

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós - Graduação em Química**

**METODOLOGIA ANALÍTICA PARA AVALIAÇÃO DAS
GASOLINAS AUTOMOTIVAS**

**Rosângela da Silva
Químico Industrial**

**Dissertação apresentada ao curso de Pós - Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de
Mestre em Química**

**Porto Alegre
2004**

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós - Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Rosângela da Silva

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós - Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Renató Cataluña

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro
Coordenador do PPGQ

**A meu filho Igor, inspiração e alegria sempre presente.
A vocês que tanto amo, eu dedico.**

Agradecimentos

Ao Dr. Renato Cataluña, pela orientação.

Aos amigos, presentes e ausentes, companheiros incansáveis no incentivo e amizade.

À minha mãe e meus irmãos de sangue e coração, acima de tudo grandes amigos.

Aos companheiros do Laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis.

Aos companheiros do Laboratório de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À REFAP S.A pelo fornecimento de amostras.

À COPESUL pela realização de análises em motor CFR.

E acima de tudo a Deus, presente em todos os momentos..

ÍNDICE GERAL

	Pág.
ÍNDICE GERAL	i
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ORIGEM DO PETRÓLEO	3
2.2 PROCESSO DE REFINO	3
2.3 COMPOSTOS OXIGENADOS.....	5
2.3.1 ETANOL	5
2.4 MOTOR POR COMBUSTÃO INTERNA	6
2.4.1 CICLOS TÉRMICOS	6
2.4.1.1 CICLO OTTO	7
2.4.2 SISTEMAS DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL	10
2.4.2.1 CARBURADOR	11
2.4.2.1.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	11
2.4.3 FATORES QUE INFLUENCIAM O TRABALHO REALIZADO PELO MOTOR	13
2.4.3.1 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS	13
2.4.4 RENDIMENTO VOLUMÉTRICO	13
2.5 QUALIDADE DA GASOLINA	14
2.5.1 COMPOSIÇÃO	14
2.5.1.1 PARAFINAS	14
2.5.1.2 NAFTENOS OU CICLOPARAFINAS	15
2.5.1.3 OLEFINAS OU ALQUENOS	16
2.5.1.4 AROMÁTICOS	17
2.5.2 CROMATOGRAFIA GASOSA	18
2.5.2.1 EVOLUÇÃO DA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA APLICADA À	

FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS	18
2.5.2.1.1 DETECTOR UTILIZADO	18
2.5.2.1.2 COLUNAS CAPILARES	19
2.5.3 DENSIDADE E VOLATILIDADE	20
2.5.3.1 DENSIDADE	21
2.5.3.2 VOLATILIDADE	21
2.5.3.2.1 CURVAS DE DESTILAÇÃO	22
2.5.3.2.2 PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	24
2.5.3.2.2.1 PRESSÃO DE VAPOR	24
2.5.3.2.2.2 ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	25
2.5.4 ÍNDICE DE OCTANO	26
2.6 COMPOSIÇÃO DOS GASES DE ESCAPE NA COMBUSTÃO DA GASOLINA ...	30
2.6.1 COMBUSTÃO	30
2.6.1.1 COMPOSIÇÃO DO AR E COMBUSTÍVEIS	30
2.6.1.2 COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA	31
2.6.1.2.1 ESTEQUIOMETRIA PARA COMBUSTÍVEIS NÃO OXIGENADOS	31
2.6.1.2.2 ESTEQUIOMETRICA PARA COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS	32
2.6.1.2.3 MISTURA RICA E MISTURA POBRE	32
2.6.2 COMPOSIÇÃO DOS GASES DE ESCAPE	33
2.6.2.1 MONÓXIDO DE CARBONO	34
2.6.2.1.1 DETERMINAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO	35
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	36
3.1 MATERIAIS	36
3.1.1 EQUIPAMENTOS	36
3.1.2 REAGENTES	36
3.2 METODOLOGIA	37
3.2.1 PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	38
3.2.1.1 PROTÓTIPO 1	39
3.2.1.2 PROTÓTIPO 2	41
3.2.1.3 PROTÓTIPO 3	43
3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS GASOLINAS BASES	45

3.2.3	MEDIDAS DE DESEMPENHO EM TESTE COM MOTOR	49
3.2.3.1	DETERMINAÇÃO DO PROTOCOLO DO TESTE COM MOTOR	49
3.2.3.2	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA	52
3.2.3.2.1	RESULTADOS PRELIMINARES	52
3.2.3.2.1.1	CÁLCULO DO FATOR DE RESPOSTA PARA O HIDROGÊNIO	52
3.2.3.2.1.2	DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR HIDROGÊNIO/CARBONO	54
3.2.3.2.2	CONCLUSÕES PRELIMINARES	57
3.2.3.3	MODIFICAÇÕES NO PROTOCOLO DO TESTE COM MOTOR PARA AS ANÁLISES DOS GASES DE EXAUSTÃO	58
3.2.4	CURVAS DE DESTILAÇÃO	59
3.2.5	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	60
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA	61
4.1.1	COMPOSIÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4	61
4.1.1.1	COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G1	61
4.1.1.2	COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G2	62
4.1.1.3	COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G3	64
4.1.1.4	COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G4	65
4.1.2	COMPOSIÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 APÓS A ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO	66
4.1.2.1	ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO	66
4.1.2.2	ADITIVAÇÃO COM ISOCTANO	68
4.1.2.3	ADITIVAÇÃO COM TOLUENO	70
4.2	VOLATILIDADE DAS GASOLINAS	72
4.2.1	CURVAS DE DESTILAÇÃO	73
4.2.1.1	CURVAS DE DESTILAÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4	73
4.2.1.2	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G1	75
4.2.1.3	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA	

	BASE G2	77
4.2.1.4	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G3	79
4.2.1.5	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G4	82
4.2.2	MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	84
4.2.2.1	MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4	84
4.2.2.2	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO A PARTIR DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 SOBRE AS MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	85
4.2.2.3	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ISOCTANO A PARTIR DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 SOBRE AS MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	87
4.2.2.4	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM TOLUENO A PARTIR DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 SOBRE AS MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	90
4.3	COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA	92
4.3.1	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G1 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA	92
4.3.2	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G2 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA	93
4.3.3	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G3 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA	95
4.3.4	EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G4 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO	

DOS GASES DA DESCARGA	97
4.4 DESEMPENHO DOS COMBUSTÍVEIS EM ENSAIO OM MOTOR	101
4.4.1 EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G1 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR	101
4.4.2 EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G2 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR	103
4.4.3 EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOLANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G3 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR	105
4.4.4 EFEITO DA ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G4 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR	106
4.5 ANÁLISE DE ERROS	108
5. CONCLUSÕES	109
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
7. BIBLIOGRAFIA	112
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	117
ANEXOS	119
Anexo I	120
Anexo II	122
Anexo III	123
Anexo IV	125
Anexo V	128
Anexo VI	132

ÍNDICE DE TABELAS

		Pág.
Tabela 2.1	Classificação geral dos hidrocarbonetos	15
Tabela 2.2	Composição em percentual mássico das famílias de hidrocarbonetos presentes na gasolina reformulada (GR) da região da Califórnia (EUA) e gasolina padrão comercial da Europa (GE)	20
Tabela 2.3	Condições de λ e de Φ para mistura pobre, rica e estequiométrica	32
Tabela 2.4	Limites de emissões para carros leves à gasolina	34
Tabela 3.1	Nomenclatura das formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4	38
Tabela 3.2	Valores das entalpias de vaporização e pressão de vapor a 37,8 C, experimentais e de literatura para o etanol e o hexano	41
Tabela 3.3	Valores experimentais e os obtidos na literatura para a entalpia de vaporização e pressão de vapor para o isooctano e o tolueno	42
Tabela 3.4	Valores experimentais e obtidos na literatura da entalpia de vaporização e pressão de vapor a 37,8 C do etanol e isooctano	45
Tabela 3.5	Condições de operação do cromatografo gasoso com detector de ionização de chama para a análise de hidrocarbonetos	46
Tabela 3.6	Tempos de retenção da amostra padrão 1 e padrão nafta SUPELCO	47
Tabela 3.7	Tempos de retenção, índices de Kovats e percentagem molar da gasolina bases GB	48
Tabela 3.8	Registro da composição da GB por tipo de grupo e número de carbonos (em fração molar)	49
Tabela 3.9	Condições de análise para o cromatografo gasoso com detector de condutividade térmica	52
Tabela 3.10	Áreas médias, em unidades de área (u.a.), da mistura padrão 5 % em vol. de hidrogênio em argônio obtidas em triplicata, através da injeção direta no cromatografo gasoso com detector de condutividade térmica	53
Tabela 3.11	Resultados do fator de resposta do hidrogênio (fr_{H_2}) calculados a partir das áreas obtidas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica, fração molar do hidrogênio na mistura padrão utilizada	54
Tabela 3.12	Frações molares dos gases da descarga em base seca para os ensaios provenientes da combustão das formulações GB5IS, Gb15IS e GB25IS ..	57
Tabela 3.13	Relação H/C obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama	57
Tabela 3.14	Pesagem de GB e isooctano para as formulações GB5IS, GB15IS e GB25IS para cálculo da relação H/C por GC/DIC	57
Tabela 3.15	Condições operacionais para determinação da destilação das amostras conforme ASTM D 86	59
Tabela 4.2	Composição da gasolina base G1 por tipo de grupo e n de carbonos (em percentual molar)	61

Tabela 4.3	Composição da gasolina base G2 por tipo de grupo e n de carbonos (em percentual molar)	63
Tabela 4.4	Composição da gasolina base G3 por tipo de grupo e n de carbonos (em percentual molar)	64
Tabela 4.5	Composição da gasolina base G4 por tipo de grupo e n de carbonos (em percentual molar)	65
Tabela 4.6	Percentuais volumétricos e calculados a partir da massa de etanol acrescentada as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama	67
Tabela 4.7	Massa molecular média, fórmula molecular média e densidade estimada e experimental obtidas das formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4	67
Tabela 4.8	Percentuais volumétricos e calculados a partir da massa de isooctano acrescentada as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama	68
Tabela 4.9	Massa molecular média, fórmula molecular média e densidade estimada e experimental obtidas das formulações com 5, 10 e 15 % em volume de isooctano a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4	70
Tabela 4.10	Percentuais volumétricos e calculados a partir da massa de tolueno acrescentada as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama	70
Tabela 4.11	Massa molecular média, fórmula molecular média e densidade estimada e experimental obtidas das formulações com 5, 10 e 15 % em volume de tolueno a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4	72
Tabela 4.12	Pontos característicos da curva de destilação das quatro gasolinas bases G1, G2, G3 e G4	73
Tabela 4.13	Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G1 com 5, 15 e 25 % em volume e 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno	75
Tabela 4.14	Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G2 com 5, 15 e 25 % em volume e 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno	77
Tabela 4.15	Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G3 com 5, 15 e 25 % em volume e 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno	80
Tabela 4.16	Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G4 com 5, 15 e 25 % em volume e 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno	82
Tabela 4.17	Resultados obtidos da pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4	84
Tabela 4.18	Média e desvio padrão dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizadas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina bases G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	92

