE, que eram usados também, para predizer e comparar com valores de RVP experimentais. O *método B*, embora complexo, é uma ferramenta que deve ser utilizada no planejamento da formulação de gasolinas. Ele utiliza dados e correlações de propriedades físicas que são de domínio público.

A RVP é um fator muito importante para representar a volatilidade ou a tendência de formação da fase vapor dos combustíveis. A fase vapor formada é principalmente uma função da composição, embora seja caracterizada a partir da pressão de vapor, pressão de vapor verdadeira (TVP) ou RVP, e de sua taxa de vaporização. Mesmo que os valores medidos sejam preferidos, previsões de RVP e a composição do vapor são necessárias para o planejamento da produção do combustível, da mistura e avaliações de risco (Zudkevitch et al., 1995).

Trabalhos anteriores concentraram-se em combustíveis convencionais. Novas restrições para perdas por evaporação em tanques, equipamentos de processos e derramamentos de produtos de petróleo têm preocupado bastante as indústrias e autoridades. Conseqüentemente, métodos para medir e predizer valores de RVP das frações de petróleo ou misturas foram propostos e bastante estudados. Porém, recentes

publicações dão ênfase à predição de valores de RVP de gasolinas, utilizando um algoritmo para calcular estes valores e compará-los com dados obtidos a partir da ASTM D 323 (Zudkevitch et al., 1995).

O algoritmo baseia-se no modelo ar-e-água (Gas Processors Association), o qual utiliza com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, (Soave, 1972) assumindo que volumes de líquido e de gás são aditivos. Os cálculos são iterativos e estão incorporados em um simulador de processo, com o propósito de comparar valores preditos com dados experimentais. Houve uma boa concordância entre os valores experimentais e preditos. Além disso, o algoritmo é rápido e pode ser usado para prever RVP de qualquer mistura de hidrocarbonetos de composição conhecida (Vazquez-Esparragoza et al., 1992).

Os resultados indicaram que houve uma boa concordância entre as predições obtidas a partir dos dois métodos e valores experimentais de DVPE. Foram testadas simulações utilizando programas baseados nos modelos UNIFAC (Gmehling et al., 1993) e NRTL (Renon et al., 1968).

Analisando os resultados dos dois métodos (A e B), Zudkevitch et al. (1995) chegaram às seguintes conclusões, entre outras:

- Misturas de hidrocarbonetos e oxigenados exibem comportamentos diferentes de misturas ideais. Estas diferenças dependem da natureza do hidrocarboneto (parafina, aromáticos ou olefinas). Predições realizadas a partir do método B mostraram que a adição de um oxigenado na gasolina provoca mudanças na sua volatilidade e na composição do vapor formado. Através de simulações, observou-se que uma mistura com 10% de etanol aumenta a RVP aproximadamente em 0,8 psi (5,61 kPa), e a fase vapor contém aproximadamente 15% de etanol.
- Dados da literatura mostraram que álcoois e éteres exibem desvios de misturas ideais com hidrocarbonetos. Observou-se que ocorre aumento da pressão de vapor dos dois componentes quando um está na presença do outro.
- Fortes repulsões que acontecem quando etanol é misturado com hidrocarbonetos e éteres provocam o aumento da volatilidade dos hidrocarbonetos leves e também do etanol. Conseqüentemente, ocorre o aumento da fase vapor dos mesmos. Por outro lado, devido a sua volatilidade aumentada, a adição de etanol tende a diminuir a volatilidade de alguns hidrocarbonetos, como o benzeno.

Hatzioannidis et al. (1998) mediram a pressão de vapor dos componentes de uma determinada gasolina em quatro temperaturas diferentes (37,8; 45,8; 55,8 e 65,8 °C), e também realizaram medições de RVP de uma gasolina sintética com vários aditivos em diferentes concentrações na temperatura de 37,8°C. Como os dados de RVP não são iguais à verdadeira pressão de vapor (TVP), foi desenvolvida uma correlação para relacionar a RVP de uma gasolina à TVP. Neste estudo, também foi testada a aplicabilidade do modelo UNIFAC na predição de RVP da gasolina sintética com presença de aditivos.

As seguintes modificações do método UNIFAC foram utilizadas:

- **UNIFAC I** (Hansen et al., 1991):

Este modelo utiliza a mesma expressão combinatorial que é utilizada no Modelo UNIFAC de Fredenslund et al. (1975), onde o logaritmo do coeficiente de atividade é dado a partir da soma de duas contribuições: uma combinatorial, que se baseia nas diferenças de tamanho e forma das moléculas da mistura, e uma residual, que responde principalmente às interações energéticas entre os grupos de moléculas. Para uma molécula  $i$  em qualquer solução, tem-se a seguinte equação:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2-36)$$

Este modelo utiliza também parâmetros de interação de grupos, sem dependência de temperatura, obtidos a partir do ajuste de um extenso banco de dados de equilíbrio líquido-vapor.

- **UNIFAC II** (Larsen et al., 1987):

Este modelo apresenta duas modificações no Modelo UNIFAC de Fredenslund et al. (1975). Primeiro, a parte combinatorial é modificada com base no trabalho de Kikic et al. (1980), e depois, os parâmetros de interação dos grupos com dependência de temperatura foram obtidos a partir de ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e de entalpia de excess.

- **UNIFAC III** (Gmehling et al., 1993):

Este modelo também apresenta duas modificações no Modelo UNIFAC de Fredenslund et al. (1975). A primeira modificação é na parte combinatorial e a segunda é na residual, onde parâmetros de interação de grupos com dependência de temperatura são determinados a partir do ajuste de dados de um extenso banco de dados

experimentais de equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido, e entalpia de excesso e coeficiente de atividade à diluição infinita.

A aplicação do modelo UNIFAC III apresentou vantagens devido a uma melhor descrição da dependência de temperatura dos coeficientes de atividade, e uma melhor predição de coeficientes de atividade à diluição infinita, especialmente em misturas polares assimétricas (Voutsas & Tassios, 1996). Para a predição de RVP com o modelo UNIFAC, foi realizada a aproximação convencional entre coeficiente de atividade do líquido e fugacidade da fase vapor. Os coeficientes de fugacidade da fase vapor foram calculados através da equação virial, utilizando a correlação de Tsonopoulos para o cálculo do segundo coeficiente virial (Tsonopoulos, 1974).

Nas medições experimentais, onde foi utilizada uma variedade de aditivos, observou-se que a maioria deles provoca pouco efeito na pressão de vapor da gasolina quando são acrescentados em uma concentração relativamente pequena (0 a 5%). Os três tipos de modelos UNIFAC resultaram em predições satisfatórias (média de erros absolutos na predição de RVP da ordem de 1-2%). Obtendo a melhor predição com o modelo de Gmehling et al. (1993). Porém, foram obtidos resultados não satisfatórios para as misturas que continham aditivos com ligações fortes de ponte de hidrogênio, como: metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanol (em muitos casos os erros absolutos na predição de RVP alcançaram mais de 5%). Quando houver aditivos associativos envolvidos, modelos mais sofisticados são necessários, tais como: a equação de estado SAFT (Huang & Radosz, 1990), equação de estado CPA (Kontogorgis et al., 1996), e UNIFAC associativo (Fu et al., 1996). Estes modelos tentam considerar esse tipo de interação causada pela presença de pontes de hidrogênio.

Foi visto que em trabalhos anteriores, como no trabalho de Zudkevitch et al. (1995), foram utilizados métodos experimentais e numéricos para predizer a pressão de vapor. Estas simulações numéricas sempre necessitam de informações detalhadas de dados de destilação ou da composição do combustível utilizado, e estes dados nem sempre estão disponíveis. Medidas experimentais diretas usaram coeficientes de atividade à diluição infinita para ajustar dados. Nestes estudos foi medido equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de oxigenados específicos com classes específicas de componentes, como alcanos e aromáticos, ou com a mistura de um simples protótipo de combustível. Embora os resultados alcançados sejam bons para misturas ideais, estes

métodos não são aplicáveis a misturas não ideais, como o caso de etanol e hidrocarbonetos (Bennett et al., 1993).

Pumphrey et al. (2000) mediram pressões de vapor de misturas de gasolina com quatro tipos de álcoois na temperatura de 37,8°C como função da composição da mistura. Para os sistemas de metanol-gasolina, etanol-gasolina e isopropanol-gasolina, foram medidas pressões de vapor para as composições de 0 a 100 % de gasolina. Para o sistema de terc-butanol-gasolina, mediram somente para 42.9 % em massa de gasolina, devido ao limite de solubilidade deste álcool na gasolina. Pontos extremos de uma curva de dados experimentais foram usados para encontrar os coeficientes de atividades de diluição infinita, e constantes da equação de Wilson. Usando estas constantes, a predição da pressão de vapor junto com as medições experimentais obtiveram valores de composições com divergências comuns de 1,8 % para as misturas de metanol, 0,8 % para misturas de etanol, e 4,4 % para as misturas de iso-propanol.

Pumphrey et al. (2000) trataram misturas de gasolina e oxigenados como misturas pseudobinárias não ideais. Coeficientes de atividade foram calculados diretamente a partir de dados experimentais usando interpolação com os polinômios de Lagrange. Boas predições de pressão de vapor foram alcançadas somente com dois parâmetros por sistema. Não foi necessária nenhuma equação de estado.

Alonso et al. (2001) iniciaram um trabalho de caracterização termodinâmica de misturas ternárias que contêm aditivos oxigenados (éteres e álcoois) e diferentes tipos de hidrocarbonetos (parafinas, cicloparafinas, aromáticos e olefinas). Estudaram o sistema ternário (TAME + terc-amil álcool + *n*-hexano) e outros constituintes binários (TAME + TAOH), (TAME + *n*-hexano) e (TAOH + *n*-hexano) na temperatura de 313,15 K. Além disso, este sistema ternário foi sugerido pela IUPAC Commission on Thermodynamics no seminário celebrado no Porto (Portugal) em 1998, como o sistema fundamental para o desenvolvimento de métodos de correlação e testes de modelos baseados em teorias. Foi empregado um aparelho de equilíbrio líquido-vapor estático, consistindo de uma célula isotérmica para obter a pressão total.

O uso da medida estática descrita acima permite estabelecer uma condição de verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Como consequência do teorema de Duhem, não foi necessária a amostragem das fases. Utilizando os dados de pressão obtidos a partir da célula isotérmica e dados de composição total, é possível realizar o cálculo termodinâmico das fases líquida e vapor que coexistem no sistema. Devido a não

idealidade da fase vapor, empregou-se a equação de estado virial truncada no segundo termo. A interação do componente puro e segundo coeficiente virial foi estimada a partir do método de Hayden e O'Connell (Hayden et al., 1975) usando parâmetros dados por Dymond e Smith (Dymond e Smith, 1980).

Dados para os sistemas ternários foram adequadamente correlacionados a partir de três parâmetros da equação de Wohl (Wohl, 1953). Os parâmetros dos constituintes binários foram representados a partir de três parâmetros da equação de Margules (Margules et al., 1895). Para correlacionar os sistemas binários e ternários foram usados os modelos de Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Universal quasi-Chemical) (Abrams e Prausnitz, 1975). Os dados de equilíbrio líquido vapor, foram calculados a partir dos coeficientes de atividade com a ajuda de modelos de contribuição de grupos tais como: UNIFAC modificado (Dortmund) (Gmehling et al., 1993). Somente poucos grupos estruturais foram necessários pra prever o comportamento de equilíbrio de fases das misturas binárias e ternárias estudadas.

Analisando os resultados Alonso et al. (2001) chegaram às seguintes conclusões, entre outras:

- No sistema ternário (TAME + TAOH + *n*-hexano), não ocorreu problema de miscibilidade. Percebeu-se a grande diferença da pressão de vapor entre TAOH (37,3 kPa) e os outros componentes, como: TAME (19,6 kPa) e *n*-hexano (37,3 kPa) para a temperatura de 313,15K (40°C).
- O sistema binário (TAOH + *n*-hexano), apresentou-se muito divergente da idealidade na temperatura citada. Este sistema exibiu um azeótropo na região rica em hidrocarbonetos com  $x_1 = 0,026$  e  $P = 37,4$  kPa. A forma da linha de P-x-y tornou difícil o ajuste dos dados aos modelos habituais empregados. Com o modelo UNIFAC obteve-se o valor mínimo de 0,5 kPa para a raiz quadrada da pressão residual com diferença máxima de 0,9 kPa, o que representa 6,2 % dos dados de pressão de vapor experimentais.
  - Em contraste com o sistema binário anterior, o sistema (TAME + *n*-hexano) apresentou um comportamento bastante ideal, sem qualquer azeótropo. Houve uma boa concordância dos dados obtidos com a predição realizada com o modelo UNIFAC (Dortmund) e os dados experimentais, obtendo-se o valor mínimo de 0,08 kPa para o desvio da pressão e o máximo de divergência absoluta de 0,10 kPa, o que corresponde a uma divergência relativa menor que 0,4% dos dados experimentais de pressão.

- Em relação às medidas para o sistema ternário, obteve-se o valor de 0,02 kPa para o desvio na pressão com um valor de máximo de divergência absoluta de 0,06 kPa empregando o modelo NRTL. Os valores obtidos a partir do modelo de Wohl foram bastante semelhantes, e diferentes para os modelos de Wilson e UNIQUAC (Alonso et al., 2001).

Chamorro et al. (2002) também realizaram caracterização termodinâmica de misturas ternárias contendo aditivos oxigenados e diferentes tipos de hidrocarbonetos. Eles mediram dados experimentais P-x numa só temperatura (313,15 K), para dois sistemas ternários: (isopropil éter + *n*-heptano + 1-hexeno) e (1-hexano + *n*-pentano + benzeno). Utilizaram o mesmo equipamento e os mesmos métodos e correlações que Alonso et al. (2001) utilizaram. Chegaram às seguintes conclusões:

- Para o sistema ternário que continha éter isopropílico, obteve-se o valor de 0,01 kPa para o desvio na pressão usando a equação de Wilson e 0,01 kPa usando expansão de Wohl com uma divergência no máximo de 0,07 kPa.

- No outro sistema ternário em que o éter é substituído por benzeno, os resultados das correlações obtiveram o valor de 0,014 kPa para o desvio da pressão quando foi usada a equação de Wilson e 0,02 kPa quando foi usada a expansão de Wohl, com divergência máxima de 0,069 kPa.

- O valor da pressão de equilíbrio total aumentou desde a pressão de saturação dos compostos menos voláteis até a pressão de saturação dos compostos mais voláteis. As medições realizadas com os dois sistemas ternários apresentaram um desvio positivo da idealidade. A energia de Gibbs molar em excesso também aumentou até um valor máximo que corresponde ao sistema binário de maior desvio da idealidade.

#### **2.4 – Discussão da revisão bibliográfica**

De acordo com a revisão bibliográfica realizada, pôde-se perceber que ainda há poucos estudos sobre o comportamento da pressão de vapor de misturas de gasolinas ou hidrocarbonetos com compostos oxigenados. Como contribuição para trabalhos citados, este trabalho de dissertação realizou um estudo sobre o efeito do etanol em várias propriedades da gasolina incluindo a pressão de vapor que foi medida em várias temperaturas e em toda a faixa de concentração. Foi realizada também, a predição da

pressão de vapor utilizando o modelo NRTL, considerando as misturas gasolina e etanol como pseudobinárias.

## **CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo estão descritos todos os procedimentos de análise para a determinação da pressão de vapor, destilação, octanagem, densidade e composição da gasolina comum utilizada neste estudo. Estão descritos o procedimento de coleta da gasolina utilizada e seu acondicionamento, a preparação e estoque das amostras, o aditivo oxigenado a que foi misturada e todos os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.

Também está descrita a metodologia aplicada para a predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol, onde foram empregadas ferramentas do equilíbrio de fases, considerando o equilíbrio líquido-vapor (ELV).