Tabela 4.19	Média e desvio padrão dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizadas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina bases G2 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	95
Tabela 4.20	Média e desvio padrão dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizadas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina bases G3 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	97
Tabela 4.21	Média e desvio padrão dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizadas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina bases G4 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	99
Tabela 4.22	Trabalho específico (média e desvio padrão) em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro com a gasolina base G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	101
Tabela 4.23	Trabalho específico (média e desvio padrão) em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro com a gasolina base G2 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	103
Tabela 4.24	Trabalho específico (média e desvio padrão) em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro com a gasolina base G3 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	105
Tabela 4.25	Trabalho específico (média e desvio padrão) em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro com a gasolina base G4 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	107

ÍNDICES DA FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Esquema geral de uma refinaria de petróleo	4
Figura 2.2. Esquemática de um cilindro e um pistão	7
Figura 2.3. Princípio de operação de um motor ciclo Otto	9
Figura 2.4. Diagrama p-V para motor quatro tempos	10
Figura 2.5. Esquema dos constituintes de um carburador	12
Figura 2.6. Curva de destilação com alguns compostos característicos da gasolina	22
Figura 2.7. Curva de destilação de uma gasolina e o comportamento do motor com as diversas frações que a compõe	23
Figura 2.8. Características RON de cada grupo de hidrocarbonetos	29
Figura 3.1. Esquemática do protótipo 1	39
Figura 3.2. Gráfico das medidas de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) obtidos com o protótipo-1 utilizando etanol e hexano grau analítico	41
Figura 3.3. Esquemática do protótipo 2	42
Figura 3.4. Gráfico das medidas de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) obtidos com o protótipo-2 utilizando isooctano e tolueno grau analítico	43
Figura 3.5. Esquemática do protótipo 3	44
Figura 3.6. Gráfico das medidas de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) obtidos com o protótipo-3 utilizando etanol e isooctano grau analítico	45
Figura 3.7. Representação esquemática do sistema para avaliação de desempenho dos combustíveis.....	51
Figura 4.1. Curvas de destilação obtidas das quatro gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 .	74
Figura 4.2. Curvas de destilação para a avaliação do efeito da aditivação de: (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G1	76
Figura 4.3. Curvas de destilação para a avaliação do efeito da aditivação de: (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G2	78
Figura 4.4. Curvas de destilação para a avaliação do efeito da aditivação de: (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G3	81
Figura 4.5. Curvas de destilação para a avaliação do efeito da aditivação de: (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G4	83

Figura 4.6	Efeito da aditivção com etanol nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 na: (a) pressõ de vapor e (b) entalpia de vaporizaçõ	86
Figura 4.7	Efeito da aditivção com isooctano nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 na: (a) pressõ de vapor e (b) entalpia de vaporizaçõ	89
Figura 4.8	Efeito da aditivção com tolueno nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 na: (a) pressõ de vapor e (b) entalpia de vaporizaçõ	91
Figura 4.9	Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G1 aditivada com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	94
Figura 4.10	Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G2 aditivada com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	96
Figura 4.11	Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G3 aditivada com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	98
Figura 4.12	Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G4 aditivada com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	100
Figura 4.13	Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro obtido com a gasolina bases G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	102
Figura 4.14	Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro obtido com a gasolina bases G2 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	104
Figura 4.15	Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro obtido com a gasolina bases G3 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	106
Figura 4.16	Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro obtido com a gasolina bases G4 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno	107

LISTA DE ABREVIATURAS

A	massa de ar
w, a, b, c, d, e	coeficientes para balanço químico
A _{Ar}	área do argônio
ACGH	The American Conference of Governamental Industrial Hygienists
AEAC	álcool etílico anidro combustível
AEHC	álcool etílico hidratado combustível
A _{H2}	área do hidrogênio
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
Btu	British Thermal Units
C	carbono
C/F	relação ente graus Celsius e graus Farrenheit
cc	cilindrada
CFR	Cooperative Fuel Research Committe
CIODAS08	computer board
cm	centímetro
cm s ⁻¹	centímetro por segundo
cm ³	centímetro cúbico
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
CONAMA	Comissão Nacional do Meio Ambiente
DHA	Detailed Hydrocarbon Analysis
Diagrgra p-V	diagrama pressão-volume
DIC	detector de ionização de chama
DTC	detector de condutividade térmica
ETBE	ethyl tert-butyl ether
EUA	Estados Unidos da América
F	grau Farrenheit
F	massa de combustível
FCC	craqueamento catalítico em leito fluidizado
fr _{Ar}	fator de resposta do argônio para DCT
fr _{H2}	fator de resposta do hidrogênio para DCT
g	grama
g km ⁻¹	grama por kilometro
g mol ⁻¹	grama por mol
g teste ⁻¹	grama por teste
G1	gasolina base G1
G110ISO	gasolina base 1 com dez por cento em volume de isooctano
G110TOL	gasolina base 1 com dez por cento em volume de tolueno
G115ETOH	gasolina base 1 com quinze por cento em volume de etanol
G115ISO	gasolina base 1 com quinze por cento em volume de isooctano
G115TOL	gasolina base 1 com quinze por cento em volume de tolueno
G125ETOH	gasolina base 1 com vinte e cinco por cento em volume de etanol
G15ETOH	gasolina base 1 com cinco por cento em volume de etanol

G15ISO	gasolina base 1 com cinco por cento em volume de isooctano
G15TOL	gasolina base 1 com cinco por cento em volume de tolueno
G2	gasolina base G2
G210ISO	gasolina base 2 com dez por cento em volume de isooctano
G210TOL	gasolina base 2 com dez por cento em volume de tolueno
G215ETOH	gasolina base 2 com quinze por cento em volume de etanol
G215ISO	gasolina base 2 com quinze por cento em volume de isooctano
G215TOL	gasolina base 2 com quinze por cento em volume de tolueno
G225ETOH	gasolina base 2 com vinte e cinco por cento em volume de etanol
G25ETOH	gasolina base 2 com cinco por cento em volume de etanol
G25ISO	gasolina base 2 com cinco por cento em volume de isooctano
G25TOL	gasolina base 2 com cinco por cento em volume de tolueno
G3	gasolina base G3
G310ISO	gasolina base 3 com dez por cento em volume de isooctano
G310TOL	gasolina base 3 com dez por cento em volume de tolueno
G315ETOH	gasolina base 3 com quinze por cento em volume de etanol
G315ISO	gasolina base 3 com quinze por cento em volume de isooctano
G315TOL	gasolina base 3 com quinze por cento em volume de tolueno
G325ETOH	gasolina base 3 com vinte e cinco por cento em volume de etanol
G35ETOH	gasolina base 3 com cinco por cento em volume de etanol
G35ISO	gasolina base 3 com cinco por cento em volume de isooctano
G35TOL	gasolina base 3 com cinco por cento em volume de tolueno
G4	gasolina base G4
G410ISO	gasolina base 4 com dez por cento em volume de isooctano
G410TOL	gasolina base 4 com dez por cento em volume de tolueno
G415ETOH	gasolina base 4 com quinze por cento em volume de etanol
G415ISSO	gasolina base 4 com quinze por cento em volume de isooctano
G415TOL	gasolina base 4 com quinze por cento em volume de tolueno
G425ETOH	gasolina base 4 com vinte e cinco por cento em volume de etanol
G45ETOH	gasolina base 4 com cinco por cento em volume de etanol
G45ISO	gasolina base 4 com cinco por cento em volume de isooctano
G45TOL	gasolina base 4 com cinco por cento em volume de tolueno
GB	gasolina base Podium
GB15IS	gasolina base Podium quinze por cento em volume de isooctano
GB25IS	gasolina base Podium vinte e cinco por cento em volume de isooctano
GB5IS	gasolina base Podium cinco por cento em volume de isooctano
GC/MS	cromatografo gasoso acoplado com espectrofotometro de massas
GCC	gasolina comum tipo C
GCE	gasolina comercializada na Europa
GLP	gás liquêfeito de petróleo
GR	gasolina reformulada
H/C	relação entre hidrogênio e carbono
H ₂ , H	hidrogênio
H ₂ O	água
HC	hidrocarbonetos não queimados
Hp	horse - power

IAD	índice antidetonante
IARC	International Agency of Research on Cancer
K	temperatura absoluta kelvin
K ⁻¹	inverso da temperatura absoluta
g cm ⁻³	grama por centímetro cúbico
kJ mL ⁻¹	kilo Joule por mililitro
kJ mol	kilo Joule por mol
kPa	kilo Pascal
ln (p)	logaritmo de pressão
máx.	máximo
mg m ⁻³	miligrama por metro cúbico
mL	mili litros
mL min ⁻¹	mili litros por minuto
mm	milímetro
MON	número de octano motor
MTBE	methyl tert-butyl ether
n	número de mols
N, N ₂	Nitrogênio
NBR	Normas Brasileiras
nm	nanômetro
NOx	óxidos de nitrogênio
O, O ₂	Oxigênio
°C	grau Celsius
°C min ⁻¹	grau Celsius por minuto
p	pressão
PAHs	hidrocarbonetos poliaromáticos
PF	ponto final de destilação
PI	ponto inicial de destilação
PMI	ponto morto inferior
PMS	ponto morto superior
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotivos
R	constante universal dos gases
RON	número de octano pesquisa
s	condição estequiométrica
s	segundo
S	enxofre
SIM	selected ion monitoring
T	temperatura
T 50 %	temperatura dos cinquenta por cento evaporados
T 90 %	temperatura dos noventa por cento evaporados
T10 %	temperatura dos dez por cento evaporados
TAEE	tert-amyl etyl ether
TAME	tert-amyl methyl ether
Tipo K	tipo de sensor de temperatura _Termopar chromel/alumel
u	excesso de combustível em relação a quantidade estequiométrica
u.a	unidades de área
V	volt

V, vol.	volume
v/v	volume por volume
VOCs	compostos orgânicos voláteis
W	watt ($J s^{-1}$)
x	fração molar
y	relação entre o número de átomos de carbono e hidrogênio do combustível
y/x	relação entre hidrogênio e carbono
ΔH_{vap}	entalpia de vaporização
λ	lambda (relação ar estequiométrica/combustível)
μL	micro litro
μm	micrometro
Φ	inverso de lambda
Σn_i	somatório de número de mols

RESUMO

A qualidade da gasolina utilizada para abastecimento dos motores de combustão interna é diretamente influenciada pelas propriedades da mesma. Desta forma, é necessário que exista um perfeito equilíbrio entre suas propriedades visando propiciar um melhor desempenho do motor não só em relação ao consumo do combustível, mas também com o objetivo da diminuição da emissão de poluentes. Desta maneira, torna-se imprescindível o conhecimento de técnicas e metodologias analíticas apropriadas para avaliação dos combustíveis.

No presente estudo, são otimizadas metodologias analíticas para a avaliação das gasolinas automotivas através da caracterização de hidrocarbonetos constituintes da gasolina a partir de frações de hidrocarbonetos utilizando-se cromatografia gasosa. A partir das frações de hidrocarbonetos são preparadas formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol 99,2 % molar; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano 99,0 % molar e tolueno 98,5 % molar respectivamente. As formulações são caracterizadas pela determinação da sua massa molecular média e densidade.

Para avaliação quanto a sua volatilidade, além da determinação de curvas de destilação, são desenvolvidos protótipos para otimização de metodologia visando a determinação da pressão de vapor a 37,8°C e entalpia de vaporização.

Foram desenvolvidas metodologias para avaliação de características relacionadas quanto aos aspectos de desempenho do combustível através da avaliação do trabalho específico com utilização de motor ciclo Otto juntamente com a análise dos gases da exaustão (CO e oxigênio) gerados no processo de combustão por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica.

ABSTRACT

The quality of the gasoline used in the fuel tanks of vehicles with internal combustion engines is directly affected by its properties. Thus, its properties must be in perfect balance to ensure the engine's optimal performance, not only from the standpoint of fuel consumption but also in order to minimize the emission of pollutants. To achieve this optimal performance requires knowledge of appropriate analytical techniques and methodologies to evaluate fuels.

The study reported on here optimized analytical methodologies for evaluating automotive gasoline through the characterization of the gasoline's constituent hydrocarbons based on hydrocarbon fractions, aided by gaseous chromatography. Based on the hydrocarbon fractions, formulations were prepared containing 5, 15 and 25% vol. of 99.2% molar ethanol; and 5, 10 and 15% vol. of 99.0% molar isooctane and of 98.5% molar toluene, respectively. The formulations were characterized by determining their average molecular mass and density.

To evaluate the volatility of the formulations, in addition to determining the distillation curves, prototypes were developed to optimize the methodology, aiming to determine the vapor pressure at 37.8°C and the vaporization enthalpy.

Methodologies were developed to evaluate characteristics relating to the fuel's performance by evaluating the specific work using an Otto cycle engine allied with an analysis of the exhaust gases (CO and oxygen) generated in the combustion process, using a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento das restrições na emissão de contaminantes, novos parâmetros para a avaliação dos combustíveis são utilizados na estimativa do desempenho e potencial contaminante.

Assim como todos os detalhes tecnológicos que contribuem para o perfeito funcionamento dos motores, a qualidade do combustível e o equilíbrio de suas propriedades são de vital importância para o bom desempenho dos motores. O desempenho do motor de uma forma mais ampla não está limitado somente ao torque e potência desenvolvidos, mas a aspectos como consumo de combustível, níveis de emissões de poluentes e manutenção são considerados na avaliação do combustível mais adequado para o motor.

Ao longo dos anos, os motores vêm sofrendo avanços tecnológicos e cada vez mais, são exigidos combustíveis de melhor qualidade. A crescente preocupação com o meio ambiente e a necessidade da redução das emissões, acrescentou um desafio ainda maior ao processo de produção dos combustíveis.

Acompanhando a tendência mundial, de maior preocupação com o meio ambiente e a conservação de energia, as especificações dos combustíveis estão evoluindo com o objetivo de possibilitar melhores rendimentos termodinâmicos e minimizar as emissões de poluentes.

Os limites de emissão e metodologias adotadas, no Brasil, para motores ciclo Otto tiveram como base a legislação americana. Inicialmente, o principal objetivo da especificação da gasolina era o de propiciar o bom desempenho e durabilidade do motor. Ultimamente, já foram introduzidos limites para as emissões de vários compostos específicos, visando reduzir as emissões veiculares.

A evolução nas especificações da gasolina restringe cada vez mais a utilização de:

- metais, como o chumbo;
- compostos químicos, como o benzeno;
- família de compostos como as olefinas e os aromáticos;
- faixas de destilação mais restritas, limitando os compostos mais pesados (ponto final de ebulição) e os muito leves (pressão de vapor, ponto inicial de ebulição e emissões evaporativas);
- compostos com baixa octanagem;

- frações com baixa estabilidade à estocagem e transferência (compostos instáveis e reativos que degradam o produto);
- frações com elevado teor de enxofre.

Diante disso, o conhecimento das técnicas e metodologias apropriadas para a avaliação das propriedades da gasolina é de vital importância para acompanhar processos de obtenção até a sua utilização.

Utilizando-se metodologia analítica instrumental adequada avaliou-se a composição da gasolina antes e após a combustão em motor mono-cilindro quatro tempos com ignição por centelha.

O conhecimento da relação ar/combustível pode ser utilizado no mapeamento das formulações de gasolina com a finalidade de verificar qualidade a da mesma em relação às emissões poluentes para o meio ambiente e ao desempenho do motor.

O uso de aditivos como etanol, isooctano e tolueno afetam as propriedades físicas da gasolina e seus efeitos nos veículos e meio ambiente devem ser considerados. Neste estudo, o termo aditivo é utilizado para mostrar o acréscimo de compostos como etanol, isooctano e tolueno às gasolinas bases independentemente de já estarem ou não presentes nas gasolinas bases.

Neste trabalho são desenvolvidas e otimizadas metodologias para avaliação de gasolinas automotivas com relação a suas propriedades físico-químicas. Em uma primeira etapa desenvolveu-se de um protótipo para a determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de compostos puros como etanol, isooctano e tolueno de grau analítico. Otimizou-se a metodologia para determinação da composição, massa molecular média e fórmula molecular média por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. A gasolina utilizada como referência para avaliação da metodologia foi uma gasolina Podium, proveniente da Refinaria Alberto Pasqualini S. A. (REFAP S.A.). Desenvolveu-se metodologias para avaliação do combustível quanto ao desempenho e a determinação por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para determinação do monóxido de carbono. Em uma segunda etapa, preparou-se formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol anidro, 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno a partir de quatro gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, também com procedência da REFAP S.A. Foram realizados os ensaios de densidade e curvas de destilação além dos procedimentos otimizados mencionados acima.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As propriedades das gasolinas comerciais são influenciadas pela origem do petróleo, pelo processo de refino e presença de aditivos.

2.1. ORIGEM DO PETRÓLEO

O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos saturados e aromáticos com menor proporções de tiofenoaromáticos, sulfetos, nitrogênio e compostos polares. Os compostos polares podem conter um ou mais heteroátomos (N, O e S) podendo se complexar com íons inorgânicos e metais podem ser separados em subfrações (alfaltenos e resinas) baseado em sua solubilidade relativa em alcanos leves.¹

Conhecer a qualidade do petróleo a destilar, portanto, é fundamental para as operações de refinação, pois a sua composição e o seu aspecto variam em larga faixa, segundo a formação geológica do terreno de onde foi extraído e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem. Assim existem petróleos leves, que dão elevado rendimento em nafta e óleo diesel; petróleos pesados, que têm rendimento em óleo combustível; petróleo com alto ou baixo teor de enxofre e outros contaminantes, sendo que o conhecimento prévio destas características facilita a operação de refino.²

2.2. PROCESO DE REFINO

Vários processos podem ser usados para obter a gasolina a partir do petróleo.

Os processos de refino sofreram uma contínua evolução simultaneamente com o progresso dos motores, à medida que o projeto dos mesmos sofria modificações os refinadores aperfeiçoavam os processos de produção da gasolina a fim de satisfazer os requisitos de qualidade das mesmas. Essas metas levaram ao estado atual da indústria de refino do petróleo, constituindo uma das mais eficientes e complexas tecnologias.³

No espaço de aproximadamente 35 anos a indústria do petróleo⁴⁻⁷ tem sofrido consideráveis alterações. Plantas crescem em tamanho, complexidade e conectam-se a outras plantas contendo grande número de itens em equipamentos e tecnologia⁸⁻¹⁰

Os principais processos usados para a produção são divididos em dois grandes grupos: os processos de separação e os processos de conversão.

Processos de separação: destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltização a propano, desaromatização a furfural, desparafinação a solvente, desoleificação a solvente, extração de aromáticos, adsorção de n-parafinas.

Processos de conversão: viscoredução, craqueamento térmico, craqueamento retardado, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento moderado, hidrocraqueamento severo, reforma catalítica, isomerização catalítica, alcoilação catalítica entre outros.

A indústria de refino de petróleo converte óleo cru em produtos refinados. De acordo com a demanda do mercado podem ser combinados para gerar outros produtos. Gasolina reformada, craqueada e alquilada são gasolinas comuns resultantes da misturas desses componentes, os quais são produzidos, respectivamente por processos de reformação catalítica, alquilação catalítica e craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).¹⁰⁻¹¹

Alguns desses processos de refino podem ser observados na Figura 2.1.¹²

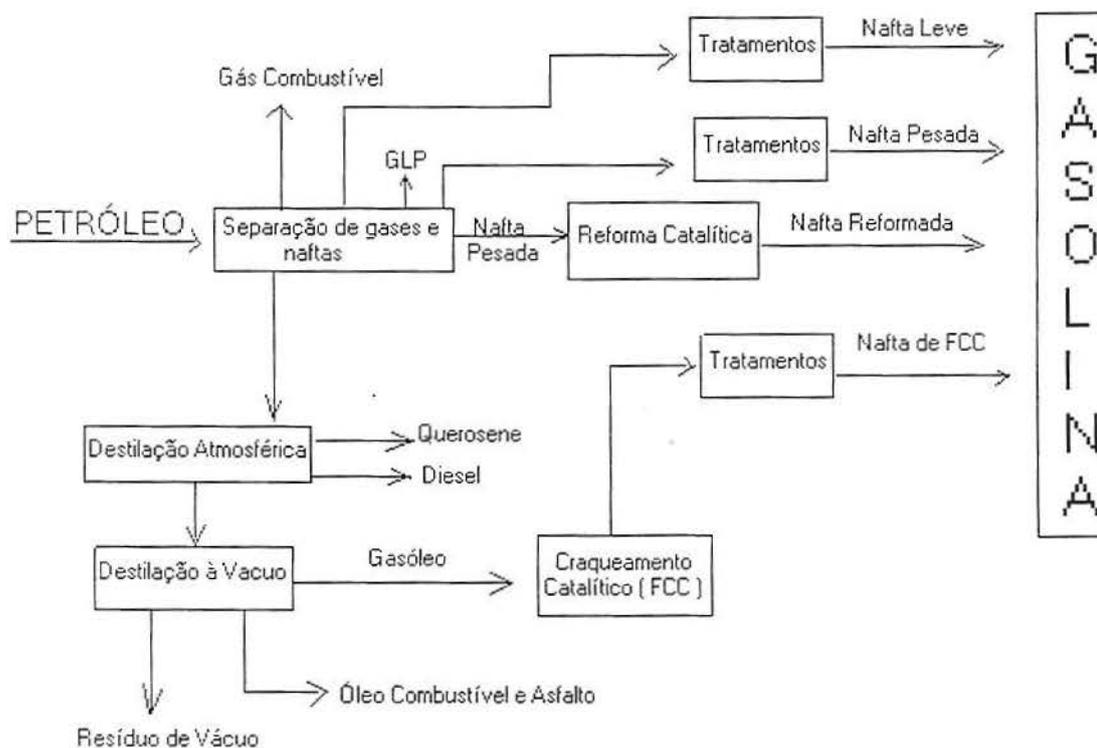


Figura 2.1 - Esquema geral de uma refinaria de petróleo. [Fonte: Carriconde, 2000]