### **3.1 – Reagentes utilizados**

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: Gasolina tipo A proveniente da Braskem, empresa da Organização Odebrecht e etanol P.A. da marca Merck, com pureza de 99,8%.

### **3.2 – Coleta da gasolina comum**

A gasolina comum utilizada neste trabalho foi coletada no porto de Suape, no município do Cabo de Santo Agostinho em Pernambuco, nas dependências da empresa Tequimar (Terminal Químico de Aratu), a qual estoca em tanques a gasolina proveniente da Braskem que se localiza no Pólo Petroquímico de Camaçari no Estado da Bahia. Foram coletados 50 litros de uma mesma gasolina.

#### **3.2.1 – Materiais utilizados na coleta**

- 50 frascos de vidro âmbar de 1 litro, com batoque de polietileno de baixa densidade e tampa de polietileno de alta densidade;
- 2 caixas térmicas de 50 litros;
- 5 kg de gelo seco;

- Fita adesiva;
- Equipamentos de proteção individual: máscara de fuga, bata, bota e óculos de segurança.

### **3.2.2 – Procedimento de coleta e acondicionamento da gasolina**

A coleta foi realizada diretamente na boca de visita localizada no teto do tanque utilizando um coletor de amostra corrida, segundo a norma ASTM D 4057, onde se enchiam imediatamente os frascos de vidro âmbar de 1 litro, um a um, com a gasolina coletada. Estes frascos além de fechados com batoque e tampa, foram também lacrados com fita adesiva, para impedir ao máximo que a gasolina evaporasse. Depois da coleta cada frasco foi acondicionado numa caixa térmica que continha gelo seco, a fim de resfriar a amostra e impedir mais uma vez a sua evaporação. Ao chegar ao laboratório, os frascos de gasolina foram transferidos para a uma geladeira industrial, onde foram mantidos a uma temperatura média de 12°C.

## **3.3 – Preparação das misturas de gasolina e etanol**

### **3.3.1 – Materiais e equipamentos utilizados**

- Frascos de vidro âmbar de 1 litro, com batoque de polietileno de baixa densidade e tampa de polietileno de alta densidade;
- 2 dispensadores de 50 mL (dispensette organic - BRAND);
- Balança de precisão da marca METTLER TOLEDO PB3002-S, com duas casas decimais, que realiza medidas a partir de 0,5 g a 3,1 kg;
- Freezer de 200 litros.

### **3.3.2 – Procedimento da preparação das misturas de gasolina e etanol**

Primeiramente, os frascos de 1 litro que continham a gasolina comum foram transferidos para um freezer onde se mantinham a uma temperatura média de 0 °C, a fim de resfriar ainda mais as amostras para que não ocorresse a evaporação dos

componentes mais voláteis da gasolina no momento da preparação das misturas. Os frascos de 1 litro que continham etanol e os frascos vazios, que seriam utilizados na preparação da mistura, também foram postos no mesmo freezer, com a finalidade de resfriá-los, para que ao entrarem em contato com a gasolina, não provocassem a evaporação da mesma. Lá permaneciam, no mínimo, durante 3 horas.

No momento da preparação das misturas, os frascos de gasolina e etanol 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, formando assim um circuito fechado.

Depois de conectados aos dispensadores, foi iniciada a pesagem. Inicialmente, o frasco de um litro vazio foi pesado e zerada a balança. Em seguida, foi adicionada a quantidade necessária de gasolina, anotada a massa medida e novamente zerada a balança. Por fim, foi adicionada a quantidade necessária de etanol, anotada a massa medida, estando assim pronta a mistura. Ao fim, o frasco foi rapidamente tampado e levado outra vez imediatamente ao freezer para manter a amostra resfriada até ser utilizada nas análises de pressão de vapor, destilação, densidade e octanagem. Durante todo procedimento foram usados os equipamentos de proteção individual necessários.

Foram preparados três litros de cada mistura com as seguintes concentrações volumétricas de etanol: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% e 100%, e enumerados de 1 a 3, a fim de comprovar a repetibilidade do método. As misturas foram preparadas, no máximo, dois dias antes de serem analisadas.

### **3.4 – Análises de pressão de vapor**

A pressão de vapor pode ser medida por vários métodos, conhecidos geralmente como métodos Reid (ASTM D 323, D 4953, D 5191 e D 6378). Este trabalho baseou-se na norma mais recente, a ASTM D 6378. Nas análises de pressão de vapor foram utilizadas as misturas de gasolina e etanol, anteriormente preparadas em frascos de 1 litro, em todas as concentrações (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 e 100%). Antes das análises, as misturas foram transferidas para frascos menores de 50 mL. A medição da pressão de vapor (DVPE) de cada amostra foi

realizada em várias temperaturas: 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C, incluindo também a temperatura em que é medida a pressão de vapor Reid, 37,8 °C. Foram realizadas também análises de pressão absoluta nas temperaturas de 20 a 100°C, com o intervalo de 5°C. Foi medida, portanto, a pressão de vapor em função do teor de oxigenado e da temperatura. É importante ressaltar que todos os experimentos foram baseados num prévio planejamento experimental exposto na Tabela 3-1.

**Tabela 3-1:** Planejamento experimental para as análises de pressão de vapor, destilação, octanagem e densidade.

Teor de etanol na mistura	Misturas de gasolina + etanol (1L)	Nº de análises				Densidade (4 repetições)
		(DVPE) em 8 temperaturas (2 repetições)	(Pabs VAR) (20 a 100°C)	Destilação	Octanagem	
0%	3	48	3	3	3	12
5%	3	48	3	3	3	12
10%	3	48	3	3	3	12
15%	3	48	3	3	3	12
20%	3	48	3	3	3	12
25%	3	48	3	3	3	12
30%	3	48	3	3	3	12
35%	3	48	3	3	3	12
40%	3	48	3	3	3	12
45%	3	48	3	3	3	12
50%	3	48	3	3	3	12
55%	3	48	3	3	3	12
60%	3	48	3	3	3	12
65%	3	48	3	3	3	12
70%	3	48	3	3	3	12
75%	3	48	3	3	3	12
80%	3	48	3	3	3	12
85%	3	48	3	3	3	12
90%	3	48	3	3	3	12
95%	3	48	3	3	3	12
100%	3	48	3	3	3	12
<b>Total</b>	<b>63</b>	<b>1008</b>	<b>63</b>	<b>63</b>	<b>63</b>	<b>252</b>

### 3.4.1 – Equipamento utilizado



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

O equipamento utilizado na medição da pressão de vapor foi o MINIVAP VPSH (Figura 3-1), marca GRABNER INSTRUMENTS. É um instrumento versátil para determinação da pressão de vapor de líquidos com baixa viscosidade, incluindo hidrocarbonetos, misturas de gasolinas e óleo cru. A pressão de vapor é determinada com alta precisão numa faixa de temperatura de 0 a 100°C. A pressão pode ser medida até 1000 kPa. O instrumento executa a medida semi-automaticamente com 10 mL de amostra.

Para a medição da pressão de vapor da gasolina o MINIVAP VPSH baseia-se em dois métodos: ASTM D 5191 e ASTM D 6378.

#### 3.4.1.1 – Princípio de funcionamento do MINIVAP VPSH

O princípio de funcionamento baseia-se na medição da pressão de vapor contra o vácuo. O equipamento é composto basicamente por: válvula de entrada de amostras; câmara de medição, onde fica armazenado o líquido que será analisado; pistão com transdutor de pressão e sensor de temperatura. Primeiramente, a temperatura da câmara de medição é resfriada até a temperatura de partida (20°C). Em seguida a válvula de entrada é aberta e a amostra é succionada, promovendo assim, um prévio enxágüe com 2,5 mL da amostra e depois o enchimento da câmara de medição com 1 mL da amostra.

A válvula é fechada e o vácuo é produzido a partir da expansão do pistão. Em seguida, inicia-se o processo de medição da pressão de vapor que é dividido em três partes: primeiro ocorre um ajuste da temperatura, ou seja, a mesma aumenta até a temperatura desejada; em seguida, ocorre o equilíbrio entre o líquido e o vapor num determinado tempo, chamado tempo de equilíbrio; A razão de vapor-líquido é de 4:1. Em seguida, ocorre a correção da pressão devido ao gás dissolvido. A partir daí a pressão parcial dos gases dissolvidos é determinada. Com três medições de pressões parciais a correção do gás é avaliada, ou seja, o volume do líquido é compensado com a terceira medição. A DVPE, que é a pressão de vapor baseada na equação apresentada pela norma ASTM D 6378, é calculada a partir das três medições de pressão de vapor. Ao fim de cada medição o equipamento mostra os seguintes valores:

V/L – Razão de vapor-líquido de 4:1

T(m) – Temperatura de medição

Pabs – Pressão absoluta

Pgas – Pressão do gás

ASVP – Pressão total

DVPE – Pressão de vapor baseada na norma ASTM D 6378

O equipamento também pode realizar uma varredura de pressão absoluta nas temperaturas de 0 a 100°C, a partir da sucção de uma mesma amostra, baseado no mesmo princípio de funcionamento descrito anteriormente, fazendo somente o cálculo da pressão absoluta sem a correção baseada na norma.

### **3.4.2 – Norma em que se baseia a análise de pressão de vapor**

#### **ASTM D 6378 – Determinação da pressão de vapor ( $VP_x$ ) de produtos derivados do petróleo, hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos e oxigenados.**

Este método inclui o uso de instrumentos automáticos na medição da pressão de vapor contra o vácuo dos produtos líquidos derivados de petróleo, hidrocarbonetos, e misturas de hidrocarbonetos e oxigenados. A utilização deste método é satisfatória quando utilizado no teste de amostras com pontos de ebulição acima de 0°C, o qual mostra valores de pressão de vapor entre 7 e 150 kPa a uma temperatura de 37,8°C, com

razão de vapor-líquido de 4:1. As medições podem ser realizadas com volumes de 1 a 10 mL.

O  $VP_x$  de gasolina e misturas de gasolina com oxigenados a 37,8°C, determinado por este método, a uma razão de vapor-líquido de 4:1, pode ser correlacionado ao valor da pressão de vapor a seco equivalente (DVPE) determinado através do método D 5191 (ASTM D 5191) a partir da equação

$$DVPE / \text{kPa} = 0,965(P_{tot} / \text{kPa}) - 3,78 \quad (3-1)$$

onde:

$DVPE$  = Pressão de vapor a seco equivalente (kPa)

$P_{tot}$  = pressão de vapor total (kPa)

Este método usa o valor da pressão total medida e a pressão parcial do ar dissolvido para calcular a pressão de vapor absoluta da amostra ( $VP_x$ , onde  $x$  representa a relação vapor-líquido).

- Cálculo da pressão parcial do ar ( $PPA_i$ ): realizado após a introdução da amostra na câmara de medição, no momento em que ocorre a expansão do volume final,

$$PPA_i = \frac{(TP_{x,1} - TP_{x,3})(TP_{x,2} - TP_{x,3})}{\frac{V_3 - V_1}{V_2 - V_1} (TP_{x,1} - TP_{x,3})(TP_{x,2} - TP_{x,3})} \quad (3-2)$$

onde:

$TP_{x,1}$  = Pressão total após a primeira expansão (kPa)

$TP_{x,2}$  = Pressão total após a segunda expansão (kPa)

$TP_{x,3}$  = Pressão total após a terceira expansão (kPa)

$V_1$  = Volume após a primeira expansão (mL)

$V_2$  = Volume após a segunda expansão (mL)

$V_3$  = Volume após a terceira expansão (mL)

- Cálculo da pressão parcial do ar na temperatura teste  $t$  ( $PPA_t$ ):

$$PPA_t = \frac{PPA_i (273,2 + t)}{273,2 + t_i} \quad (3-3)$$

onde:

$t_i$  = temperatura da câmara de medição quando a amostra é introduzida e expandida, em graus Celsius.

$t$  = temperatura, em graus Celsius.

- Cálculo da pressão de vapor ( $VP_{x,t}$ ) na temperatura teste  $t$ :

$$VP_{x,t} = TP_{x,t} - PPA_t \quad (3-4)$$

onde:

$TP_{x,t}$  = Pressão total na temperatura  $t$  (kPa).

$PPA_t$  = Pressão parcial do ar na temperatura  $t$  (kPa).

Este método apresenta a vantagem que os valores medidos também são válidos para temperaturas mais altas ou diferentes razões de vapor-líquido.

### 3.4.3 – Preparação das amostras para análises de pressão de vapor

#### 3.4.3.1 – Materiais utilizados

- Frascos âmbar de vidro de 50 mL, com batoque de polietileno de baixa densidade e tampa de polietileno de alta densidade;
- 2 dispensadores de 50 mL (dispensette organic - BRAND);
- Freezer de 200 litros.

#### 3.4.3.2 – Procedimento da preparação das amostras para análises de pressão de vapor

Inicialmente, foi retirado do freezer o frasco de 1 litro que continha a mistura de gasolina e etanol que estava a uma temperatura de 0 °C. Na capela, onde estavam os frascos de 50 mL previamente resfriados, o frasco de 1 litro foi aberto e rapidamente

conectado ao dispensador. Iniciou-se, então, a transferência para os frascos menores. Foi transferido apenas 35 mL da mistura para cada frasco de 50 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 50 mL foram novamente levadas ao freezer. A quantidade que restou da mistura no frasco de 1 litro foi resfriada novamente para ser utilizada nas análises de destilação, densidade e octanagem.

Cada mistura foi transferida para no mínimo, 20 frascos de 50 mL. Estes frascos foram etiquetados de acordo com o seguinte exemplo: Gasolina + etanol 5% (1), Gasolina + etanol 5% (2), Gasolina + etanol 5% (3).

#### **3.4.4 – Procedimento de análise de pressão de vapor**

Inicialmente, o equipamento foi ligado e deixado estabilizar por uma hora. Após estabilizado, escolheu-se a temperatura que se desejava realizar a próxima análise.

O frasco de 50 mL foi retirado do freezer que continha a amostra de gasolina e etanol em uma determinada concentração, e levado até o equipamento. A tampa e o batoque foram retirados e a mangueira de sucção do equipamento foi rapidamente conectada à boca do frasco. A partir daí, foi iniciada a análise de pressão de vapor.

Para cada mistura de gasolina e etanol preparada com determinada concentração foram realizadas análises de pressão de vapor em 8 temperaturas. Para cada temperatura foram analisadas 6 amostras, sendo duas de cada frasco de mistura preparada. E para cada mistura preparada foram realizadas análises de pressão absoluta nas temperaturas de 20 a 100°C, com intervalo de 5°C, conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 3-1.

#### **3.5 – Análises de destilação**

É um teste básico de determinação das características de volatilidade do combustível, sendo utilizado para verificar se as proporções leves e pesadas do combustível produzido estão adequadas, visando obter um bom desempenho na combustão. Baseia-se na norma ASTM D 86. Esta análise foi realizada para todas as

misturas de gasolina e etanol preparadas, conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 3-1.

### 3.5. 1 - Equipamento utilizado

O equipamento utilizado foi o Automatic Atmospheric Distillation HDA 628 da WALTER HERZOG GmbH (Figura 3-2). Este equipamento é basicamente um analisador de destilação automático que determina a curva de ebulição atmosférica a partir da temperatura de vaporização em relação ao volume percentual destilado de produtos de petróleo. Ele executa estas destilações de acordo com a ASTM D 86.



**Figura 3-2:** Equipamento analisador de destilação (Automatic Atmospheric Distillation HDA 628).

Este equipamento utiliza um sistema de dados que pode ser transmitido em rede com até dezesseis instrumentos individuais, podendo operar independentemente das outras unidades. O HDA 628 consiste em um forno de destilação com um extintor de incêndio automático, um sistema medidor de temperatura no condensador e no receptor, um microcomputador integrado, uma exibição alfa-numérica para mostrar o resultado da destilação a partir dos valores de temperatura relacionados com cada percentual de volume, e um sistema de processador múltiplo.