2.3. COMPOSTOS OXIGENADOS

Os compostos oxigenados são acrescentados à gasolina com o intuito de melhorar as características de desempenho e reduzir as emissões dos veículos automotivos.¹³⁻¹⁶

Um dos mais importantes aditivos para aperfeiçoar a performance do combustível são os oxigenados. A introdução de compostos oxigenados à gasolina difundiu-se após a eliminação dos compostos de tetra etil chumbo.¹⁷

Vários oxigenados têm sido utilizados como aditivos tais como metanol, etanol, methyl tert-butyl ether (MTBE), ethyl tert-butyl ether (ETBE).¹⁸ O MTBE é muito utilizado nos EUA e Europa, entretanto seu uso tem sofrido restrições devido a sua alta solubilidade em água, além de seu efeito tóxico e seus produtos de degradação, os quais tornou-se objeto de preocupação ambiental.¹⁹⁻²⁰ Na Europa, o aditivo oxigenado mais utilizado é o ETBE.⁴

O tert-amyl methyl ether (TAME) e o ter-amyl ethyl ether (TAEE) apresentam crescente interesse como aditivos oxigenados.²¹⁻²²

2.3.1. ETANOL

O etanol pode ser obtido por fermentação e destilação da biomassa, sendo considerado como fonte de energia renovável.²³

Já em 1892, na França, foram realizados experimentos com as novas e emergentes máquinas de combustão interna utilizando o etanol proveniente do açúcar de beterraba.⁴

Durante a Segunda Guerra Mundial o etanol foi considerado uma estratégia para abastecimento dos veículos. Por volta de 1955, muitas pesquisas e experimentos foram realizados utilizando benzol, mistura rica em benzeno e outros aromáticos.

Combustíveis com etanol foram utilizados na França durante a década de 1950, com uma mistura caracterizada por “Tri-Super-Azur” distribuída pela companhia Antal constituída por 75 % de gasolina, 15 % de etanol e 10 % de benzol.

De 1960 a 1975, o uso do etanol cessou quase completamente em todos os países.

No Brasil, o uso do álcool etílico anidro combustível é prática bastante antiga, já na década de 20, este produto era empregado puro ou misturado à gasolina, com a finalidade não só de minimizar as crises de superprodução da indústria açucareira.

Em 1975, o governo brasileiro lançou o programa Proálcool,²⁵⁻²⁶ o qual inclui a produção de etanol proveniente da cana de açúcar em larga escala incluindo dois diferentes modos de uso:

1. adição de cerca de 20 % de álcool etílico anidro combustível (AEAC) na gasolina convencional existente;
2. abastecimento de novos veículos, os quais foram especialmente desenhados, com álcool etílico hidratado combustível (AEHC) contendo cerca de 4 % em volume de água.

Desde então o consumo de etanol no Brasil aumentou rapidamente.

A descoberta de reservas significativas de petróleo, no Brasil, e a queda do preço no mercado mundial do petróleo contribuíram para dificultar o programa Proálcool, chegando o Brasil a ter que importar etanol devido ao déficit temporário do mesmo, na década de 90. Este déficit foi causado porque os produtores de açúcar preferiram exportar seu produto devido ao preço favorável do mercado externo.

Nos EUA, a Gasohol, uma mistura contendo 10 % de etanol, tem sido usada desde 1973.

Atualmente, a adição de etanol na gasolina brasileira, varia na proporção de 15 a 25 % em volume, dependendo da disponibilidade no mercado interno e é regulado pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento.²⁷

A tendência atual para o uso do etanol é na forma de ETBE.⁴

2.4. MOTOR POR COMBUSTÃO INTERNA

Newcomb et al,²⁸ diz que a máquina de combustão interna foi criada por volta de 1860, quase que simultaneamente na França e Alemanha.

Entende-se por motores de combustão interna²⁹⁻³³ os que operam pela transformação da energia calorífica resultante da queima de uma mistura ar/combustível em energia mecânica e baseia-se no princípio no qual os gases se expandem quando aquecidos. A pressão gerada, se controlada, pode ser utilizada para movimentar órgãos da máquina, tendo-se desta maneira, a transformação da energia calorífica do combustível em energia mecânica.

2.4.1. CICLOS TÉRMICOS

Termodinamicamente, as transformações que um fluido experimenta para recuperar o seu estado inicial, após várias transformações, constituem um ciclo. Graficamente

representados em diagramas, que têm como variáveis a pressão e o volume, alguns desses ciclos, estabelecidos em função do comportamento de um gás ideal, constituem a base teórica a partir da qual se planejaram os principais tipos de motores.²⁹

2.4.1.1. CICLO OTTO

Todos os motores térmicos seguem um princípio de funcionamento que procura aproximar-se do ciclo ideal, desde o motor a diesel até o motor a gasolina.

Para um motor automotivo à gasolina, o ciclo é denominado ciclo Otto quatro tempos e se caracteriza por aspirar uma mistura ar/combustível com frações de hidrocarbonetos com ponto de ebulição que variam geralmente de 34 a 220°C. O motor ciclo Otto é um motor alternativo. Isto quer dizer que se trata de um sistema êmbulo-cilindro com válvulas de admissão e válvulas de escape.

Uma mistura ar/combustível sofre ignição dentro do cilindro através de centelha. O cilindro contém um êmbolo que é conectado ao eixo manivela. O movimento do êmbolo está confinado entre duas posições chamadas de Ponto Médio Superior (PMS) e Ponto Médio Inferior (PMI), que correspondem respectivamente ao volume mínimo e máximo da câmara de combustão, conforme pode ser visto na Figura 2.2.

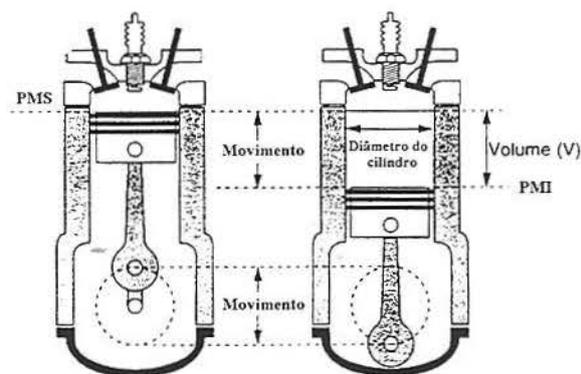


Figura 2.2 - Esquemática de um cilindro e um êmbolo. [Fonte: Guibet, 1999]

A energia liberada pelo processo de combustão causa um movimento retilíneo do êmbolo, o qual é transformado no interior por um movimento rotacional do eixo e sistema de manivela.

Com o êmbolo isolado adiabaticamente, uma fonte quente e uma fria, é possível realizar-se o ciclo Otto. Este é um ciclo teórico com combustão teórica isovolumétrica. As diferentes evoluções que compõem o ciclo são:

- Admissão: o êmbolo se desloca do PMS (ponto morto superior) até o PMI (ponto morto inferior). A válvula de admissão se encontra aberta. O cilindro se enche da mistura ar/combustível. Ao final da admissão fecha-se a válvula de admissão.
- Compressão: com as válvulas de admissão e escape fechadas, o êmbolo desloca-se do PMI para o PMS comprimindo a mistura ar/combustível. Ocorre compressão adiabática.
- Explosão: a mistura ar/combustível vaporizada na câmara inflama-se alguns milímetros antes do êmbolo ter atingido o PMS. Ocorre uma considerável elevação da temperatura, o que ocasiona um grande aumento de pressão. Ocorre o recebimento de calor isovolumetricamente. A energia química da mistura ar/combustível é convertida em energia mecânica.
- Expansão adiabática: com as válvulas fechadas o êmbolo se desloca do PMS até o PMI.
- Expansão isovolumétrica: a válvula de escape se abre e expulsa os gases produzidos na câmara de combustão. Ocorre a entrega de calor isovolumetricamente. A válvula de escape se fecha iniciando-se um novo ciclo.

As considerações acima servem para entender como ocorre o processo de combustão no motor ciclo Otto quatro tempos. A Figura 2.3 mostra as diferentes evoluções que compõem o ciclo. Diante disso, pode-se entender que o processo será tanto mais eficiente quanto melhor for aproveitada a energia gerada em forma de trabalho durante a expansão adiabática. E isto vai depender das características físico-químicas do combustível utilizado. O poder calorífico é responsável pela energia liberada na combustão e está associado à forma como as moléculas estão ligadas entre si.^{4,29-31,33-34}

As trocas na pressão, volume e temperatura que ocorrem em um motor de combustão e o ciclo quatro tempos apresentam algumas diferenças pelas seguintes razões:

- a combustão não é instantânea e não ocorre a volume constante. Para obtenção de uma melhor performance, a carga deve sofrer ignição após o final do movimento de compressão;
- o calor transferido provenientes dos gases do motor causam trocas na temperatura e conseqüentemente na pressão em todo o ciclo;

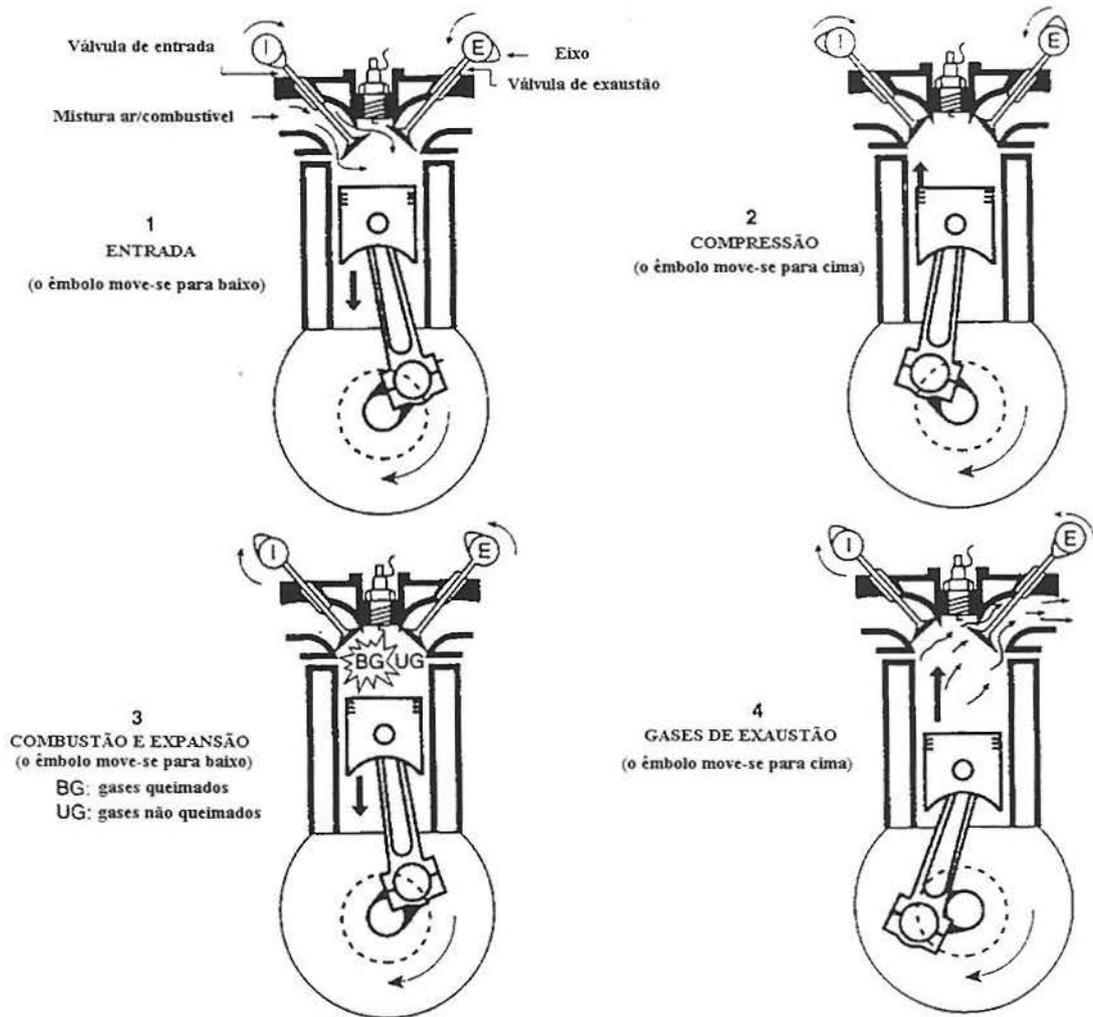


Figura 2.3 – Princípio de operação de um motor ciclo Otto [Fonte: Guibet, 1999].

- o retardamento resultante da inércia causada pelos gases aumenta a duração da abertura da válvula (abertura da válvula é adiantada e o seu fechamento é retardado);
- no interior do êmbolo, ocorre vácuo durante o movimento de entrada e pressuriza-se durante o movimento de exaustão. Estas perdas de bombeamento podem ser graficadas como curvas de pressão-volume (p-V), que correspondem às perdas provenientes dos movimentos de introdução e exaustão.

Estes itens são apresentados na Figura 2.4, a qual demonstra um diagrama p-V teórico e um diagrama p-V real proveniente do ciclo do motor quatro tempos.

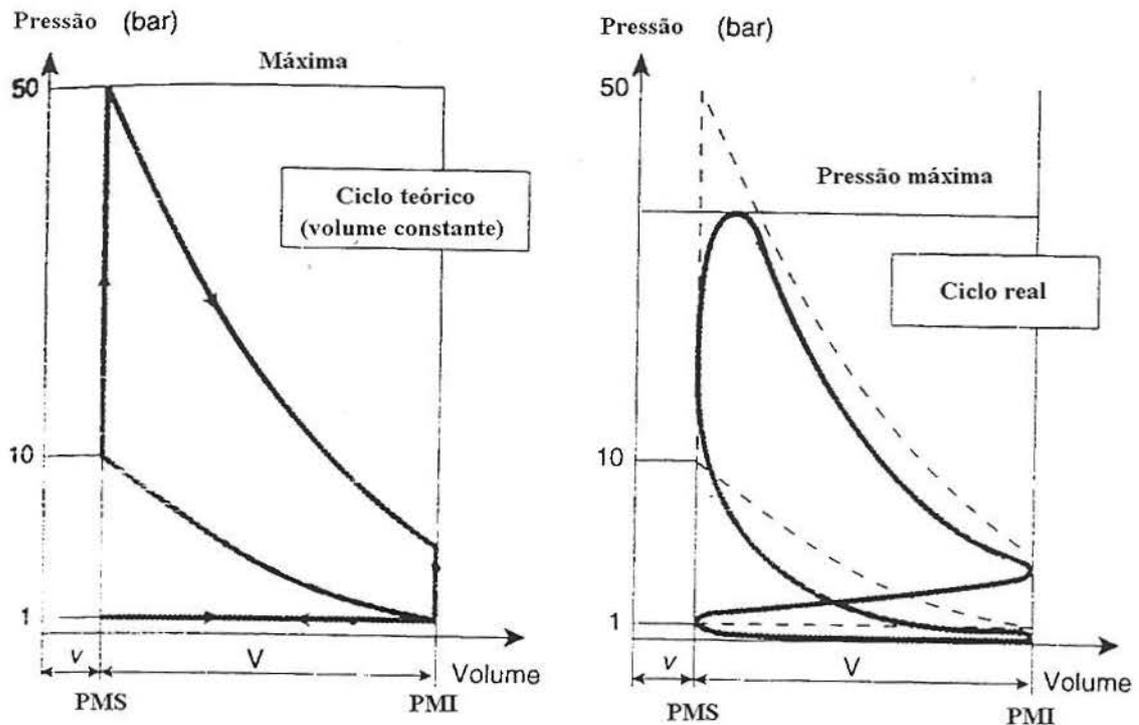


Figura 2.4 - Diagrama p-V (teórico e real) do ciclo quatro tempos. [Fonte: Guibet, 1999].

2.4.2. SISTEMAS DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL

O disparo e o progresso da combustão implicam na existência de um bem definido sistema de mistura ar/combustível. Um sistema de injeção de combustível deve realizar as seguintes funções essenciais:⁴

- controle preciso do fluxo de combustível e ar;
- atomização do combustível para assegurar uma mistura ar/combustível que vaporize durante a entrada e compressão;
- igual distribuição da mistura para todos os cilindros.

Existem dois tipos principais de sistemas de injeção, a saber: carburador e injeção.

2.4.2.1. CARBURADOR

O carburador é destinado a fornecer ao motor uma mistura de ar e de gasolina finamente pulverizada.

O carburador pode ser:

- vertical: a aspiração é feita de baixo para cima;
- horizontal: a aspiração é feita horizontalmente;
- invertido: a aspiração é feita de cima para baixo.

2.4.2.1.1. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

O ar aspirado pelo motor entra no difusor.

A entrada do difusor tem uma seção menor, o que cria uma depressão no corpo do difusor.

A canalização de gasolina que vem do depósito de nível constante desemboca na zona de depressão do difusor. A gasolina é, portanto, aspirada proporcionalmente à depressão. Ela passa por um pulverizador cujo diâmetro calibrado com precisão regula o fornecimento.

Uma válvula tipo borboleta colocada à frente do difusor permite limitar a quantidade de mistura admitida no motor e, conseqüentemente, a potência desenvolvida. Quando a borboleta está fechada, um esguicho especial (marcha lenta), de pequena dimensão, fornece exatamente o combustível necessário para manter o motor num regime de marcha lenta.

A combinação difusor-pulverizador possui algumas particularidades que devem ser conhecidas, porque um pulverizador submetido diretamente à depressão não fornece uma quantidade de gasolina exatamente proporcional à quantidade de ar que passa pelo difusor. A mistura fornecida não é, portanto suficientemente regular.

A fraca aspiração (borboleta pouco aberta), a velocidade do ar no difusor é relativamente reduzida; a depressão é fraca e o fornecimento da gasolina é insuficiente. A mistura fornecida é muito pobre em combustível.

A aspiração média, a depressão no difusor é suficiente; o fornecimento de gasolina é bastante grande. A mistura fornecida torna-se normal.

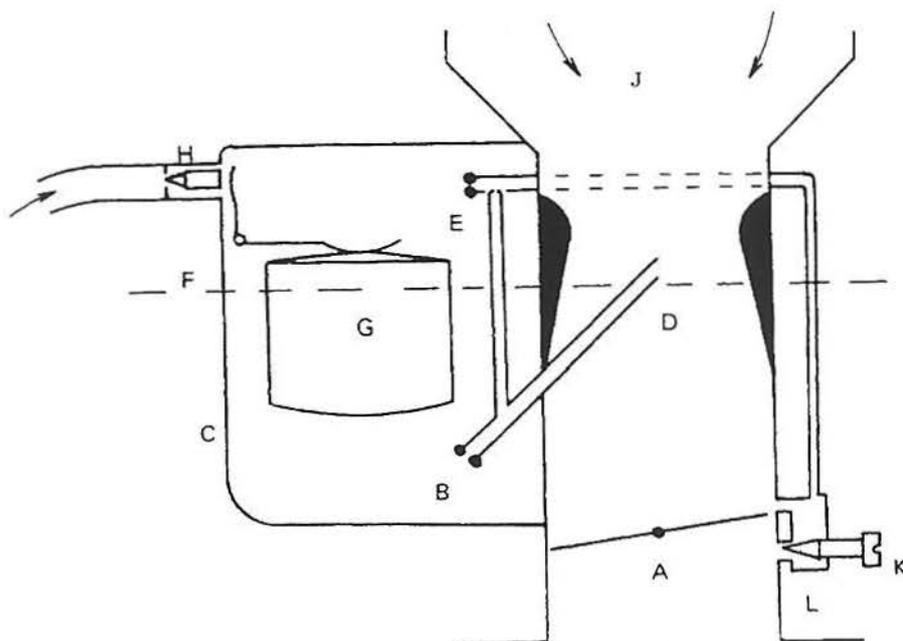
A forte aspiração (borboleta completamente aberta), a velocidade do ar é máxima no difusor. Nele, a depressão é tão forte que se produz uma entrada exagerada de gasolina. A mistura fornecida torna-se muito rica em combustível.

Adotando um pulverizador maior, obter-se-á uma mistura normal no primeiro caso, rica no segundo e muito rica no terceiro.

Adotando um pulverizador menor, obter-se-á uma mistura muito pobre no primeiro caso, pobre no segundo e normal no terceiro.

Esta particularidade do conjunto difusor-pulverizador provém do fato de que as leis físicas de escoamento do ar (gás) são diferentes do escoamento da gasolina (líquido). Ora, todos os carburadores devem fornecer automaticamente uma mistura normal, tanto nas pequenas aspirações como nas grandes. Todos eles tendem corrigir os defeitos acima indicados.^{4,35-37}

A Figura 2.5 apresenta um carburador com seus principais constituintes.



- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| A: borboleta de aceleração | G: flutuador |
| B: pulverizador de marcha | H: agulha de entrada de gasolina |
| C: depósito de nível constante | J: parafuso de agulha de marcha lenta |
| D: difusor | L: flange de fixação |
| E: vaporizador de marcha lenta | |
| F: nível de combustível | |

Figura 2.5 – Esquema dos constituintes de um carburador. [Fonte: Chollet, 1996].