O microcomputador conectado ao instrumento é programado com os parâmetros de teste e o comando inicial controla o teste de destilação. No final da corrida, os dados são mandados de volta ao microcomputador e armazenados no banco de dados do programa.

O ensaio é feito tomando-se 100 mL da amostra do produto que é transferida para um balão de vidro especial, o qual em seguida é conectado ao compartimento de aquecimento, 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.

### 3.5.2 – Materiais utilizados

- Balão de destilação de dimensões conforme a ASTM D 86;
- Proveta de 100 mL;
- Proveta de 10 mL;
- Funil, bolas de vidro, béquer de 100 mL, peneira, conta-gotas, defletor de proveta;
- Placa de cerâmica com diâmetro 38 mm.

### 3.5.3 – Procedimento de análise de destilação

A amostra das misturas de gasolina foi retirada da geladeira apenas no momento da análise, com temperatura média de 13°C. Na capela, a amostra foi homogeneizada e em seguida, o béquer de 100 mL, o balão de destilação, e a proveta foram rinsadas duas vezes com a própria amostra de gasolina. A proveta de 100 mL foi aferida. Foram colocadas oito bolas de vidro dentro do balão de destilação e, em seguida, transferido o conteúdo da proveta para o mesmo.

Neste momento, o suporte da placa de cerâmica foi abaixado. A porta do compartimento de aquecimento foi aberta e em seguida, encaixado o sensor de temperatura no balão de destilação que continha a amostra, e o mesmo foi conectado ao condensador. A proveta foi colocada então no compartimento da câmara de resfriamento. Foi dado início ao processo de destilação.

Ao término do processo de destilação foram lidos os valores de temperaturas de evaporação para cada volume percentual evaporado. Quando a temperatura do resíduo

de destilação ficou em torno de 60°C foi retirado o balão, e o resíduo transferido para a proveta, sendo medida a quantidade de resíduo da amostra.

### 3.6 – Análises de octanagem da gasolina

A qualidade da gasolina é constantemente avaliada levando-se em consideração a sua octanagem ou o seu índice antidetonante (IAD). A octanagem da gasolina indica sua resistência à detonação, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (número de octano igual a 100) presente em uma mistura com *n*-heptano (número de octano igual a zero).

A portaria N° 309/2001 da ANP estabelece que a determinação da octanagem deve seguir o método MB 457. Neste, a octanagem de um combustível é determinada comparando-se sua tendência a batidas com a de misturas de combustíveis de referência de octanagem conhecida, sob condições operacionais padronizadas. Isto é levada a efeito variando-se a taxa de compressão para a amostra até se obter uma intensidade padrão de batidas avaliadas por um medidor controlado eletronicamente. A octanagem é calculada por interpolação quando a leitura do medidor de batidas obtida com a amostra for enquadrada entre as leituras obtidas com as misturas de referência

Métodos alternativos, especialmente equipamentos portáteis baseados em medidas de absorvância da gasolina na região do infravermelho, vêm sendo utilizados para determinação da octanagem. A utilização desses métodos exige trabalhos de calibração e correlação e não dispensam a utilização do método primário MB 457.

Para avaliar a octanagem da gasolina estudada neste trabalho foram realizadas medições de MON, RON e IAD, a partir de análises de espectroscopia de absorção no infravermelho, em todas as misturas de gasolina e etanol preparadas anteriormente, de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela 3-1.

### 3.6.1 – Equipamento utilizado



**Figura 3-3:** Equipamento analisador de espectroscopia no infravermelho para gasolina (GS-1000 plus VOC Gasoline Analyzer).

O equipamento utilizado foi o GS-1000 plus VOC Gasoline Analyzer da PetroSpec (Figura 3-3). Este equipamento foi concebido para atender aos diversos tipos de gasolina utilizadas em motores a explosão encontrados no mercado internacional, fornecendo a composição de seus componentes olefínicos, parafínicos e aromáticos, bem como, os oxigenados, metil terc-butil éter (MTBE), metanol (MOH), etanol (ETOH), di-isopropil éter (DIPE) e outros. O GS 1000 utiliza 17 filtros que selecionam as bandas espectrais de interesse, correspondentes ao MID IR, ou seja, a espectroscopia é realizada pela técnica do “Mid Infra Red” ou “infravermelho médio”, e pela quantidade de luz absorvida por cada componente podendo quantificá-los dentro do grupo a que pertencem. Desta forma, através da comparação dos espectros desses componentes contidos na memória eletrônica do GS- 1000, ele determina o MON e RON, através de modelos matematicamente avançados, que utilizam a Transformada de Fourier.

A espectroscopia por Transformada de Fourier representa uma alternativa aos métodos tradicionais de análises de espectros moleculares na faixa do infravermelho. Empregando um interferômetro, as vantagens derivam tanto de uma abertura larga na entrada do sinal como do espectro inteiro na saída. Assim, o espectrômetro por Transformada de Fourier não é limitado, como os espectrômetros de prisma e de grade, pela presença de fendas estreitas que restringem tanto a irradiação como o intervalo de comprimentos de onda disponíveis (Alcântara, 2002).

### 3.6.2 – Materiais utilizados

- Béquer de 50 mL;
- Frasco de vidro cristal de 25 mL.

### 3.6.3 – Procedimento de análise de espectroscopia de absorção no infravermelho para determinação dos números MON, RON e índice antidetonante (IAD)

Inicialmente, a amostra da mistura de gasolina e etanol foi retirada da geladeira e transferida para um béquer de 50 mL. Com esta quantidade rinsou-se o frasco de vidro cristal de 25 mL duas vezes. Em seguida, apenas  $\frac{3}{4}$  do frasco foi enchido com a amostra e o mesmo foi conectado ao equipamento, e o processo de análise foi iniciado. Foram lidos os valores de RON, MON e IAD de cada amostra em duplicata.

## 3.7 - Análises de densidade

A densidade é uma propriedade física fundamental que pode ser usada junto com outras propriedades para caracterizar as frações leves e pesadas do petróleo e dos produtos derivados de petróleo, como a gasolina. As análises de densidade realizadas neste estudo foram baseadas na norma ASTM D 4052 que utiliza densímetros digitais.

### 3.7.1 – Equipamento utilizado



**Figura 3-4:** Equipamento analisador de densidade (DMA 4500 Density Meter Anton Paar GmbH).

O equipamento utilizado foi o DMA 4500 Density Meter da Anton Paar GmbH (Figura 3-4). O DMA 4500 é um equipamento que a partir da oscilação de um tubo capilar em forma de U mede a densidade com grande precisão, em uma larga faixa de viscosidade e temperatura. Além do tubo capilar em forma de U, há também um oscilador de referência que prevê uma maior estabilidade em longo prazo e faz ajustes de temperaturas diferentes de 20°C. Funciona da seguinte forma: a amostra é introduzida no tubo capilar em forma de U, vibrando com frequência definida. A modificação desta frequência provocada pela introdução da amostra, em conjunto com os parâmetros de calibração determina a massa específica e a densidade na temperatura corrigida de 20°C. Os valores são lidos com a precisão de 4 casas decimais.

### 3.7.2 – Materiais utilizados

- Frascos de vidro âmbar de 10 mL, com batoque de polietileno de baixa densidade e tampa de polietileno de alta densidade;
- 1 dispensador de 50 mL (dispensette organic - BRAND);
- Seringa de vidro de 10 mL;
- Freezer de 200 litros.

### 3.7.3 – Procedimento de análise de densidade

Cada mistura de gasolina e etanol preparada em uma determinada concentração foi transferida utilizando um dispensador, 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. Após 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. Primeiro, foi injetado 5 mL da amostra no tubo capilar em forma de U dando início a primeira análise. Depois foram injetados os 5 mL restantes, realizando a segunda análise.

Ao término de cada análise foi lido o valor da densidade da amostra na temperatura de 20°C. Como foram preparados 3 litros de cada mistura, então foram realizadas 4 análises de densidade para cada mistura e conseqüentemente 12 análises para cada concentração estudada.

### 3.8 – Análises de cromatografia da gasolina tipo A

Foram realizadas análises em triplicata de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama da gasolina tipo A utilizada neste trabalho a fim de conhecer sua composição.

Estas análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás GC-17A da Shimadzu com detector de ionização de chama (FID) (Figura 3-5).



**Figura 3-5:** Cromatógrafo a gás (GC-17A).

#### 3.8.1 – Parâmetros utilizados para a realização das análises de cromatografia

##### Cromatógrafo:

- Coluna: Petrocol 100 m × 0,2 mm;
- Pressão da coluna: 175 kPa;
- Fluxo da coluna: 1,0 mL/min;
- Velocidade linear: 17,4 cm/s;
- Temperatura inicial: Isoterma a 35 °C por 15 min;
- Rampa 1: 1 °C/min até 60 °C;
- Isoterma de 20 minutos;
- Rampa 2: 2 °C/min até 200 °C;

- Isoterma de 10 minutos;
- Rampa 3: 10 °C/ min até 250 °C;
- Isoterma de 10 minutos;
- Temperatura do injetor: 300 °C;
- SPLIT: 250:1;
- Volume de injeção da amostra: 0,5 µL (com autosample diretamente no frasco da amostra).

### 3.8.2 – Características do padrão PIANO utilizado

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, que estão distribuídos por grupos de hidrocarbonetos de acordo com a Tabela 3-2.

**Tabela 3-2:** Composição total do padrão P-I-A-N-O MIX utilizado nas análises de cromatografia.

Classe	Concentração volumétrica (%)
Parafinas	20,48
Isoparafinas	19,60
Aromáticos	19,80
Naftenos	19,63
Olefinas	20,49
Total	100,00

### 3.8.3 – Procedimento de análise de cromatografia

As amostras a serem analisadas foram transferidas para frascos de vidro 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.

### 3.9 – Metodologia aplicada para a predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol

Os dados medidos de pressão de vapor medidos neste trabalho foram aplicados no desenvolvimento de uma metodologia para predizer dados de pressão de vapor com o objetivo de substituir futuras medições. Primeiramente, foi considerada a condição de equilíbrio líquido-vapor para o sistema. O ponto de partida para os cálculos do equilíbrio líquido-vapor é o critério de equilíbrio que baseia-se na igualdade da fugacidade em todas as fases, como mostra a Equação (2-3).

Para a formulação do equilíbrio líquido-vapor utilizou-se o método  $\gamma\text{-}\phi$  que é o preferido nos cálculos de equilíbrio de fases para sistemas fortemente não ideais e em pressões baixas. Entretanto, em pressões baixas e se os componentes da mistura não apresentarem associação na fase vapor, a mistura gasosa pode ser considerada ideal. Este método é basicamente representado pela Equação (2-21). O termo exponencial desta equação é conhecido como o fator de Poynting e neste trabalho foi considerado igual a um considerando o fato do sistema está em baixas pressões.

De acordo com a Equação (2-21), sabe-se que para predizer a pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol é necessário calcular o coeficiente de fugacidade, a pressão de saturação e o coeficiente de atividade do componente na mistura, e conhecer também as frações molares das fases líquida e vapor. A fase vapor foi considerada ideal, portanto, o coeficientes de fugacidade da fase vapor  $\hat{\phi}_i^V$  e o coeficiente de fugacidade do líquido saturado  $\hat{\phi}_i^{sat}$  foram considerados iguais a um. Assim, a Equação (2-21) reduz-se a

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3-5)$$

em que  $P$  é a pressão,  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida, e  $P_i^{sat}$  é a pressão de vapor do componente  $i$  puro.

A equação (3-5) deve ser escrita para cada componente da mistura. Como a gasolina contém centenas de componentes, essa abordagem se torna inviável para cálculos práticos de engenharia. Para realizar os cálculos de pressão de vapor das

misturas de gasolina e etanol analisadas, as mesmas foram consideradas como misturas pseudobinárias, sendo o etanol o componente 1 e a gasolina o componente 2.

Para o cálculo da pressão de saturação, ou seja, a pressão de vapor, foi empregada a correlação DIPPR (2-27), que possui cinco constantes ajustadas aos dados experimentais de pressão de vapor do etanol puro e da gasolina A, medidos neste trabalho.

Para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida utilizou-se o modelo NRTL da energia de Gibbs, o qual foi apresentado na seção 2.2.8. Para realizar o cálculo do coeficiente de atividade de acordo com este modelo foi necessário estimar os parâmetros de interação binária intermolecular ( $A_{ij}$ ) e os parâmetros de não-aleatoriedade da mistura ( $\alpha_{ij}$ ), e para que fosse possível a correlação simultânea dos dados em todas as temperaturas, estes parâmetros foram considerados dependentes da temperatura.

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL utilizado neste trabalho, foram ajustados aos dados de pressão de vapor, segundo procedimento proposto por Stragevitch e d'Ávila (1997). Como não dispomos de todos os 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

$$F(\tau) = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left( \frac{P_{jk}(\tau) - P_{jk}^{\text{exp}}}{\sigma_{P_{jk}}} \right)^2 \quad (3-6)$$

sendo,

$\tau$  = vetor de parâmetros que estão sendo otimizados;

$d$  = número de conjuntos de dados;

$N_k$  = número de pontos experimentais de cada conjunto  $k$ ;

$\sigma$  = desvio padrão observado na pressão medidas;

$P$  = Pressão calculada (kPa);

$P^{\text{exp}}$  = Pressão medida experimentalmente (kPa).

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais da mistura gasolina e etanol em toda faixa de concentração, obtidos por análises de pressão de vapor, destilação, octanagem e densidade, bem como os resultados das análises de cromatografia da gasolina comum utilizada neste estudo. Serão apresentados também os resultados da predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol realizada com base na termodinâmica aplicada.

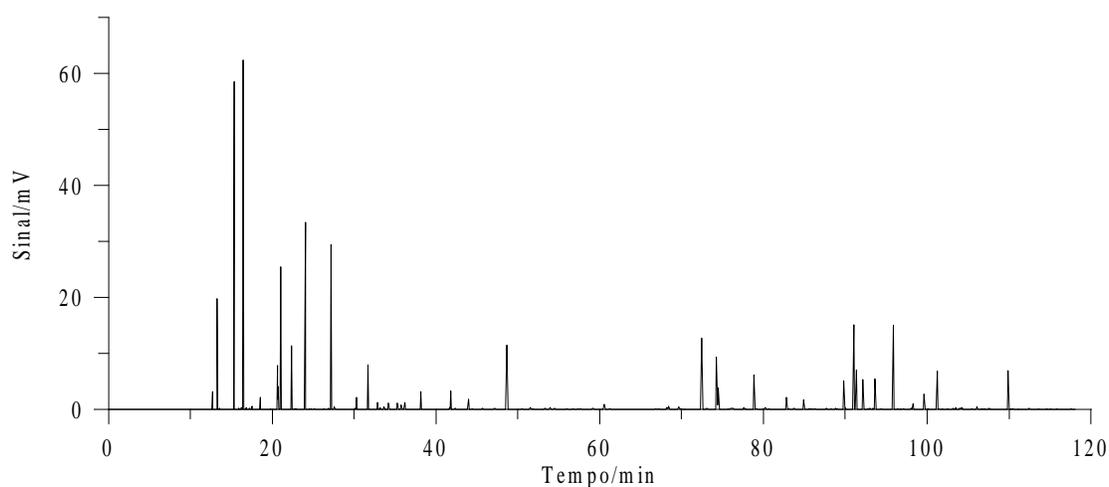
### 4.1 – Resultados experimentais

#### 4.1.1 - Análises de cromatografia da gasolina comum

A análise cromatográfica da gasolina comum utilizada neste trabalho foi realizada a fim de se obter dados sobre sua composição. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 4-1 e na Figura 4-1.

**Tabela 4-1:** Resultados da análise de cromatografia da gasolina comum utilizada.

Classe	Concentração volumétrica (%)
Parafinas	3,13
Isoparafinas	36,30
Aromáticos	12,93
Naftênicos	19,55
Olefinas	28,08
Total	100,00

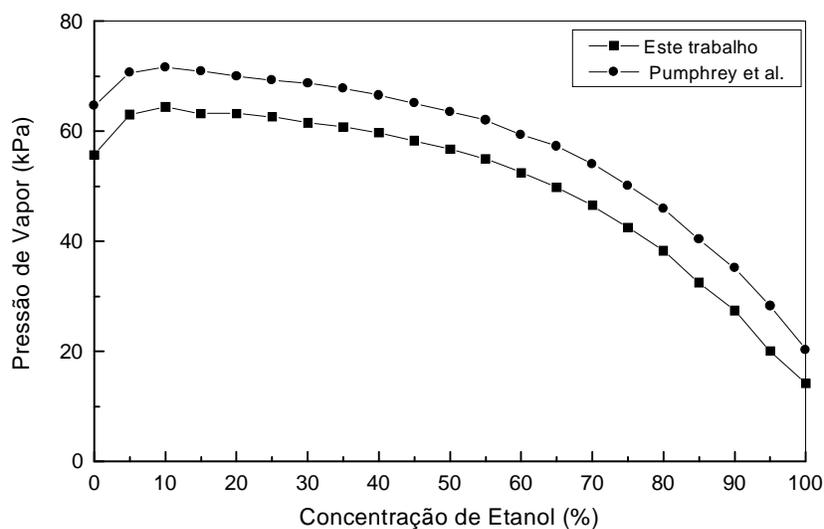


**Figura 4-1:** Cromatograma da gasolina tipo A utilizada.

Analisando a Tabela 4-1 e a Figura 4-1, percebe-se que a gasolina utilizada tem características da gasolina brasileira, apresentando na sua composição percentuais consideráveis de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas.

#### 4.1.2 – Análises de pressão de vapor

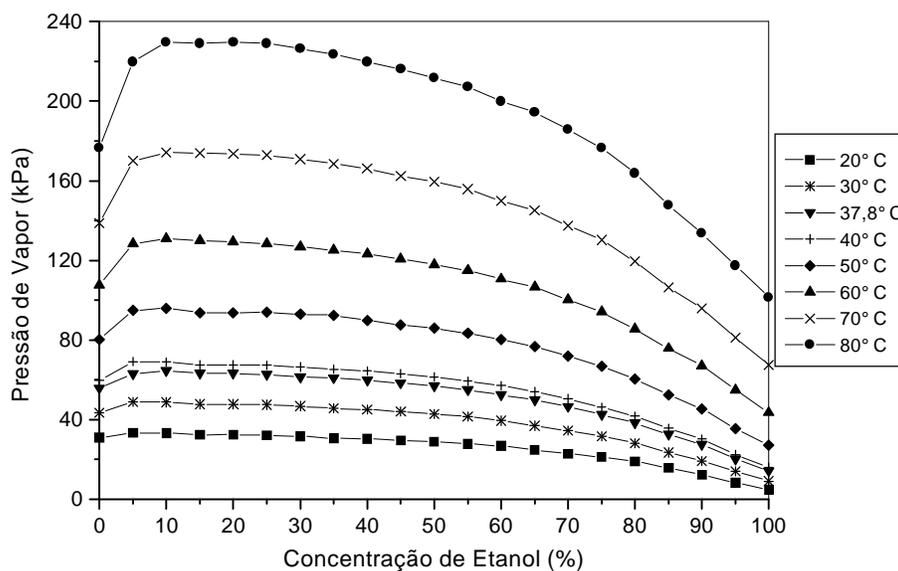
A pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol foi medida em função do teor de oxigenado e da temperatura. Ao realizar estas análises obteve-se dados de pressão de vapor (DVPE) e também dados de pressão absoluta. Primeiramente analisou-se pressão de vapor na temperatura de 37,8 °C e comparou-se com dados de pressão de vapor analisados nesta mesma temperatura, obtidos por Pumphrey et al. (2000), que consideraram misturas de gasolina etanol como misturas pseudobinárias não ideais, como mostra a Figura 4.2.



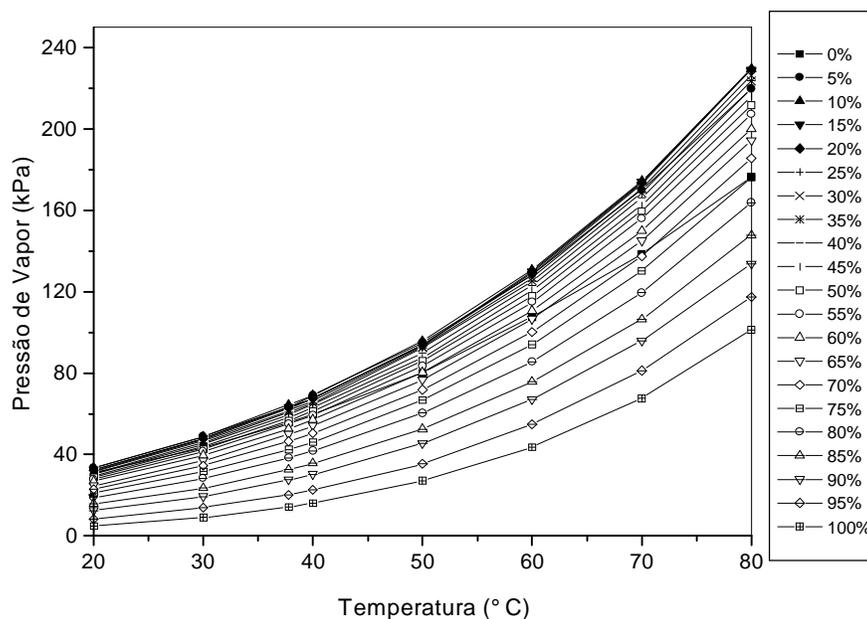
**Figura 4-2:** Efeito da concentração de etanol na pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol analisadas na temperatura de 37,8 °C.

Ao compararmos os dados de pressão de vapor obtidos neste trabalho com dados obtidos por Pumfrey et al. (2000), das misturas de gasolina e etanol em toda faixa de concentração (0 a 100%) analisadas na temperatura de 37,8 °C, pode-se observar, analisando a Figura 4-2, que o comportamento das duas curvas é o mesmo, sendo que Pumfrey et al. (2000) obtiveram valores mais altos de pressão de vapor devido à gasolina utilizada por eles ter composição diferente da gasolina utilizada neste trabalho. Observando a similaridade de comportamento dos dados, pôde-se constatar que o procedimento de análise utilizado era coerente, e a partir daí foram realizadas análises nas outras temperaturas.

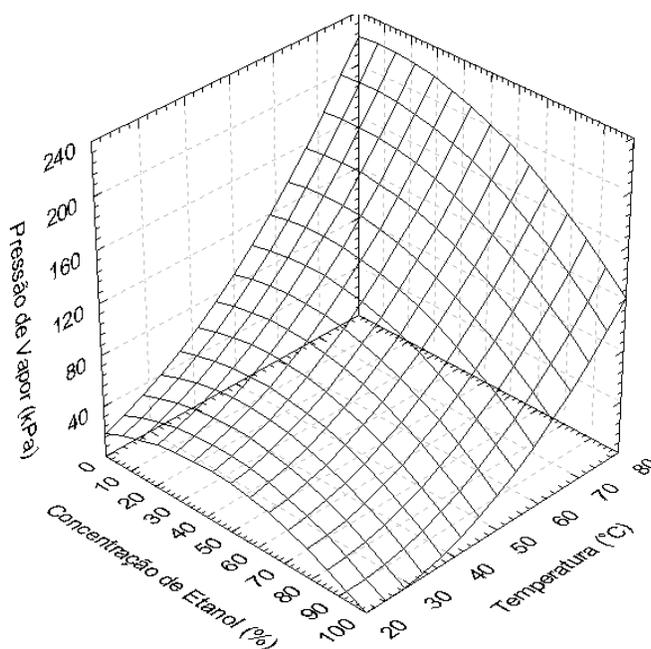
Os dados de pressão de vapor obtidos para todas as temperaturas estudadas, são mostrados nas Tabelas A-1, A-2 e A-3 do Apêndice A. As Figuras 4-3, 4-4 e 4-5 mostram o comportamento da pressão de vapor sob efeito da concentração de etanol na mistura e da temperatura.



**Figura 4-3:** Efeito da concentração de etanol na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol a temperatura constante.



**Figura 4-4:** Efeito da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.



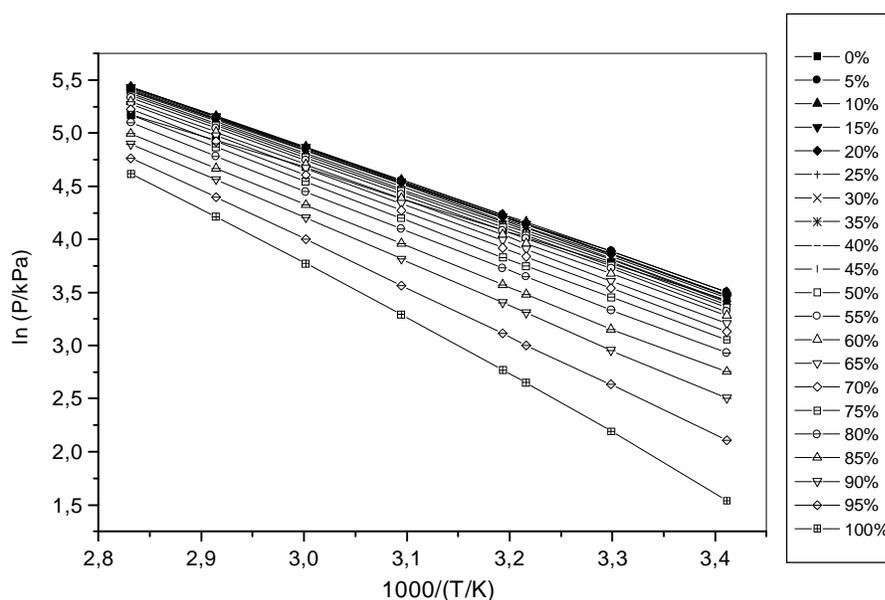
**Figura 4-5:** Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol.

Analisando separadamente cada curva das Figuras 4-3, 4-4 e 4-5, em relação ao aumento de temperatura, pode-se observar que a pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol em todas as concentrações aumentou com o aumento da temperatura. Por exemplo, para a mistura com concentração 0% de etanol a pressão de vapor aumentou 5,7 vezes da temperatura de 20°C para a temperatura de 80°C, para a mistura com concentração 50% de etanol a mesma aumentou 7,3 vezes e para a mistura com concentração 100% de etanol a pressão de vapor aumentou 21,7 vezes para o mesmo intervalo de temperatura. Pode-se observar também que o maior aumento da pressão de vapor ocorreu no intervalo de 70°C para 80°C. Por exemplo, para a mistura com concentração 20% de etanol a diferença da pressão de vapor neste intervalo de temperatura é de 56,0 kPa, enquanto no intervalo de 40°C para 50°C a diferença é de 26,2 kPa.

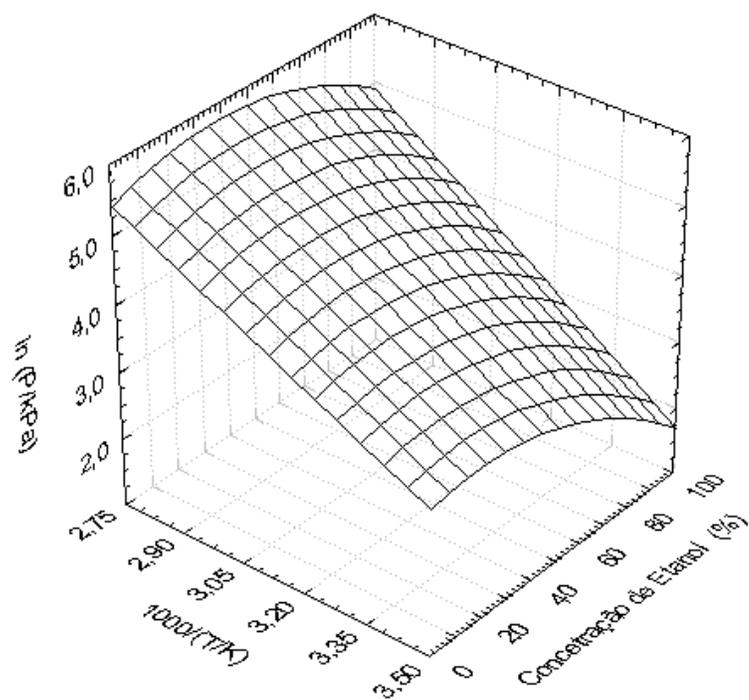
Ao analisar o comportamento da pressão de vapor em relação à concentração de etanol da mistura, pode-se perceber que nas temperaturas de 20°C e 30°C ocorreu um aumento de 2,5 kPa e 5,5 kPa da pressão de vapor das misturas com concentração de 0 e 5% de etanol respectivamente, e para concentrações mais altas a pressão de vapor diminuiu gradativamente. Para as temperaturas de 37,8°C a 80°C houve aumento da

pressão vapor das misturas com concentração de 0% a 10%, e para as misturas com concentrações acima de 20% a pressão de vapor diminuiu neste intervalo de temperatura. A pressão de vapor para misturas com concentrações de etanol acima de 15% tendeu a diminuir em todas as temperaturas. No entanto, esta diminuição ocorreu mais bruscamente para análises realizadas com as temperaturas de 60 a 80°C. Por exemplo, para análises realizadas na temperatura de 80°C a diferença entre a pressão de vapor das misturas com 0% de etanol e 100% foi de -75,1 kPa. Isto pode ser explicado da seguinte forma: quando pequenas quantidades de etanol são adicionadas à gasolina A, todas as moléculas de etanol estão rodeadas de hidrocarbonetos. O etanol promove 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.

Os dados de pressão de vapor (DVPE) também podem ser visualizados nas Figuras 4-6 e 4-7 onde foi empregado o logaritmo da pressão de vapor em função do inverso da temperatura absoluta.

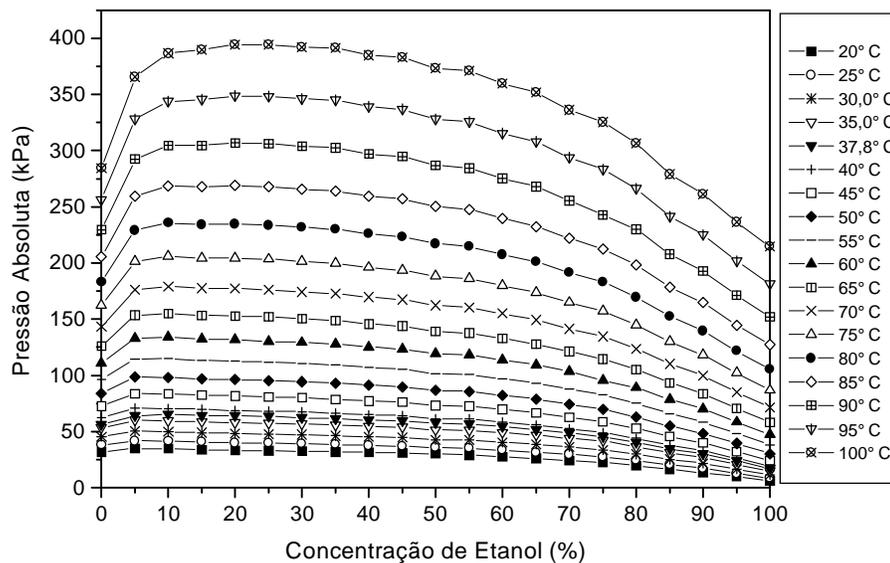


**Figura 4-6:** Efeito da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.

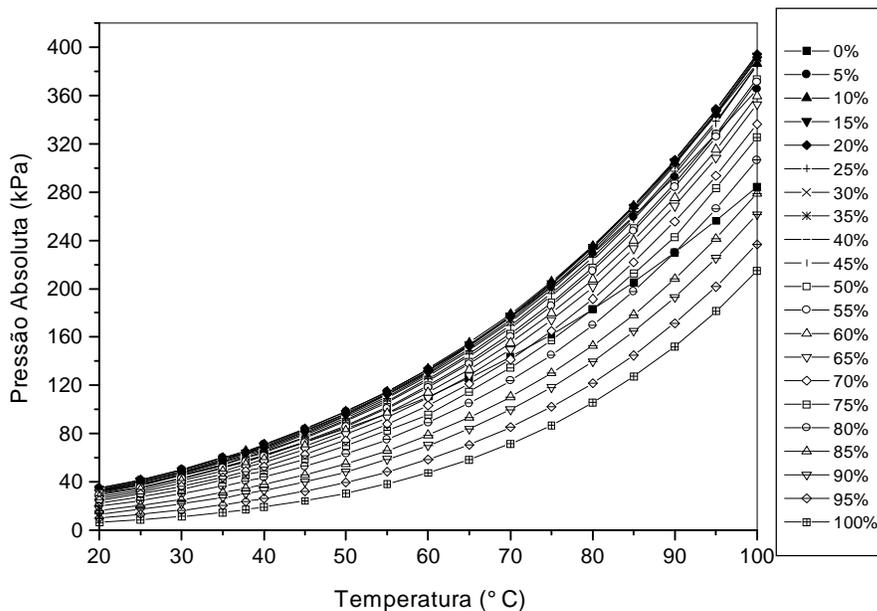


**Figura 4-7:** Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão de vapor (DVPE) das misturas de gasolina e etanol.