2.4.3. FATORES QUE INFLUENCIAM O TRABALHO REALIZADO PELO MOTOR

Conforme Giacosa²⁹ o trabalho que é capaz de realizar um motor está definido por suas curvas características, isto é, pelos diagramas que mostram a variação da potência do motor e do consumo do combustível em função do número de revoluções.

Através da pressão do cilindro e seu volume correspondente durante todos os ciclos do motor obtém-se o diagrama pressão-volume (p-V) real, conforme mostra a Figura 2.4. Calculando-se a área desta curva por integração, obtém-se o trabalho indicado por ciclo para um único cilindro.

2.4.3.1. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS

O desempenho do motor é altamente influenciado pelas condições atmosféricas ou seja, pressão atmosférica, temperatura ambiente e grau de umidade do ar atmosférico.²⁹⁻³⁰

2.4.4. RENDIMENTO VOLUMÉTRICO

O trabalho do motor depende principalmente da quantidade de ar utilizado. Quanto maior é o volume de ar introduzido, tanto maior será a quantidade de combustível que poderá queimar-se, e em consequência, tanto maior são a energia e a potência.²⁹

As variáveis que influenciam o rendimento volumétrico são:

- a densidade da carga e a diluição originada pelos gases residuais: quanto a carga chega ao cilindro, são de certa importância. As paredes dos condutos de aspiração e do cilindro cedem calor a carga e elevam sua temperatura, portanto, a densidade da carga diminui e se tem uma perda no rendimento volumétrico. Os gases residuais presentes no cilindro depois do escape contribuem para diminuir a densidade da mistura;
- o desenho dos condutos de aspiração e do escape têm muita importância. Os condutos de escape devem opor mínima resistência a saída dos gases e os de aspiração devem permitir a entrada de maior quantidade possível de ar;
- os tempos de abertura e fechamento das válvulas são outras variáveis que influenciam no rendimento volumétrico.

2.5. QUALIDADE DA GASOLINA

A qualidade da gasolina utilizada para abastecimento dos motores de combustão interna é diretamente influenciada pela composição da mesma a qual vai afetar as demais propriedades como volatilidade, número de octanos, densidade, conteúdo de enxofre, teor de goma, corrosividade. Com isto a gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos de qualidade, visando garantir que o produto apresente condições de atender todas as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis satisfatórios como manda a legislação.

As especificações das propriedades das gasolinas comercializadas no Brasil são definidas pela Agência Nacional do Petróleo através de portarias.³⁸

2.5.1. COMPOSIÇÃO

Os hidrocarbonetos que compõe a gasolina são formados por moléculas de cadeia carbônica que normalmente variam de 4 a 13 átomos de carbono.^{4,39}

A grande variedade de estruturas moleculares de hidrocarbonetos é devida ao fato que os átomos de carbono tem a propriedade de se unir por simples, dupla ou tripla ligação. As três principais famílias de compostos de hidrocarbonetos são apresentados na Tabela 2.1 e são descritas a seguir.⁴

2.5.1.1. PARAFINAS

As parafinas podem ter cadeia linear e são conhecidas como normal parafinas (n-parafinas) e as de cadeia ramificada são chamadas de isoparafinas.

À temperatura e pressão ambiente as parafinas são gases até C₄, entre C₄ e C₁₆ são líquidas e sólidas acima de C₁₆. Entretanto, para os componentes de cadeia longa, o ponto de ebulição e a densidade dos líquidos aumenta quando aumenta-se o número de átomos de carbono.

O ponto de fusão e ebulição são reduzidos pela introdução de ramificações na cadeia principal, como por exemplo, n-pentano tem seu ponto de ebulição em 36°C, isopentano a 28°C e neopentano a 9,5°C.

Tabela 2.1 - Classificação geral dos hidrocarbonetos. [Fonte: Guibet, 1999]

Tipo de família	Nome comum	Nome oficial	Estrutura	Fórmula geral
Saturados	Parafinas	Alcanos	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	C_nH_{2n+2}
	Naftênicos	Cicloalcanos	Anéis 3, 4, 5 ou 6 átomos de carbono	$C_nH_{2n}^*$
Insaturados	Olefinas**	Alquenos	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$C_nH_{2n}^{***}$
	Acetileno	Alquinos	$-C\equiv C-$	C_nH_{2n-2}
Aromáticos	Aromáticos	-		$C_nH_{2n-6}^{****}$

* Fórmula válida somente para compostos com um anel

** Cicloolefinas, diolefinas e poliolefinas são classificadas nesta categoria

*** Fórmula válida somente para monoolefinas não cíclicas

**** Fórmula válida somente para compostos com um único anel e uma ligação lateral saturada

As parafinas tem uma densidade em torno de $0,700 \text{ g cm}^{-3}$. São insolúveis em água, mas solúveis em um grande número de produtos orgânicos.

Em geral, as parafinas não são muito reativas razão por não participarem de transformações químicas. Isto resulta do fato que as ligações C-C e C-H destes compostos são muito estáveis e difíceis de serem ativadas. Como resultado, as ligações das parafinas só podem sofrer decomposição a altas temperaturas. Devido a estas moléculas serem saturadas, novos elementos não podem ser adicionados, por exemplo não é possível a alquilação.

2.5.1.2. NAFTENOS OU CICLOPARAFINAS

Naftenos são estruturas anelares onde cada átomo de carbono está ligado a dois átomos de hidrogênio e dois átomos de carbono.

Para um mesmo número de átomos de carbono, a densidade tende a crescer comparando-se um composto naftênico com uma parafina, bem como o ponto de fusão e ebulição.

Os naftênicos possuem características que são similares as parafinas, as quais incluem a opção adicional de abertura da estrutura anelar e uma certa tendência a transformação em aromáticos.

2.5.1.3. OLEFINAS OU ALQUENOS

O grupo das olefinas consistem de dois tipos de compostos: os com uma ligação dupla (monoolefinas) e os com múltiplas ligações (poliolefinas).

As monoolefinas tem dois átomos de hidrogênio a menos que os correspondentes compostos saturados.

Para uma dada forma de estrutura carbônica as olefinas têm propriedades físicas que são muito parecidas com as apresentadas pelas parafinas. Entretanto, a insaturação tende a reduzir o ponto de ebulição e aumentar a densidade. Sua solubilidade em água e álcoois é muito baixa, mas é marcadamente superior a apresentada pelos alcanos.

A dupla ligação C=C tem uma absorção característica no espectro ultra violeta (cerca de 18,5 nm) e infravermelho (1620 a 1680 cm^{-1}).

A ligação dupla das olefinas é facilmente transformada em uma ligação simples por hidrogenação. Sob estas condições, a valência livre do átomo de carbono pode formar uma ligação com radicais, isto prevê múltiplas oportunidades para reação de adição. A dupla ligação é também um ponto vulnerável na cadeia carbônica devido a sua reatividade naquele ponto durante certas reações, especialmente oxidações responsáveis pela formação de gomas que podem causar problemas de depósitos nas gasolinas automotivas.

A tendência de formação de goma durante a estocagem depende da quantidade e o tipo de hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina. Existem muitos métodos de controle da qualidade que podem ser utilizados para determinar o teor de goma nos combustíveis. O mais utilizado é a ASTM D 381⁴⁰ ou NBR 14525.⁴¹

O Programa American Auto/Oil apresentou, recentemente, alguns parâmetros estudados em relação as características de várias gasolinas em relação as emissões ambientais. Uma das conclusões chegadas é de que a redução em cerca de 5 a 30 % do conteúdo de olefinas reduz o nível potencial de formação do ozônio na baixa atmosfera.⁴

2.5.1.4. AROMÁTICOS

Importante grupo de componentes aromáticos da gasolina são constituídos pelo benzeno, tolueno e xilenos.

Do ponto de vista toxicológico o benzeno é o componente mais prejudicial, porque é considerado como um agente carcinogênico para o homem por várias organizações tais como a International Agency of Research on Cancer (IARC), The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).³⁹

Os hidrocarbonetos aromáticos são identificados pela sua alta densidade, maior que $0,870 \text{ g cm}^{-3}$. O benzeno possui densidade mais alta que o tolueno, xileno ou cumeno. O ponto de ebulição do benzeno é de aproximadamente 80°C . A temperatura dos demais aromáticos excede a 100°C . Compostos com vários anéis benzênicos apresentam uma densidade que tende a se aproximar de $1,000 \text{ g cm}^{-3}$ e são freqüentemente sólidos a temperatura ambiente. Hidrocarbonetos poliaromáticos⁴² (PAHs) estão presentes na fumaça e particulados emitidos pelo gases de exaustão resultante do processo de combustão em motores por ignição com centelha.

A solubilidade dos aromáticos em água é baixa, mas é maior que os outros hidrocarbonetos. Os aromáticos possuem alta solubilidade em álcool.

Certas particularidades físicas dos aromáticos são também usadas em técnicas analíticas. Por exemplo, estes compostos possuem particular índice de refração e exibem uma alta absorção no ultravioleta.

A estrutura especial do anel benzênico confere aos aromáticos estruturas químicas muito estáveis comparadas com o sistema com ligações normais, a deslocalização dos elétrons do anel benzênico resulta em um acréscimo de $8,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ na energia de formação, chamada de “energia de ressonância”.⁴

Compostos aromáticos não comportam-se como os hidrocarbonetos insaturados. São possíveis reações de adição devido a sua estrutura. A estrutura anelar não é facilmente ativada sendo resistente as reações de oxidação.

Aromáticos freqüentemente comportam-se como compostos insaturados e podem sofrer reações de substituição.

2.5.2. CROMATOGRAFIA GASOSA

2.5.2.1. EVOLUÇÃO DA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA APLICADA A FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS

Diante da complexidade da composição da gasolina o desenvolvimento da análise cromatográfica gasosa, nos últimos cinquenta anos, tornou-se importante ferramenta na análise da mesma.

J. Blomberg et al⁴³ faz referência a introdução da técnica cromatográfica, por Martin e Synge em 1941 baseada na partição de compostos químicos entre duas fases líquidas. Sendo a cromatografia gasosa introduzida por James e Martin em 1952. Seus trabalhos assinalam os primeiros compostos que podem ser separados cromatograficamente baseados em sua volatilidade. Devido a similaridade entre a cromatografia gasosa e destilação a possibilidade de resultados diretos causou um grande avanço na técnica. Os pesquisadores Reputedly e Duch são os primeiros a reconhecer o potencial da cromatografia gasosa para especificação de misturas de hidrocarbonetos.⁴⁴

2.5.2.1.1. DETECTOR UTILIZADO

O desenvolvimento do detector de ionização de chama (DIC) por McWilliam e Dewar⁴⁵ trouxe grande avanço para o desenvolvimento da cromatografia gasosa dentro da indústria petroquímica.