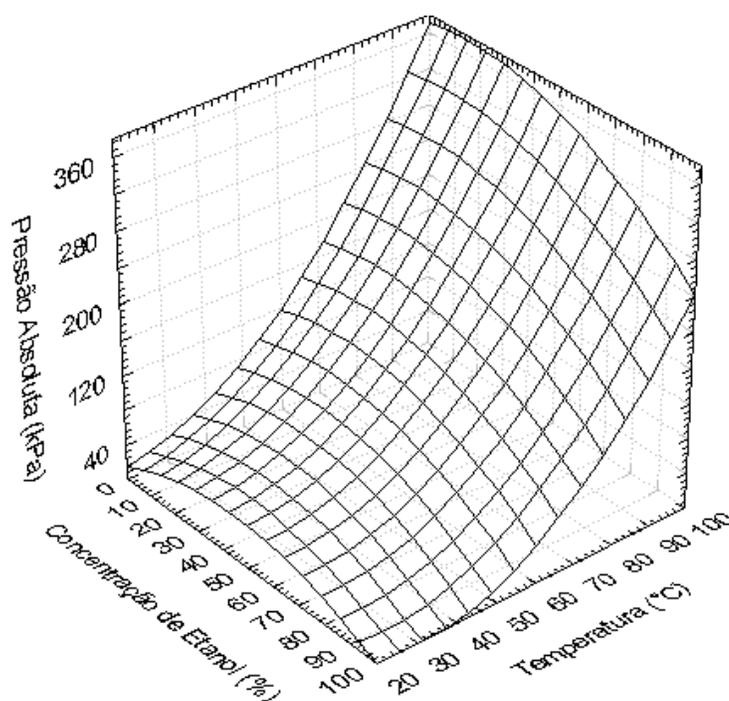
A Tabela A-3 do Apêndice A mostra os resultados das análises de pressão absoluta das misturas de gasolina e etanol realizadas em todas as concentrações, onde o MINIVAP VPSH realiza uma varredura da pressão absoluta nas temperaturas de 20 a 100° C, a partir da sucção de uma mesma amostra, fazendo o cálculo da pressão absoluta sem a correção baseada na norma. As Figuras 4-8, 4-9, 4-10, 4-11 e 4-12 mostram o efeito da concentração do etanol e da temperatura sob a pressão absoluta (Pabs VAR).



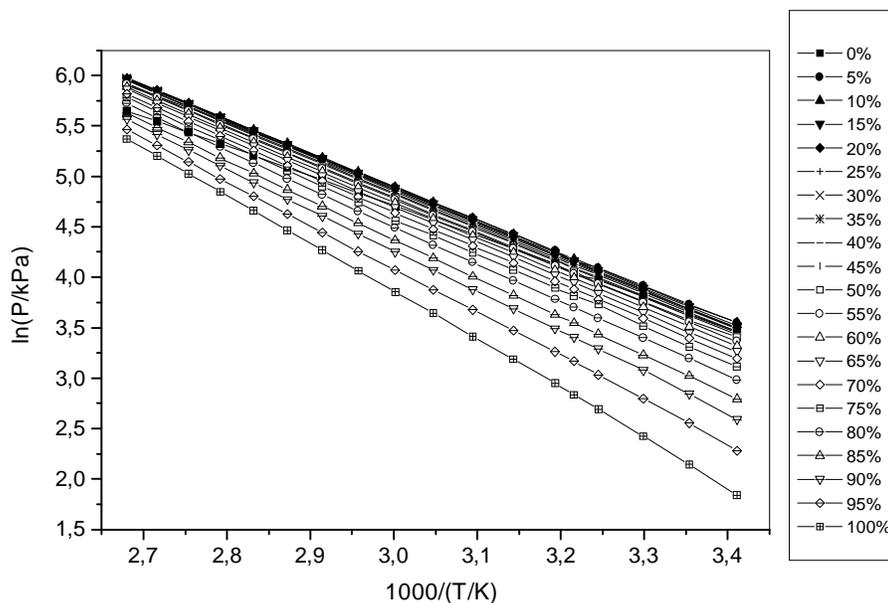
**Figura 4-8:** Efeito da concentração de etanol na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol analisadas a temperatura constante.



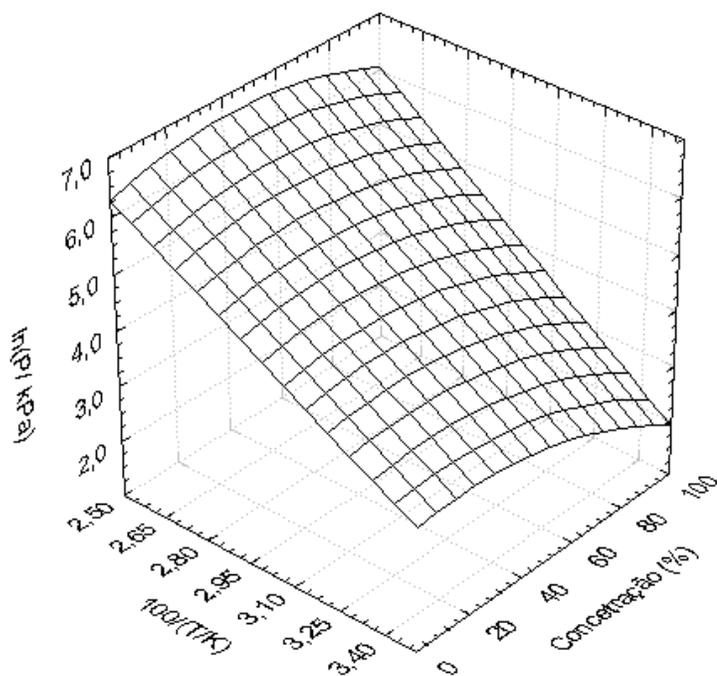
**Figura 4-9:** Efeito da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.



**Figura 4-10:** Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol.



**Figura 4-11:** Efeito da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol com concentração de etanol constante.

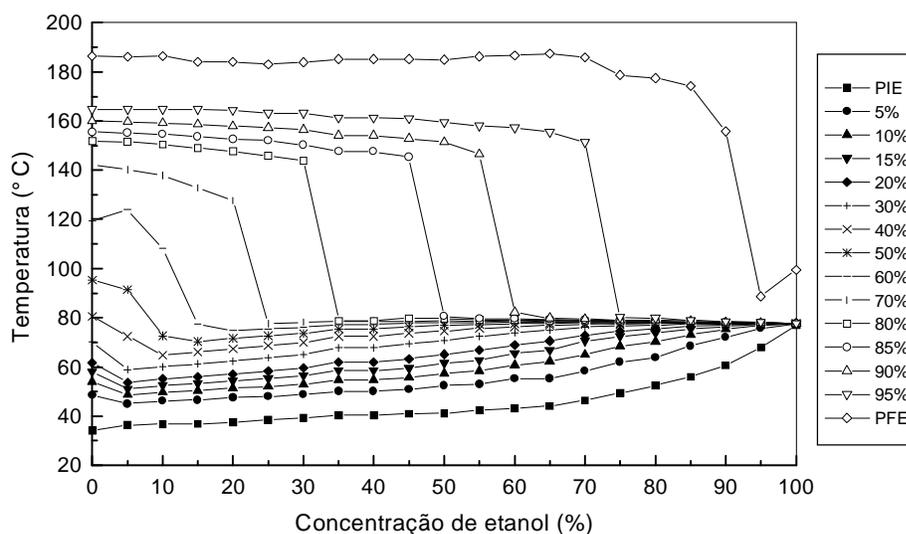


**Figura 4-12:** Efeito da concentração de etanol e da temperatura na pressão absoluta (Pabs VAR) das misturas de gasolina e etanol.

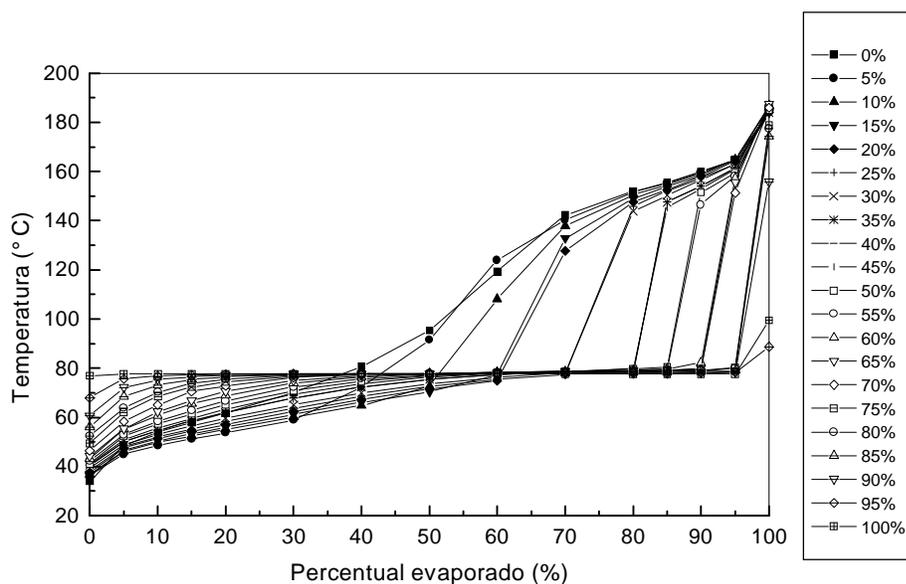
Analisando as Figuras 4-8, 4-9, 4-10, 4-11 e 4-12 pode-se observar que o comportamento da pressão absoluta obtida da varredura é o mesmo da pressão absoluta obtida pela norma. Os valores, entretanto, são ligeiramente diferentes, conforme pode ser visto comparando-se as Tabelas A-2 e A-3 do Apêndice A.

#### 4.1.3 – Análises de destilação

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. As Figuras 4-13 e 4-14 mostram o efeito da concentração de etanol sobre vários pontos da curva de destilação das misturas de gasolina e etanol.



**Figura 4-13:** Efeito da concentração de etanol sobre vários pontos da curva de destilação das misturas de gasolina e etanol.



**Figura 4-14:** Efeito do etanol na curva de destilação das misturas de gasolina e etanol.

Analisando as Figuras 4-13 e 4-14 pode-se perceber que a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 34,1°C para 76,9°C com aumento da concentração de etanol na mistura (0 a 100%). Para misturas com concentrações entre 0 e 70% de etanol esta temperatura é em média de 40,3°C e para misturas com concentrações entre 75 e 90% é em média de 54,7°C. 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. Isso poderá causar uma demora na partida do motor e no seu aquecimento.

A temperatura dos primeiros 10% evaporados das misturas de gasolina e etanol foi inicialmente de 54°C para a gasolina tipo A, em média de 50,9°C para as misturas de gasolina com concentrações de etanol entre 5 e 30%, aumentando para 54,8 °C a partir das misturas com concentração de 35% de etanol, e em média de 56,2°C para as misturas com concentração entre 35% e 55% de etanol. Para as misturas com concentrações acima de 60% de etanol esta temperatura aumentou para 60,8°C chegando até 77,7 °C para as misturas com concentração de 100% de etanol, que são temperaturas próximas à temperatura de ebulição do etanol puro. Portanto, para misturas com concentrações de etanol acima de 50% será necessária uma temperatura em média de 65°C para evaporar os componentes leves da mistura, aumentando assim o tempo entre o aquecimento do motor e sua partida, uma vez que os componentes leves da mistura, influenciam na facilidade e rapidez da partida a frio e a quente do motor. Este aumento na temperatura de evaporação do PIE e dos primeiros 10% evaporados das misturas de gasolina e etanol, 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.

Para as misturas de gasolina e etanol com concentrações de 0 e 5% de etanol, a temperatura necessária para evaporar os 50% dos componentes foi de 95,3 e 91,5°C, respectivamente, e para as misturas com concentrações de etanol entre 10 e 100% esta temperatura permaneceu no intervalo entre 72,7 e 77,7 °C, ou seja, para as misturas com concentrações entre 10 e 100% foram necessários em média 75,9°C para evaporar 50% dos componentes presentes. Portanto, para garantir um funcionamento suave do motor, ou seja, para que os componentes médios evaporem é necessária uma temperatura média de 76°C para misturas de gasolina e etanol com concentrações de etanol acima de 5%.

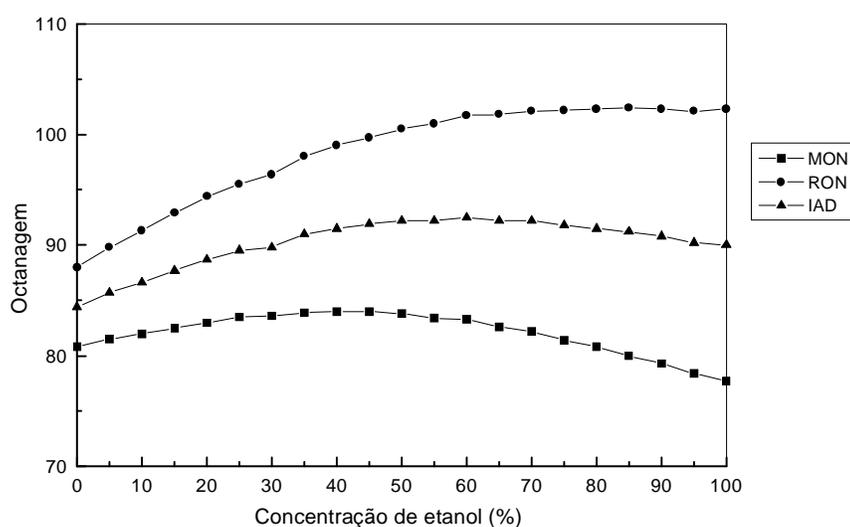
A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados foi em média 155,5 °C para as misturas com concentrações de até 50% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 55 e 100% de etanol esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 82°C e 77,7 °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, foi em média de 185,4 °C para as misturas de gasolina e etanol com concentrações de até 70% de etanol. Para as misturas com 75% a 85% de etanol foi em média de 176,8°C e para as misturas com 90, 95 e 100% de etanol foi de 155,7°C, 88,7°C e 99,5 °C respectivamente. Todos os dados obtidos a partir das análises de destilação são mostrados na Tabela A-4 do Apêndice A. Percebe-se que houve uma diminuição da temperatura de evaporação dos 50% e dos 90% evaporados, bem como dos componentes mais pesados com o aumento da concentração de etanol nas misturas. Isto ocorreu devido à temperatura de ebulição do etanol ser mais baixa que as temperaturas de ebulição dos componentes médios e pesados presentes na gasolina.

#### 4.1.4 – Análises de octanagem

A octanagem de uma gasolina é uma medida da sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir à detonação nos níveis de temperatura e pressão gerados na câmara de combustão do motor.

A Figura 4-15 mostra os dados de MON, RON e IAD das misturas de gasolina e etanol em toda faixa de concentração medidos neste trabalho.



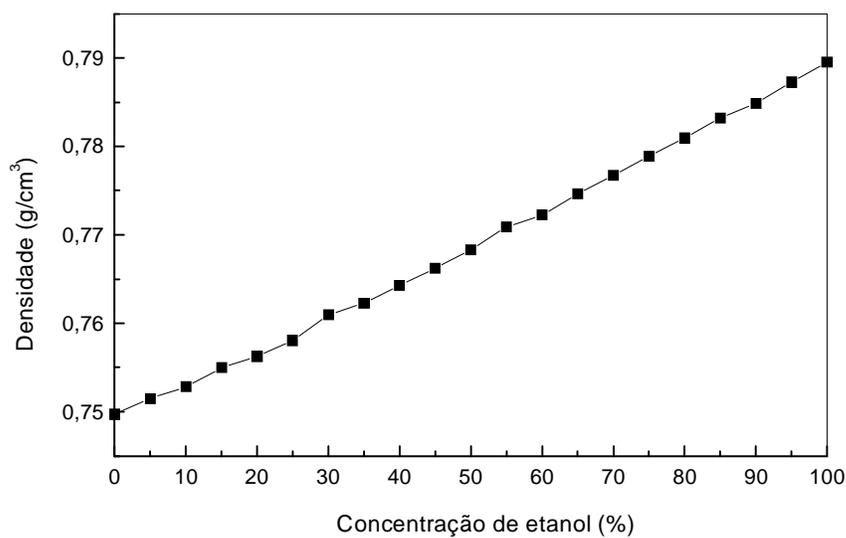
**Figura 4-15:** Efeito da concentração de etanol na octanagem das misturas de gasolina e etanol.

Ao observar o comportamento das curvas apresentadas na Figura 4-15, obtidas a partir dos dados de octanagem versus concentração de etanol na mistura, pode-se perceber que o MON aumentou da concentração 0% a 45% de 80,8 à 84,0 e diminuiu a partir da concentração 50% para 83,8, chegando até a 77,7 para as misturas com 100% de etanol. Em relação ao RON, pode ser observado que este parâmetro aumentou à medida que a concentração de etanol na mistura também aumentava, iniciando em 88,0 e chegando a 102,3. O comportamento da curva do IAD, que é a média aritmética entre o RON e MON, apresentou um aumento de 84,8 a 92,5 das misturas com concentrações de etanol entre 0 e 60 %, diminuindo depois até 90,0 para as misturas com concentração de etanol entre 60 e 100%. Todos estes dados são mostrados na Tabela A-5 do Apêndice A.

Esperava-se que o comportamento do MON fosse o mesmo do RON, ou seja, que o MON aumentasse à medida que a concentração de etanol na mistura aumentava, pois o etanol é adicionado à gasolina para aumentar sua octanagem. Como o equipamento utilizado não foi calibrado para misturas com teores de etanol acima de 30%, não se pode afirmar que este comportamento esteja correto.

#### **4.1.5 – Análises de densidade**

A densidade é uma propriedade física que pode ser usada junto com outras propriedades para caracterizar as frações leves e pesadas do petróleo e dos produtos derivados de petróleo, como a gasolina. A Figura 4-16 mostra o efeito do aumento de etanol na mistura sobre a densidade.



**Figura 4-16:** Efeito da concentração de etanol na densidade das misturas de gasolina e etanol.

Analisando a Figura 4-16, pode-se perceber que a densidade das misturas de gasolina e etanol aumentou de 0,749 a 0,789 g/cm<sup>3</sup> com o aumento da concentração de etanol na mistura. Isto ocorreu devido ao etanol puro ter maior densidade que a gasolina comum. Então, ao ser misturado à mesma, a densidade da mistura aumenta. Os dados referentes à média das densidades de gasolina e etanol são mostrados na Tabela A-6 do Apêndice A.

#### 4.2 – Resultados da predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol

Nos cálculos da pressão de vapor foi utilizado o método  $\gamma\text{-}\phi$  para a formulação do equilíbrio líquido-vapor. De acordo com a Equação (2-21) do método  $\gamma\text{-}\phi$ , sabe-se que é necessário calcular as pressões de saturação e os coeficientes de atividade na mistura, e conhecer também as frações molares das fases líquida e vapor.

As constantes *A*, *B*, *C*, *D* e *E* da correlação DIPPR foram ajustadas aos dados experimentais de pressão de vapor do etanol puro e da gasolina A, medidos neste trabalho, empregando a mesma metodologia usada na regressão dos dados de pressão de vapor da mistura. Os valores das constantes são apresentados na Tabela 4-2.

**Tabela 4-2:** Parâmetros usados na equação de pressão de vapor DIPPR.

Componentes	A	B	C	D	E
<b>Etanol (1)</b>	62,268	-6748,2	-5,3901	-	-
<b>Gasolina (2)</b>	36,703	-3753,7	-2,3841	-	-

Para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida utilizou-se o modelo NRTL, onde foram estimados os parâmetros de interação intermolecular  $A_{12}$  e  $A_{21}$  e os parâmetros de não-aleatoriedade ( $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ ) para a mistura etanol (1)/gasolina (2), os quais são mostrados na Tabela 4-3. Os parâmetros foram considerados dependentes da temperatura, segundo

$$A_{ij} = A_{ij}^{(0)} + A_{ij}^{(1)}T \quad (4-1)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \alpha_{ij}^{(1)}T \quad (4-3)$$

para que fosse possível a correlação simultânea dos dados em todas as temperaturas medidas, onde,  $A_{ij}$  são dados em Kelvin e  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ .

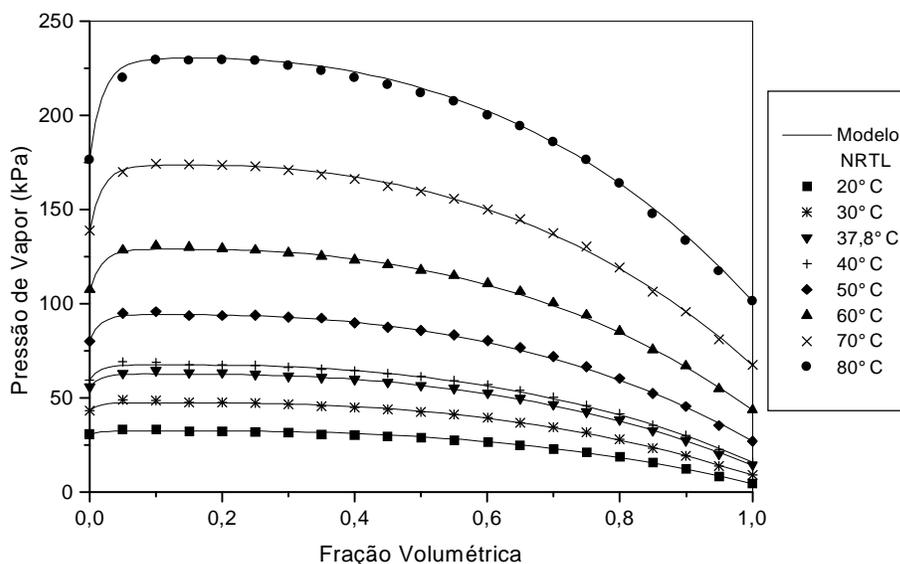
**Tabela 4-3:** Parâmetros de interação molecular (A) e parâmetros de não-aleatoriedade ( $\alpha$ ) do modelo NRTL para a mistura etanol (1)/gasolina (2).

Parâmetros	Valores Estimados
$A_{12}^{(0)}$	41,476
$A_{21}^{(0)}$	336,14
$A_{12}^{(1)}$	0,78817
$A_{21}^{(1)}$	1,1082
$\alpha_{12}^{(0)}$	0,15
$\alpha_{12}^{(1)}$	$9,0 \times 10^{-4}$

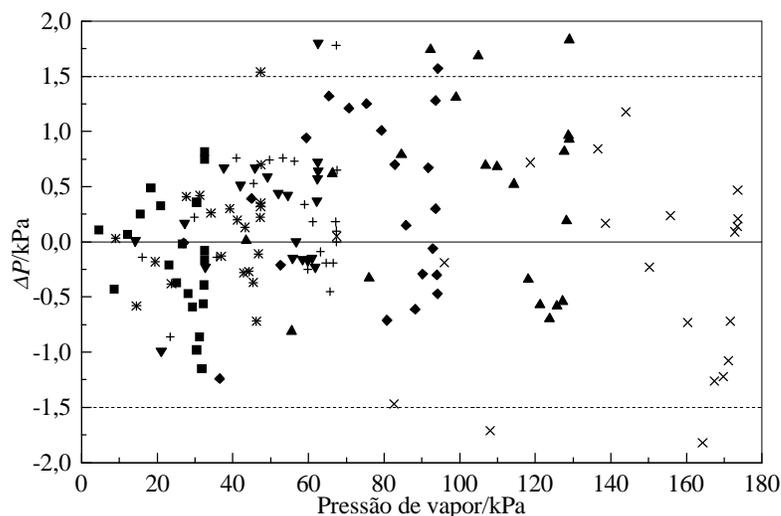
Por fim, foram calculados os valores de pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol com concentrações de 0 a 100% de etanol nas temperaturas de 20, 30,

37,8 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Os valores de pressão de vapor calculados, bem como os desvios entre os valores calculados e experimentais, são mostrados nas Tabelas B-1 e B-2 do Apêndice B deste trabalho.

A Figura 4-17 mostra as curvas de pressão de vapor obtidas a partir dos cálculos realizados utilizando o modelo NRTL e as curvas medidas experimentalmente. Figura 4-18 mostra os desvios entre os valores calculados e experimentais de pressão absoluta.



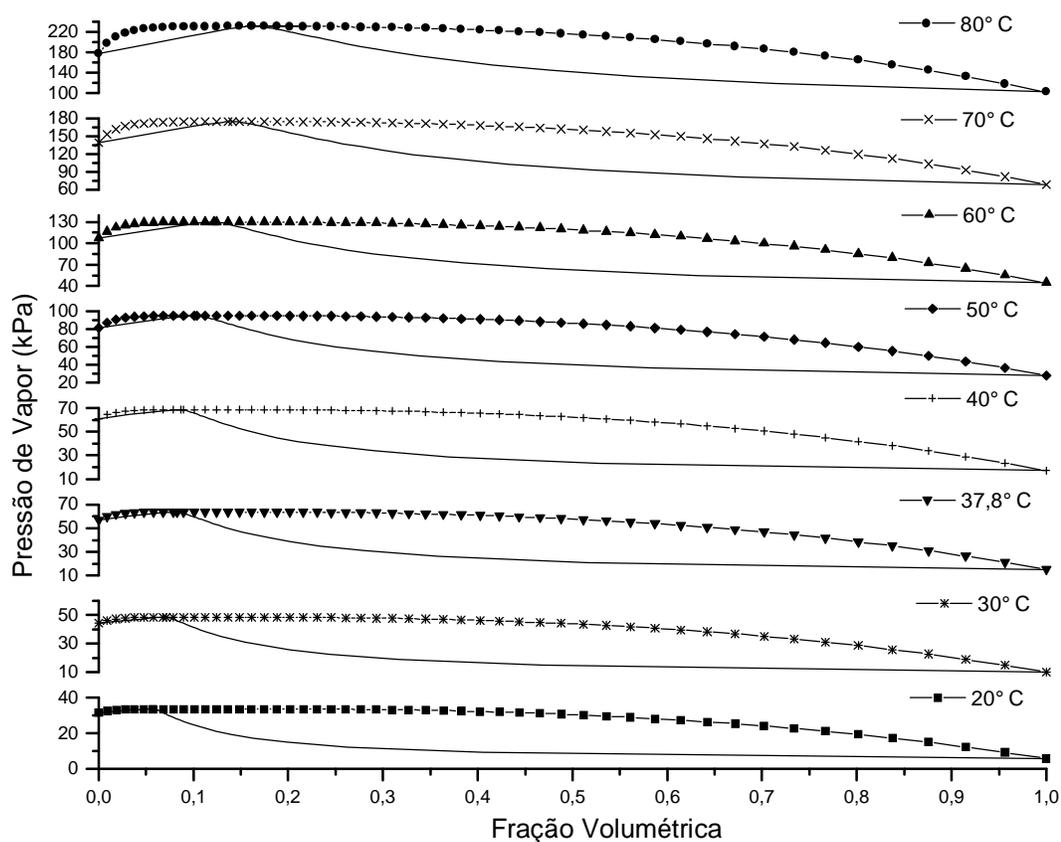
**Figura 4-17:** Pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol. (—) Representa os valores de pressão de vapor calculados através do modelo NRTL para as temperaturas (20, 30, 37,8 40, 50, 60, 70 e 80 °C). (Símbolos) Representam os valores experimentais.



**Figura 4-18:** Desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol analisadas em várias temperaturas.

Analisando a Figura 4-17, percebe-se que a predição da pressão de vapor de misturas de gasolina e etanol foi satisfatória. Os desvios entre os valores calculados e experimentais de pressão absoluta são mostrados na Figura 4-18, onde se pode observar que o desvio médio absoluto incluindo as pressões de vapor medidas em todas as temperaturas e em todos os teores de etanol foi de 0,71 kPa. Este valor está 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. Para as pressões de vapor analisadas à temperatura de 80°C o desvio foi mais alto que o previsto pelo equipamento, permanecendo com o valor médio de 1,68 kPa. No momento das análises observou-se uma dificuldade em repetir os valores dos dados de pressão de vapor analisados nesta temperatura. Portanto, os dados de pressão de vapor obtidos experimentalmente na temperatura de 80°C foram os que apresentaram os maiores desvios padrões entre as seis análises realizadas nesta temperatura. Isto se deve provavelmente ao fato da dependência linear com a temperatura dos parâmetros NRTL não ser suficiente para este grande intervalo de temperatura de 20 a 80°C.

A Figura 4-19 mostra o diagrama Pressão-composição (P-x-y) dos dados calculados para as misturas de gasolina e etanol estudadas.



**Figura 4-19:** Diagrama Pressão-composição ( $P$ - $x$ - $y$ ) para misturas de gasolina e etanol em várias temperaturas. Pontos de azeotropia

Analisando a Figura 4-19 percebe-se que em todas as temperaturas estudadas ocorre azeotropia nas misturas com percentuais entre 10 e 20% de etanol. Podendo assim explicar a diminuição da pressão de vapor das misturas com percentuais de etanol maiores. Os pontos de azeotropia calculados são mostrados na Tabela B-4 do Apêndice B.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os dados de pressão de vapor, destilação, octanagem e densidade das misturas de gasolina e etanol medidos neste trabalho mostram que a adição de etanol na gasolina afeta significativamente todas essas propriedades.