O detector de ionização por chama⁴⁶⁻⁴⁹ funciona mediante a pirólise do eluente em uma chama de ar/hidrogênio com excesso estequiométrico de oxigênio. Na ausência absoluta de compostos não se produzem íons, mas quando passam pelo detector componentes separados da amostra estes reagem com a chama para produzir cátions na corrente do efluente. Os íons são conduzidos mediante um campo elétrico (200-300 V entre eletrodos) para o coletor. Quanto mais carbonos tem a molécula, mais fragmentos se produzirão e mais sensível será o detector a este composto. A corrente gerada se amplifica para produzir a resposta.

2.5.2.1.2. COLUNAS CAPILARES

Outro avanço importante na cromatografia gasosa foi o alto potencial de separação das colunas capilares. As principais aplicações para a caracterização de misturas de hidrocarbonetos envolveram colunas capilares de metal revestidas com escalano⁵⁰ contudo a maior limitação da fase estacionária é o limite de temperatura de somente até 90°C que ela suporta restringindo seu uso a hidrocarbonetos contendo C₄ a C₉.

As colunas capilares metálicas revestidas com outras fases tais como resina de metilsilicone não obtiveram sucesso, porque não formam um filme homogêneo. Surgem então as colunas de vidro as quais foram utilizadas para determinação de componentes presentes na fumaça de cigarro por Grob.⁵¹ Seu uso ficou restrito devido a sua fragilidade.

Mas foi a após a invenção da sílica fundida⁵² que o uso das colunas capilares voltou a ser largamente utilizado, principalmente pela tecnologia desenvolvida de filmes poliméricos que recobrem superfície da sílica, aumentando o limite de temperatura suportado pela coluna capilar.

Muitos trabalhos tem sido publicados referindo-se aos aprimoramentos da instrumentação e desenvolvimento de novas aplicações.

Y. Miki e Y. Sugimoto⁵³ utilizaram as técnicas de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC/MS) e cromatografia gasosa com detector de emissão atômica para determinação de hidrocarbonetos, utilizando a seleção de monitoramento de íons (SIM em GC/MS)

Barbara J. Smallwood et al⁵⁴ também utilizaram a técnica de isótopos de carbono para monitorar dezenove amostras de gasolinas provenientes de diversas áreas dos Estados Unidos com o objetivo de relacionar as mesmas com os postos de origem.

Uma das últimas utilizações práticas foi o desenvolvimento de registro de dados por computador que permite através de um banco de dados a análise numérica e detalhada dos hidrocarbonetos presentes na amostra – DHA.⁵⁵ É aplicado para naftas leves e envolve o uso de uma coluna de 100 m de comprimento.⁵⁶

Segundo J.P. Durand et al,⁵⁷ com os recentes avanços em sistemas de tratamento de dados em cromatografia gasosa, a identificação de compostos tem se tornado mais fácil. Entretanto, existem três dificuldades principais:

1. a complexidade do cromatograma (mais de 200 picos);
2. a diferença entre os tempos de retenção entre dois picos é muito pequena;

3. com a temperatura programada a reprodutibilidade do tempo de retenção não é facilmente obtida em diferentes colunas, mesmo com as mesmas especificações.

Outro fato a ser considerado é a utilização de fatores de resposta para converter valores medidos das áreas em valores que sejam proporcionais ao percentual em massa ou molar.

W.A. Dietz⁵⁸ e especificações DHA⁵⁵ apresentam fatores de resposta para utilização da correção em percentual mássico para hidrocarbonetos e alguns oxigenados.

A identificação dos compostos é feita através da idéia original da utilização dos índices de retenção⁵⁹⁻⁶³ introduzido em 1959 por Kovats.⁴⁹ Ao invés de utilizar um composto como referência, utiliza-se a família dos alcanos, atribuindo-se, por definição, um índice universal e independente da coluna ou das condições experimentais utilizadas.

Possuindo tantos compostos a composição da gasolina pode ser apresentada mais consistentemente pela formação de grupos de constituintes baseados na similaridade das famílias ou no número de átomos de carbonos.

A Tabela 2.2 apresenta exemplos da composição em percentual mássico baseadas na família da gasolina reformulada (GR) utilizada na região da Califórnia (EUA) e gasolina padrão comercial da Europa (GCE).⁴

Tabela 2.2 - Composição em percentual mássico das famílias de hidrocarbonetos presentes na gasolina reformulada (GR) da região da Califórnia (EUA) e gasolina padrão comercial da Europa (GE). [Fonte: Guibet, 1999]

Tipo Combustível	n-parafinas	Naftênicos	i-parafinas	Aromáticos	Olefinas	Oxigenados	
						MTBE	ETBE
GR	5.28	3.34	44.71	30.65	48.6	11.13	-
GE	8.29	2.92	31.10	35.49	18.66	0.50	3.0

A gasolina comum tipo C (GCC) utilizada no sul do Brasil, segundo a Agência Nacional do Petróleo⁶⁴ nos meses de abril a junho de 2004, apresenta um teor em torno de 50,4 % em volume para saturados; 13,2 % em volume de olefinas e 11,1 % em volume de aromáticos. A gasolina brasileira se destaca pela elevada adição de oxigenado, especificamente o etanol, que atualmente participa com 25 % em volume do produto final.

2.5.3. DENSIDADE E VOLATILIDADE

As propriedades físicas de um combustível também tem fundamental efeito no sistema de abastecimento do combustível (VOCs) e no processo de combustão, especialmente na

partida, operação e performance em dias quentes ou frios. As características mais importante neste sentido são a densidade e a volatilidade.

2.5.3.1. DENSIDADE

O Brasil não possui especificação regulamentada da densidade para a gasolina, no entanto as gasolinas produzidas no estado do Rio Grande do Sul, possuem densidade entre 0,740 a 0,760 g cm⁻³ a 20/4 C, segundo a Agência Nacional do Petróleo.⁶⁴

Segundo Guibet,⁴ na Europa, a gasolina convencional deve possuir uma densidade entre 0,725 e 0,780 g cm⁻³. Nos EUA, o valor mínimo e máximo são 0,745 e 0,765 g cm⁻³ respectivamente. No Japão, há o limite máximo de 0,783 g cm⁻³.

Em geral, a densidade aumenta com o aumento do conteúdo dos aromáticos assim como o índice de octano é maior para gasolinas que possuem mais alta densidade, devido ao maior teor de aromáticos.

A densidade da gasolina deve estar dentro de certos limites para satisfatória operação do motor.

Na prática, o sistema de controle com sensor lambda⁴ não é afetado pelas variações de densidade do combustível. Entretanto, para veículos equipados com carburador e para veículos operando temporariamente sob condições onde a razão ar/combustível não é controlada (como por exemplo a partida a frio) variações na densidade podem ter um efeito na razão ar/combustível. Entretanto um veículo equipado com carburador, um combustível com alta densidade significa uma redução na relação ar/combustível, o qual pode causar instabilidade de operação em casos extremos.

2.5.3.2. VOLATILIDADE

A volatilidade de um combustível é expressa por uma ou várias características: curvas de destilação, pressão de vapor, entalpia de vaporização e menos freqüentemente a razão vapor/líquido.

2.5.3.2.1. CURVAS DE DESTILAÇÃO

A curva de destilação representa o percentual em volume de uma fração destilada a pressão atmosférica em função da temperatura e é normatizado através da ASTM D 86⁶⁵ que no Brasil equivale a NBR 9616.⁶⁶

A Figura 2.6 mostra um exemplo de curva de destilação com pontos de ebulição de alguns constituintes típicos.⁴

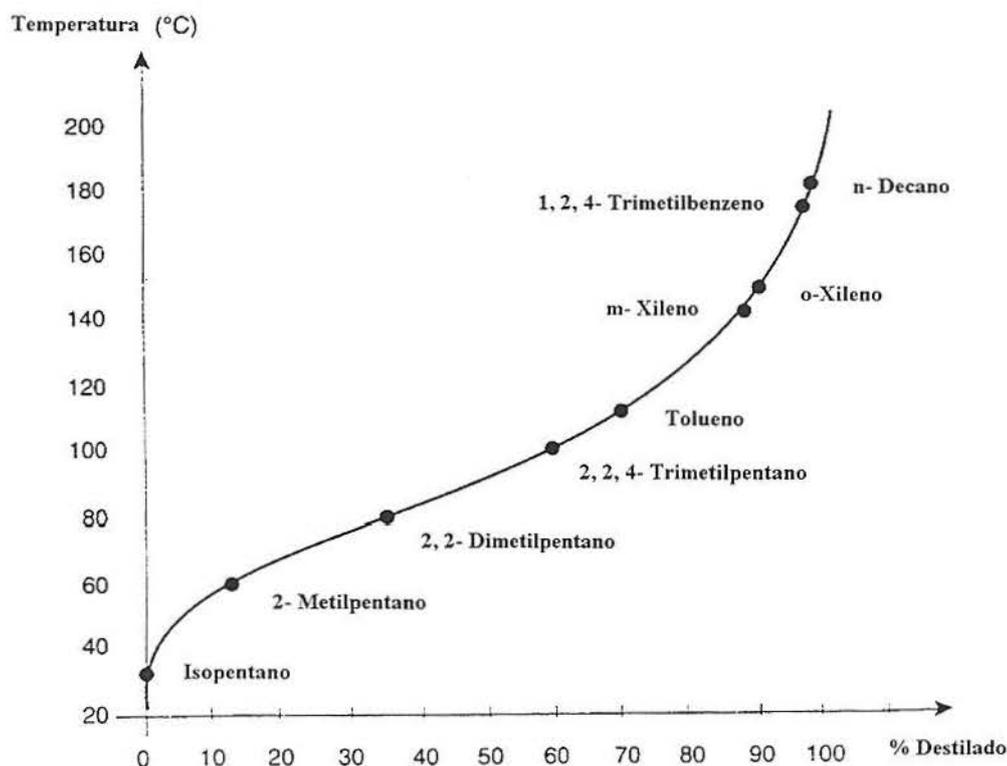


Figura 2.6 - Curva de destilação com alguns compostos característicos da gasolina. [Fonte: Guibet, 1999]

A Agência Nacional do Petróleo especifica valores mínimos e máximos para T10%, T50%, T90% e PF³⁸. A identificação destes pontos visam atender as diferentes condições de operação dos motores.

Os componentes da gasolina que possuem ponto de ebulição perto do ponto T10% evaporados influenciam na partida a frio, na ocorrência de vaporização por formação de vapor lock e na dirigibilidade em clima quente. A faixa intermediária, próximo ao ponto T50% controla como o motor irá se comportar em clima frio, o tempo para o motor aquecer e a tendência de formação de gelo em motores carburados em clima úmido. A parte final que contém componentes com alto ponto de ebulição e alto poder calorífico, situado ao redor do ponto T90%, é importante para a economia de combustível quando o motor está completamente aquecido, como para o aumento do desempenho por auxiliar na diminuição da perda de potência por atrito entre os anéis e a parede da câmara de combustão. Entretanto, vários desses componentes podem passar pelos anéis do êmbolo e se diluírem no óleo lubrificante. Eles também não são de fácil combustão como os componentes leves e contribuem para o aumento de depósitos na câmara de combustão.⁶⁷ A Figura 2.7 apresenta uma curva de destilação mostrando como o motor se comporta com as diversas frações que a compõe.