A partir das análises de pressão de vapor pode-se perceber que esta propriedade é bastante afetada com a adição de etanol na gasolina. Ao analisar somente o efeito da temperatura na pressão de vapor, pode-se perceber que a mesma aumenta para qualquer percentual de etanol na mistura e, este efeito é marcadamente mais pronunciado à medida que aumenta o teor de oxigenado na mistura. Em relação ao teor de etanol na mistura, pode-se observar um ligeiro aumento da pressão de vapor para pequenos percentuais de oxigenado, até 10% de etanol em volume. Para teores de etanol mais elevados pode-se observar também, que a pressão de vapor diminuiu gradativamente. Isto pode ser explicado da seguinte forma: quando pequenas quantidades de etanol são adicionadas à gasolina A, todas as moléculas de etanol estão rodeadas de hidrocarbonetos. O etanol promove 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. Pode-se concluir que com o aumento da concentração de etanol na mistura a pressão de vapor diminui e se a temperatura for elevada esta diminuição será bem mais acentuada. Então quando um motor com o sistema flex fuel estiver com altos teores de etanol, pode apresentar dificuldades na partida, sendo necessário um sistema auxiliar que contenha gasolina, para ajudá-lo no seu aquecimento e conseqüentemente na sua partida.

Analisando as curvas de destilação das misturas de gasolina e etanol pode-se concluir que a adição de etanol tem efeito em todos os pontos da curva. A temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumentou 125% e a temperatura dos primeiros 10% evaporados das misturas de gasolina e etanol aumentou de 50,4°C para 65°C em média para misturas com concentrações de etanol acima de 50%. 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. Sabe-se que este efeito causa um aumento no tempo entre o aquecimento do motor e sua partida, uma vez que os componentes leves da mistura influenciam na facilidade e rapidez da partida a frio e a quente do motor. A temperatura para evaporar os componentes médios das misturas diminuiu 18,4% e a temperatura necessária para que os componentes mais pesados alcancem o ponto de ebulição diminuiu consideravelmente com a adição de etanol, principalmente para as misturas com concentrações acima de 70%. Isto ocorreu devido à temperatura de ebulição do etanol ser mais baixa que as temperaturas de ebulição dos componentes médios e pesados presentes na gasolina.

A partir das análises de octanagem realizadas percebeu-se que o RON aumentou com o aumento da concentração de etanol chegando até 102,3 e, o MON, aumentou para as misturas com concentrações baixas de etanol e diminuiu para as misturas com concentrações acima de 50 %. Esperava-se que o comportamento do MON fosse o mesmo do RON, pois o etanol é adicionado à gasolina para aumentar sua octanagem. Como o equipamento utilizado não foi calibrado para misturas com teores de etanol acima de 30%, não se pode afirmar que este comportamento esteja correto.

Segundo as análises de densidade, pode-se concluir que a mesma aumentou com a adição de etanol na mistura. Isto ocorreu devido ao etanol puro ter maior densidade que a gasolina comum.

Através dos resultados obtidos da predição da pressão de vapor, pode-se concluir que o uso do modelo NRTL foi satisfatório, resultando numa boa predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol estudadas e apresentando baixos desvios entre os dados experimentais e calculados em toda faixa de concentração e na maioria das temperaturas analisadas. Para a temperatura de 80°C o desvio ultrapassou a faixa determinada pelo MINIVSP VPSH, fazendo-se necessário um estudo mais específico para esta temperatura, no intuito de conhecer os limites do equipamento utilizado.

Para complementar este trabalho, sugere-se que em trabalhos futuros sejam utilizados outros tipos de oxigenados, álcoois e éteres, para avaliar como afetam as propriedades da gasolina, tais como metanol e MTBE. Sugere-se ainda utilizar outros tipos de gasolinas nestes estudos, ou seja, utilizar gasolinas provenientes de petroquímicas, refinarias, bem como gasolinas sintéticas a fim de avaliar os efeitos dos diferentes tipos de hidrocarbonetos nas suas propriedades.

Nos cálculos para a predição da pressão de vapor sugere-se considerar a mistura como multicomponente; considerar a fase vapor não ideal; utilizar outras correlações para calcular as pressões de saturação, como a de Antoine e até mesmo utilizar outros modelos para calcular os coeficientes de atividade na mistura, tais como van Laar, Margules, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC e ASOG.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M., “Statistical Thermodynamics Of Liquid-Mixtures - New Expression For Excess Gibbs Energy Of Partly Or Completely Miscible Systems”, AICHE J., vol. 21, p. 116-128, 1975.
- ALCÂNTARA JR, PETRUS, “Espectroscopia Molecular”, Curso de Física Moderna II, Departamento de Física, universidade Federal do Pará, Março, 2002.
- ATV -Advanced technology vehicles- [http://www-cta.ornl.gov/atv/Flex\\_fuel.shtml](http://www-cta.ornl.gov/atv/Flex_fuel.shtml), 2003.
- ALONSO, C.; MONTEIRO, E. A.; CHAMORRO, C. R.; SEGOVIA, J. J.; MATÍN, M. C.; VILLAMANÁN, M. A., “Vapour-Liquid equilibrium of octane-enhancing additives in gasolines 2. Total pressure data and  $g^E$  for binary and ternary mixtures containing tert-amylmethyl ether (TAME), tert-amyl (TAOH) and n-hexane.”, Fluid Phase Equilibria, vol. 182, p. 241-255, 2001.
- ASTM D 4052. “Standard Test Method for Density and Relative Density of liquids by Digital density Meter<sup>1</sup>”, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.02, p. 699-702, 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.
- 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.
- BENNETT, A.; LAMM, S.; ORBEY, H.; SANDLER, S. I., “Vapor-Liquid Equilibria of Hydrocarbons and Fuel Oxygenates”, J. Chem. Eng. Data, vol. 38, p. 263-269, 1993.

- CEPETRO, “Informações sobre a gasolina”, <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/gasoline.html>, 2002.
- CHAMORRO, C. R.; SEGOVIA, J. J.; MARTÍN, M. C.; VILLAMANÁN, M. A., “Vapor-liquid equilibrium of octane-enhancing additives in gasolines 4. Total pressure data and  $G^E$  for ternary mixtures containing isopropyl ether or benzene and n-heptane + 1-hexane at 313,15 K”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 193, p. 289-301, 2002.
- Curso Básico da Atividade laboratorial, Evento III, “Capacitação e Assistência Técnica a Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para o Monitoramento da qualidade de Combustíveis – (CAT-RN-LEC)”. Executores: IBP, IBQN (Instituto Brasileiro de Qualidade Nuclear), Fundação CERTI, Novembro de 2001.
- DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P., “Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds”, New York: American Institute of Chemical Engineers, 1985.
- DAUBERT, T. E., “Petroleum fraction distillation interconversions”, *Hydrocarbon Processing*, vol. 73, N° 8, p. 75-78, Setembro, 1994.
- DYMOND, J. H.; SMITH, E. B., “The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures – A critical Compilation.”, Clarendon Press, Oxford, 1980.
- FREDENSLUND, A. A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M., “Group-Contribution Estimation of Activity in Nonideal Mixtures”, *AIChE J.* vol. 21, p. 1086-1099, 1975.
- FU, Y. H.; ORBEY, H.; SANDLER, S. I., “Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Associating Mixtures with UNIFAC Models That include Association”, *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 35, p. 4656 – 4666, 1996.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M., “A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol 32, n° 1, 178-193, 1993.
- HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J., “Vapor-liquid Equilibria by UNIFAC group contribution.5. Revision and Extension”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, p. 2352-2355, 1991.

- HAYDEN, J. G.; O'CONNELL, J. P., "Generalized Method For Predicting 2nd Virial-Coefficients", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, p. 209-216, 1975.
- HATZIONNIDIS, I.; VOUTSAS, E. C; LOIS, E.; AND TASSIOS, D. P., "Measurement and Prediction of Reid Vapor Pressure of Gasoline in The Presence of Additives", *J. Chem. Eng.*, vol 43, n° 3, p. 386 – 392, 1998.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M., "Equation of State for Small, Large, Poly-disperse and Associating molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, p. 2284-2294, 1990.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A A., "A modified UNIFAC Group-contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, 2274-2286. 1987.
- KIKIC, I.; ALESSI, P.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND A A., "On the combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAQ Models", *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 58, p. 253-258, 1980.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P., "An Equation of State for Associating Fluids", *Eng. Chem. Res.*, vol.35, p. 4310 – 4318, 1996.
- MARGULES, M.; WIEN, A. WISS; N., MATAH. K1. II, vol. 104, p. 1243, 1895.
- MAXWELL, J.B.; BONNELL, L. S., "Derivation and Precision of a New Vapor Pressure Correlation for Petroleum Hydrocarbons". *Ind. Eng. Chem. Vol. 49, N° 7*, p.1187, julho de 1957.
- NEIVA, JUCY, *Conheça o petróleo*, 6. ed, Rio de Janeiro, Expressão e Cultura, 105-107, 1993.
- MB 457. Determinação das características antidetonante de combustíveis – índice de octano – Método Motor. ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas, 1972.
- PENG, D.; ROBINSON, D.B. "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol.15, n° 1, 59-64, 1976.
- PETROBRÁS, 2002. Informações sobre petróleo.

<http://www.petrobrás.com.br/minisete/sala-de-Aula/petróleo/petróleo.html>

Portaria nº 2. Estabelece as especificações para comercialização do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC) em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Departamento Nacional de Combustíveis, 16 de janeiro de 2002.

Portaria nº 309. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Agência Nacional do Petróleo, 27 de dezembro de 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F. ET AL., “Computer calculation for multicomponent vapour-liquid and liquid-liquid Equilibria”, New Jersey: Prentice Hall, 353p, 1980.

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

PUMPHREY, J. A.; BRAND, J. I.; SCHELLER, W. A. “Vapour Pressure measurements and prediction for alcohol-gasoline blends”. Fuel, vol. 79, p. 1405-1411, 2000.

REID, H.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. “The properties of gases and liquids”. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 741p, 1987.

RENON, H.; J. M. PRAUSNITZ., “Local Compositions In Thermodynamic Excess Functions For Liquid Mixtures”, AIChE J. vol 14, p. 135, 1968.

SANDLER, STANLEY I. “Chemical And Engineering thermodynamics”. 2. ed, New York: JOHN WILEY & SONS, 1989.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. AND ABBOTT, M. M., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 5.ed., New York: McGraw-Hill, 1996.

SOAVE, G. “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”. Chemical Engineering Science, vol.27, nº 6, 1197-1203, 1972.

- STRAGEVITCH, L., D'ÁVILA, S.G., "Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data", Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol 14(1), p. 41-52, 1997.
- TSONOPOULOS, CONSTANTINE. "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients", AIChE Journal, vol 20, n° 2, 263-272, 1974.
- VAZQUEZ-ESPARRAGOZA, J. J.; G. A. IGLESIAS-SILVA; M. W. HLAVINKA, J. BULLIN, "How to estimate Rvp of blends", Hydrocarbon Processing. vol. 71. p.135 – 138, Agosto, 1992.
- VOUTSAS, E. C.; TASSIOS, DIMITRIOS P., "Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients in Binary Mixtures with UNIFAC, A critical Evaluation", Ind. Eng. Chem. Res., vol 35, n° 4, p. 1438-1445, 1996.
- ZUDKEVITCH, D; MURTHY, A. K. S.; GMEHLING, J., "Thermodynamics of reformulated automotive fuels". Hydrocarbon Processing, p. 93 – 100, junho, 1995.
- WILSON, G. M.; "Vapor-Liquid Equilibrium .11. New Expression For Excess Free Energy Of Mixing", J. Am. Chem. Soc., vol. 86, p. 127-130, 1964.
- WOHL, K.; "Thermodynamic Evaluation Of Binary And Ternary Liquid Systems", Chem. Eng. Prog., vol. 49, p. 218, 1953.

# APÊNDICES

## Apêndice A – Dados experimentais

**Tabela A-1:** Pressão de vapor (*DVPE*) das misturas de gasolina e etanol (kPa).

Concentração de Etanol (%)	Temperatura (°C)							
	20	30	37,8	40	50	60	70	80
0	30,8	43,4	55,7	59,6	80,1	107,5	138,7	176,4
5	33,3	48,9	63,0	69,1	94,9	128,5	170,0	219,9
10	33,2	48,7	64,4	68,9	95,8	130,8	174,3	229,6
15	32,3	47,7	63,2	67,5	93,7	129,9	173,9	229,2
20	32,4	47,7	63,2	67,5	93,7	129,4	173,6	229,6
25	32,0	47,4	62,6	67,3	93,9	128,4	172,9	229,1
30	31,6	46,7	61,5	66,4	92,8	126,8	170,9	226,4
35	30,6	45,6	60,8	65,3	92,4	125,2	168,6	223,6
40	30,3	45,0	59,7	64,4	89,9	123,1	166,1	219,8
45	29,4	44,0	58,3	63,0	87,6	120,7	162,4	216,1
50	28,8	42,7	56,7	61,4	85,8	117,8	159,6	211,7
55	27,7	41,4	55,0	59,3	83,5	114,9	155,9	207,3
60	26,7	39,5	52,5	57,0	80,3	110,6	149,9	200,0
65	24,7	36,8	49,8	54,0	76,6	106,6	145,1	194,4
70	22,9	34,5	46,5	50,4	71,9	100,3	137,4	185,7
75	21,2	31,6	42,5	46,1	66,7	94,0	130,3	176,4
80	18,8	28,1	38,3	41,7	60,3	85,4	119,4	163,9
85	15,7	23,4	32,5	35,6	52,4	75,7	106,4	147,7
90	12,3	19,2	27,4	30,1	45,4	67,0	95,8	133,6
95	8,2	13,9	20,1	22,5	35,3	54,8	81,2	117,4
100	4,7	9,0	14,2	15,9	27,0	43,5	67,5	101,3

**Tabela A-2:** Pressão absoluta (*Pabs*) das misturas de gasolina e etanol (kPa).

Concentração de Etanol (%)	Temperatura (°C)							
	20	30	37,8	40	50	60	70	80
0	31,8	44,4	56,7	60,6	81,1	108,5	139,7	177,4
5	34,3	50,1	64,0	70,1	95,9	129,5	171,0	220,9
10	34,2	49,1	65,4	69,2	96,8	131,8	175,0	230,6
15	33,3	48,7	64,2	68,5	94,7	130,9	174,9	230,2
20	33,4	48,7	64,2	68,5	94,7	130,7	174,6	230,6
25	33,0	48,4	63,6	68,3	94,9	129,4	173,9	230,1
30	32,6	47,7	62,5	67,4	93,8	127,7	171,9	227,4
35	31,6	46,5	61,8	66,3	93,4	126,2	169,6	224,6
40	31,3	46,0	60,7	65,4	90,9	124,1	167,1	220,8
45	30,4	45,0	59,3	64,0	88,6	121,7	163,4	217,1
50	29,8	43,7	57,7	62,4	86,9	118,8	160,6	212,7
55	28,7	42,4	56,0	60,3	84,5	115,9	156,9	208,3
60	27,7	40,5	53,5	58,0	81,3	111,6	150,9	201,0
65	25,7	37,8	50,8	55,0	77,6	107,6	146,1	195,4
70	23,9	35,5	47,5	51,4	72,9	101,3	138,4	186,7
75	22,2	32,6	43,5	47,1	67,7	95,0	131,3	177,4
80	19,8	29,1	39,3	42,7	61,3	86,4	120,4	164,9
85	16,7	24,4	33,5	36,6	53,4	76,7	107,3	148,7
90	13,3	20,2	28,4	31,1	46,4	68,0	96,8	134,6
95	9,2	14,9	21,1	23,5	36,3	55,8	82,1	118,4
100	5,7	10,0	15,2	16,9	28,0	44,5	68,5	102,3

**Tabela A-3:** Pressão absoluta (*Pabs VAR*) das misturas de gasolina e etanol (kPa).

Concentração de Etanol (%)	Temperatura (°C)								
	20	25	30	35	40	45	50	55	60
0	32,0	38,0	45,2	53,2	56,2	62,3	72,6	84,0	96,6
5	34,8	41,7	50,3	59,9	64,0	71,1	83,8	98,3	114,5
10	34,9	41,4	49,8	59,5	65,6	70,6	83,6	98,2	114,8
15	33,9	40,7	49,1	58,6	64,2	69,7	82,5	97,0	113,4
20	33,2	39,9	48,3	57,7	64,2	68,5	81,6	96,1	112,6
25	33,0	39,7	47,9	57,4	63,6	68,4	81,0	95,4	111,9
30	32,7	39,3	47,4	56,8	62,3	67,6	80,1	94,3	110,7
35	31,9	38,4	46,4	55,7	61,5	66,4	78,8	93,0	109,2
40	31,6	37,7	45,4	54,6	59,9	65,1	77,2	91,2	107,1
45	30,8	37,0	44,8	53,9	59,5	64,2	76,3	89,9	105,6
50	30,3	35,6	42,8	51,3	57,6	61,3	73,1	86,4	101,4
55	29,0	35,1	42,5	51,2	56,6	61,1	72,5	85,7	100,8
60	27,6	33,5	40,6	49,0	54,3	58,5	69,7	82,3	97,0
65	26,0	31,4	38,7	46,7	51,8	55,9	66,7	78,9	93,0
70	24,4	29,8	36,3	43,8	48,6	52,5	62,8	74,4	87,8
75	22,6	27,4	33,6	41,9	45,5	49,1	58,8	69,9	82,7
80	19,7	24,4	29,9	36,4	40,5	43,9	52,9	63,1	75,1
85	16,3	20,5	25,2	31,0	34,7	37,7	45,6	54,9	66,0
90	13,3	17,2	21,7	26,8	30,1	32,8	40,0	48,3	58,5
95	9,8	12,9	16,4	20,8	23,8	26,1	32,2	39,5	48,2
100	6,3	8,5	11,3	14,7	17,0	19,1	24,2	30,4	38,2
	65	70	75	80	85	90	95	100	
0	126,1	143,5	162,2	182,8	205,4	229,8	256,2	284,4	
5	153,5	176,4	201,6	229,3	259,6	292,4	327,8	365,5	
10	155,1	179,0	205,8	235,6	268,4	304,5	343,9	386,5	
15	153,4	177,5	204,3	234,3	267,8	304,7	345,4	389,8	
20	152,9	177,3	204,5	234,8	269,0	306,9	348,6	394,2	
25	152,0	176,1	203,4	233,8	268,0	306,1	348,2	394,2	
30	150,4	174,4	201,5	231,7	265,6	303,9	346,1	392,2	
35	148,7	172,7	199,8	230,0	264,2	302,5	344,8	391,3	
40	145,8	169,7	196,1	225,8	259,6	297,1	339,0	384,9	
45	143,9	167,4	193,6	223,4	257,3	294,6	336,8	383,1	
50	139,2	162,4	188,1	217,2	250,1	286,8	328,0	373,3	
55	137,7	160,3	185,9	214,9	247,7	284,4	325,6	371,1	
60	132,9	155,0	179,8	207,8	239,9	275,3	315,3	359,6	
65	127,7	149,3	173,5	201,1	232,6	267,8	307,8	351,9	
70	121,2	141,4	165,0	191,5	221,8	255,6	293,7	336,3	
75	114,7	134,5	157,2	183,1	212,6	242,8	283,3	325,3	
80	105,2	123,8	145,0	169,7	198,0	229,9	266,1	306,6	
85	93,4	110,3	130,1	152,6	178,4	207,9	241,3	279,0	
90	83,8	99,8	118,1	139,6	164,6	192,8	225,1	261,4	
95	70,7	85,1	102,2	121,7	144,7	171,3	201,7	236,6	
100	58,3	71,6	86,8	105,6	127,3	152,1	181,3	214,8	

**Tabela A-4:** Curvas de destilação – Temperaturas de evaporação (°C).

Concentração de Etanol (%)	Pontos da curva de Destilação (°C)							
	PIE	5%	10%	15%	20%	30%	40%	50%
0	34,1	48,5	54,0	58,0	61,7	70,1	80,7	95,3
5	36,4	45,1	48,6	51,1	53,7	58,9	72,4	91,5
10	36,8	46,2	49,8	52,5	55,2	60,1	64,8	72,7
15	36,9	46,6	50,4	53,3	56,1	61,2	66,1	70,4
20	37,5	47,6	51,4	54,3	57,1	62,4	67,4	71,6
25	38,5	48,0	52,1	55,4	58,4	63,8	68,6	72,7
30	39,4	48,8	53,1	56,5	59,6	65,1	70,0	73,6
35	40,4	50,1	54,8	58,6	61,9	67,8	72,5	75,5
40	40,4	50,1	54,8	58,6	61,9	67,8	72,5	75,5
45	41,0	50,8	55,7	59,5	63,3	69,4	73,7	76,4
50	41,1	52,5	57,3	61,5	65,2	70,8	74,6	76,9
55	42,4	53,0	58,5	62,8	66,8	72,4	75,7	77,2
60	43,2	55,2	60,8	65,5	68,9	73,9	76,4	77,7
65	44,2	55,4	62,3	66,8	70,6	75,0	76,9	77,8
70	46,5	58,4	65,1	70,6	72,8	76,3	77,4	77,9
75	49,5	62,1	68,5	72,3	74,5	76,7	77,6	77,4
80	52,5	63,8	70,3	73,8	75,5	77,1	77,7	77,9
85	56,1	68,5	73,2	75,3	76,5	77,4	77,7	77,9
90	60,7	72,1	75,3	76,5	77,1	77,5	77,7	77,5
95	68,0	75,7	76,8	77,3	77,5	77,7	77,7	77,8
100	76,9	77,6	77,7	77,7	77,7	77,7	77,7	77,7
								<b>Resíduo</b>
	<b>60%</b>	<b>70%</b>	<b>80%</b>	<b>85%</b>	<b>90%</b>	<b>95%</b>	<b>PFE</b>	<b>o</b>
0	119,4	142,3	151,8	155,5	159,9	164,8	186,4	0,5
5	124,0	140,2	151,6	155,2	159,7	164,8	186,1	0,6
10	108,2	137,8	150,4	154,6	159,2	164,8	186,5	0,6
15	77,4	132,9	149,1	153,7	158,6	164,8	184,1	0,6
20	74,9	127,7	147,7	152,6	158,0	164,3	184,0	0,6
25	75,5	77,5	145,9	152,0	157,3	163,1	183,1	0,4
30	76,2	78,2	143,9	150,3	156,4	163,2	183,9	0,4
35	77,3	78,6	78,8	147,5	154,1	161,3	185,2	0,5
40	77,3	78,6	78,8	147,5	154,1	161,3	185,2	0,5
45	77,9	78,5	79,9	145,3	152,9	160,9	185,2	0,7
50	78,1	78,8	79,7	80,5	151,5	159,5	185,0	0,6
55	78,1	78,6	79,2	79,6	146,5	158,1	186,3	0,4
60	78,3	78,7	79,1	79,6	82,3	157,3	186,7	0,5
65	78,2	78,6	78,9	79,3	79,8	155,4	187,4	0,3
70	78,3	78,5	78,8	79,2	79,5	151,4	185,9	0,6
75	78,2	78,5	78,6	78,9	79,2	80,2	178,7	0,5
80	78,1	78,3	78,5	78,6	79,0	79,8	177,5	0,4
85	78,0	78,1	78,3	78,4	78,6	79,0	174,2	0,5
90	77,8	77,9	78,0	78,1	78,2	78,5	155,7	0,4
95	77,8	77,9	77,9	77,9	78,0	78,2	88,7	0,3
100	77,7	77,7	77,7	77,7	77,7	77,7	99,5	0,1

**Tabela A-5:** Octanagem das misturas de gasolina e etanol.

Concentração de Etanol (%)	Octanagem		
	MON	RON	IAD
0	80,8	88,0	84,4
5	81,5	89,8	85,7
10	82,0	91,3	86,6
15	82,5	92,9	87,7
20	83,0	94,4	88,7
25	83,5	95,5	89,5
30	83,6	96,4	89,8
35	83,9	98,0	91,0
40	84,0	99,0	91,5
45	84,0	99,7	91,9
50	83,8	100,5	92,2
55	83,4	101,0	92,2
60	83,3	101,7	92,5
65	82,6	101,8	92,2
70	82,2	102,1	92,2
75	81,4	102,2	91,8
80	80,8	102,3	91,5
85	80,0	102,4	91,2
90	79,3	102,3	90,8
95	78,4	102,1	90,2
100	77,7	102,3	90,0

**Tabela A-6:** Densidade das misturas de gasolina e etanol.

Concentração de Etanol (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Concentração de Etanol (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
0	0,7497	55	0,7709
5	0,7514	60	0,7722
10	0,7528	65	0,7746
15	0,7549	70	0,7767
20	0,7562	75	0,7788
25	0,7580	80	0,7809
30	0,7609	85	0,7832
35	0,7622	90	0,7848
40	0,7642	95	0,7872
45	0,7662	100	0,7895
50	0,7683		

## Apêndice B – Dados calculados

**Tabela B-1:** Pressão de vapor (*DVPE*) das misturas de gasolina e etanol (kPa).

Concentração de Etanol (%)	Fração volumétrica	Temperatura (°C)							
		20	30	37,8	40	50	60	70	80
0	0,00	30,4	43,3	55,9	59,9	80,8	106,8	138,5	176,6
5	0,05	32,5	47,4	62,4	67,3	93,6	127,7	171,1	225,6
10	0,10	32,5	47,4	62,6	67,6	94,2	129,0	173,5	229,8
15	0,15	32,5	47,4	62,6	67,5	94,2	129,0	173,7	230,4
20	0,20	32,5	47,4	62,5	67,4	94,0	128,7	173,5	230,2
25	0,25	32,4	47,2	62,2	67,1	93,6	128,2	172,8	229,5
30	0,30	32,2	46,8	61,7	66,6	92,9	127,2	171,6	228,2
35	0,35	31,8	46,2	61,0	65,8	91,7	125,8	169,8	226,0
40	0,40	31,2	45,4	59,9	64,6	90,2	123,8	167,4	223,1
45	0,45	30,4	44,3	58,5	63,1	88,2	121,3	164,2	219,3
50	0,50	29,4	42,9	56,7	61,2	85,8	118,1	160,3	214,6
55	0,55	28,2	41,2	54,6	59,0	82,8	114,4	155,7	208,9
60	0,60	26,7	39,2	52,1	56,3	79,3	109,9	150,1	202,2
65	0,65	25,1	36,9	49,2	53,2	75,4	104,9	143,9	194,7
70	0,70	23,1	34,2	45,8	49,7	70,7	99,0	136,6	185,7
75	0,75	20,9	31,2	42,0	45,6	65,4	92,3	128,2	175,6
80	0,80	18,3	27,7	37,6	40,9	59,4	84,6	118,7	164,0
85	0,85	15,5	23,8	32,7	35,7	52,6	76,0	108,0	150,9
90	0,90	12,2	19,4	27,2	29,9	45,0	66,4	96,0	136,3
95	0,95	8,6	14,5	21,1	23,4	36,5	55,6	82,6	119,8
100	1,00	4,6	9,0	14,2	16,0	27,0	43,5	67,5	101,3

**Tabela B-2:** Pressão absoluta (*P<sub>abs</sub>*) das misturas de gasolina e etanol (kPa).

Concentração de Etanol (%)	Fração volumétrica	Temperatura (°C)							
		20	30	37,8	40	50	60	70	80
0	0,00	31,4	44,3	56,9	60,9	81,8	107,8	139,5	177,6
5	0,05	33,5	48,4	63,4	68,3	94,6	128,7	172,1	226,6
10	0,10	33,5	48,4	63,6	68,6	95,2	130,0	174,5	230,8
15	0,15	33,5	48,4	63,6	68,5	95,2	130,0	174,7	231,4
20	0,20	33,5	48,4	63,5	68,4	95,0	129,7	174,5	231,2
25	0,25	33,4	48,2	63,2	68,1	94,6	129,2	173,8	230,5
30	0,30	33,2	47,8	62,7	67,6	93,9	128,2	172,6	229,2
35	0,35	32,8	47,2	62,0	66,8	92,7	126,8	170,8	227,0
40	0,40	32,2	46,4	60,9	65,6	91,2	124,8	168,4	224,1
45	0,45	31,4	45,3	59,5	64,1	89,2	122,3	165,2	220,3
50	0,50	30,4	43,9	57,7	62,2	86,8	119,1	161,3	215,6
55	0,55	29,2	42,2	55,6	60,0	83,8	115,4	156,7	209,9
60	0,60	27,7	40,2	53,1	57,3	80,3	110,9	151,1	203,2
65	0,65	26,1	37,9	50,2	54,2	76,4	105,9	144,9	195,7
70	0,70	24,1	35,2	46,8	50,7	71,7	100,0	137,6	186,7
75	0,75	21,9	32,2	43,0	46,6	66,4	93,3	129,2	176,6
80	0,80	19,3	28,7	38,6	41,9	60,4	85,6	119,7	165,0
85	0,85	16,5	24,8	33,7	36,7	53,6	77,0	109,0	151,9
90	0,90	13,2	20,4	28,2	30,9	46,0	67,4	97,0	137,3
95	0,95	9,6	15,5	22,1	24,4	37,5	56,6	83,6	120,8
100	1,00	5,6	10,0	15,2	17,0	28,0	44,5	68,5	102,3

**Tabela B-3:** Desvios entre dados de pressão de vapor experimentais e calculados.

Concentração de Etanol (%)	Fração volumétrica	Temperatura (°C)							
		20	30	37,8	40	50	60	70	80
0	0,00	0,36	0,13	-0,15	-0,25	-0,71	0,69	0,17	-0,20
5	0,05	0,82	1,54	0,57	1,78	1,28	0,82	-1,08	-5,67
10	0,10	0,75	0,70	1,80	0,65	1,57	1,83	0,47	-0,23
15	0,15	-0,16	0,32	0,64	0,00	-0,47	0,93	0,21	-1,16
20	0,20	-0,08	0,35	0,72	0,10	-0,30	0,96	0,14	-0,63
25	0,25	-0,39	0,22	0,37	0,18	0,30	0,19	0,09	-0,43
30	0,30	-0,56	-0,11	-0,23	-0,19	-0,06	-0,54	-0,72	-1,75
35	0,35	-1,15	-0,72	-0,15	-0,45	0,67	-0,58	-1,22	-2,42
40	0,40	-0,86	-0,37	-0,17	-0,19	-0,29	-0,70	-1,26	-3,28
45	0,45	-0,98	-0,27	-0,16	-0,09	-0,61	-0,57	-1,82	-3,19
50	0,50	-0,59	-0,28	0,00	0,18	0,15	-0,34	-0,73	-2,89
55	0,55	-0,47	0,20	0,42	0,34	0,70	0,52	0,24	-1,64
60	0,60	-0,02	0,30	0,44	0,73	1,01	0,68	-0,23	-2,23
65	0,65	-0,37	-0,13	0,59	0,76	1,25	1,68	1,18	-0,28
70	0,70	-0,21	0,26	0,67	0,74	1,21	1,31	0,84	-0,03
75	0,75	0,33	0,42	0,51	0,53	1,32	1,74	2,11	0,85
80	0,80	0,49	0,41	0,67	0,76	0,94	0,79	0,72	-0,06
85	0,85	0,25	-0,38	-0,23	-0,14	-0,21	-0,33	-1,71	-3,24
90	0,90	0,07	-0,18	0,17	0,22	0,39	0,62	-0,19	-2,65
95	0,95	-0,43	-0,58	-0,99	-0,86	-1,24	-0,81	-1,47	-2,44
100	1,00	0,11	0,03	0,01	-0,14	-0,01	0,01	0,05	-0,03
<b>Desvios médios</b>		0,38	0,38	0,46	0,44	0,70	0,79	0,79	1,68

**Tabela B-4:** Pontos de Azeotropia Calculados

Fração Volumétrica	Temperatura (°C)	Pressão de vapor (kPa)
0,0564	20	33,4866
0,0710	30	48,419
0,0831	37,8	63,6129
0,0866	40	68,5536
0,1034	50	95,2278
0,1215	60	130,006
0,1409	70	174,697
0,1619	80	231,373