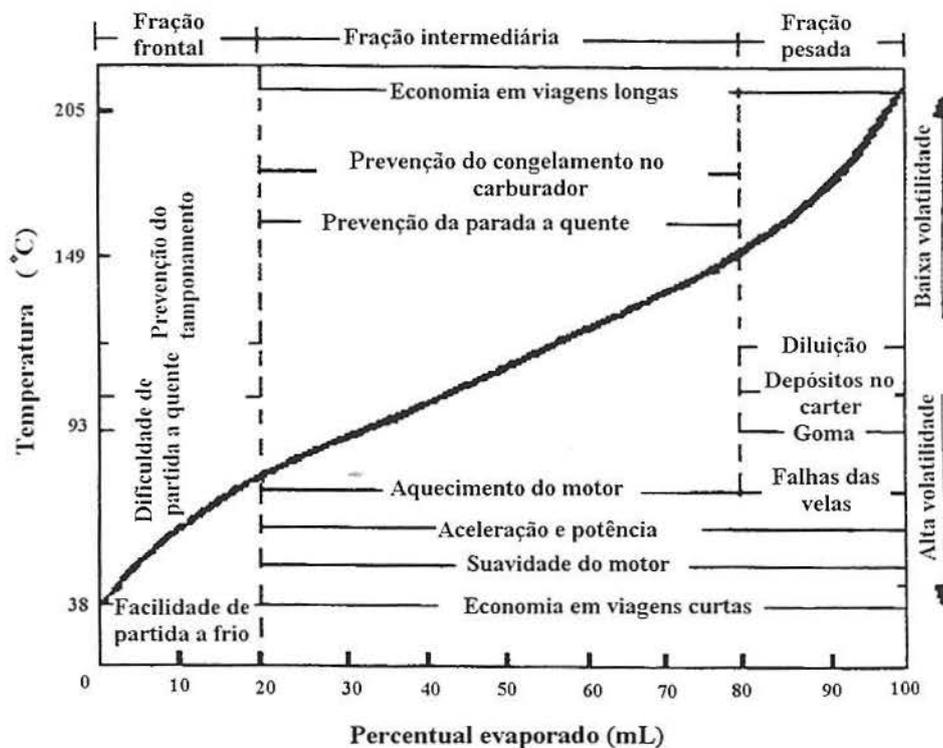


Figura 2.7 - Curva de destilação de uma gasolina e o comportamento do motor com as diversas frações que a compõe. [Fonte: Apostila Fundação CERTI, 2001]

Fabio Santos de Oliveira et al⁶⁸ utilizando dados de temperaturas de evaporados obtidos por curva de destilação em gasolinas brasileiras identificaram amostras adulteradas com a aplicação de um método quimiométrico através do programa Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA).

2.5.3.2.2. PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

2.5.3.2.2.1. PRESSÃO DE VAPOR

A pressão de vapor e a entalpia de vaporização são importantes propriedades físicas da qualidade das gasolinas e fornecem indicações do comportamento do combustível sob diferentes condições de operação em motores com ignição por centelha. Combustíveis com elevada pressão de vapor apresentarão altas taxas de emissões de voláteis. Entretanto existe um mínimo necessário para partida a baixas temperaturas. Combustíveis com baixas pressões de vapor e elevadas entalpias de vaporização apresentam dificuldade para vaporização completa no coletor de admissão, dificultando o processo de combustão e diminuindo o rendimento do motor. Quanto maior a entalpia de vaporização menor será a temperatura resultante no coletor de admissão, aumentando o rendimento volumétrico do êmbolo.

A pressão de vapor de uma mistura complexa, a uma dada temperatura é a pressão na qual o equilíbrio líquido vapor é estabelecido. A volatilidade esta diretamente relacionada com a pressão de vapor e entalpia de vaporização.

Quase em todas as partes do mundo, existe atualmente uma forte tendência na redução dos parâmetros da volatilidade, entre elas a pressão de vapor na gasolina. Isto porque combustíveis com altas pressões de vapor favorecem as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por automóveis com motores por combustão interna.⁶⁹⁻⁷⁹

Existem três métodos principais padronizados para a determinação de pressão de vapor: Método Reid⁸⁰, Método Grabner⁸¹ e razão líquido-vapor o qual é mais utilizado na Europa, mas também é popular no Japão e nos Estados Unidos da América.⁴ No entanto muitos autores tem utilizado métodos numéricos e experimentais para predizer a pressão de vapor de hidrocarbonetos.⁸²

O comportamento do veículo com relação a volatilidade das gasolinas em baixa temperatura pode causar incompleta vaporização do combustível e uma descontrolada na relação ar/combustível.

Consideráveis progressos tem ocorrido nesta área como a substituição do carburador pelo sistema de injeção multiponto.⁴

Os parâmetros de volatilidade que tem um efeito na performance em baixa temperatura tem sido determinados testando veículos em alta velocidade.

Nos EUA, Barker⁸³ desenvolveu o índice de dirigibilidade determinado a partir dos pontos T10%, T50% e T90% evaporados obtidos da curva de destilação.

Um trabalho na França⁸⁴ indicou que a melhor correlação global com a dirigibilidade foi com a expressão contendo duas variáveis, pressão de vapor Reid e percentual de evaporados a 100°C.

Estes estudos tem confirmado que uma performance satisfatória do veículo depende de uma volatilidade mínima do combustível.

A altas temperaturas, os fenômenos mais comuns que afetam os sistemas de combustíveis em veículos são principalmente vapor “lock” e percolação.

Vapor lock é a ocorrência de bolsa de combustível vaporizado entre o tanque de combustível e o carburador ou sistema de injeção.

Percolação é o resultado de uma vaporização descontrolada de combustível, que pode acontecer quando o veículo para depois de um longo período operando a altas temperaturas.

2.5.3.2.2.2. ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

A entalpia de vaporização é definida como a diferença entre a entalpia da fase vapor em equilíbrio com a pressão de vapor e a entalpia da fase líquida a mesma pressão e temperatura. É uma das propriedades termodinâmicas mais importantes para muitos componentes com múltiplos estágios de vapor em equilíbrio.⁸⁵

Hermínio P. Diogo et al⁸⁶ descreve um aparato ebulliométrico para determinação da entalpia de vaporização de compostos orgânicos puros com resultados com boa aproximação dos encontrados na literatura.

Vicenzo Piacente e Paulo Scardala⁸⁷ determinaram a entalpia de vaporização de alguns compostos orgânicos puros que foram medidos pelo método da transposição e derivadas através de equações matemáticas.

A entalpia de vaporização tem uma forte influência na potência do motor, pois quanto maior seu valor, maior será a quantidade de calor retirado do coletor de admissão e, com isso menor a temperatura da mistura admitida. Esta diminuição da temperatura na câmara de combustão, aumenta a densidade da mistura e com isto a massa a ser oxidada de combustível, favorecendo, assim ao aumento da potência do motor.

2.5.4. ÍNDICE DE OCTANO

A qualidade antidetonante de uma gasolina automotiva é de importância fundamental. Se esse poder antidetonante é baixo, ocorre a auto-ignição. O índice de octano de uma gasolina é uma medida da sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir a auto-ignição, e é determinado em um motor padrão que consiste, essencialmente, de um motor monocilindro, com taxa de compressão variável desenvolvido pelo Cooperative Fuel Research Committee (CFR).

A eficiência e potência de um motor a gasolina dependem da cilindrada e taxa de compressão. O desenho da câmara de combustão, a mistura combustível, o avanço da ignição, a taxa de compressão, a qualidade da centelha, o tipo de válvulas, etc. têm influência sobre a potência obtida durante a fase de expansão ou potência.

A detonação é um fenômeno de combustão anormal que depende de complexos processos físicos e químicos estreitamente interligados com o projeto do motor e as condições de operação. Não se pode caracterizar, completamente, o desempenho antidetonante por intermédio de um ensaio simples. Esse relacionamento varia de um tipo de motor para outro e pode mesmo ser diferente para motores de uma mesma marca e tipo oriundos de uma mesma linha de fabricação, devido a variações normais em uma produção em série.

Na combustão normal, a mistura ar/combustível em cada cilindro o motor deve queimar suave e uniformemente, após à ignição feita pela vela. Mas, às vezes, enquanto a frente da chama varre a câmara de combustão, a porção ainda não queimada de combustível sofre tal aquecimento e compressão que não resiste, sofrendo auto-ignição e detonando violentamente. O êmbolo, em vez de ser empurrado para baixo de modo uniforme na fase de potência, sofre uma pancada seca instantaneamente, à qual ele não pode responder por estar ligado ao eixo da manivela, que por sua vez esta ligado a outros êmbolos em fases diferentes do ciclo do motor, na velocidade mantida no momento. A súbita liberação de energia da detonação na

área do gás residual provoca flutuações de pressão de elevada frequência através da câmara de combustão, que são registrados pelo ouvido como um ruído metálico forte chamado “detonação” ou “batida de pino”. Energia do combustível que poderia ser convertida em trabalho útil é dissipada sob a forma de ondas de pressão e aumento de calor radiante para as peças circundantes do motor e para a água de refrigeração. Além de produzir um som indesejável e desperdiçar energias do combustível, a detonação prolongada superaquece as válvulas, velas e êmbolos, o que não somente encurta sua vida mas também causa a pré-ignição danosa para o motor (ignição de mistura ar/combustível antes da ignição pela centelha da vela, isto é, muito antes do início da fase de potência). Acredita-se que a detonação seja o resultado final de reações químicas que começam na mistura ar/combustível, praticamente logo após ser admitida no cilindro. À medida que a temperatura da mistura é progressivamente elevada pelas paredes quentes do cilindro – pela compressão antes da fase de potência e pelo aquecimento adicional pelos gases que queimam após a ignição dada pela vela – alguns dos hidrocarbonetos do combustível sofrem uma série de reações de oxidação e craqueamento, convertendo-se em compostos instáveis, suscetíveis à auto-ignição e detonação instantânea.^{4,29-30}

São usados dois valores para determinar o índice antidetonante: o número octano pesquisa (RON)⁸⁸ e o número octano motor (MON)⁸⁹, os quais são determinados sob diferentes condições de operação do motor CFR. O RON avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais suaves – baixa rotação - simulando um condição em auto estrada. Enquanto o MON avalia a resistência da gasolina a detonação quando o motor esta operando em condições mais severas – alta rotação e plena carga - como acontece nas subidas com marcha reduzida e alta rotação simulando uma condição de condução em cidade. Através da média aritmética dos dois valores obtém-se o índice antidetonante (IAD). A diferença entre o RON e MON chama-se sensibilidade.⁴ As parafinas tem pouca ou nenhuma sensibilidade. As olefinas e aromáticos são bastantes sensíveis, dando uma sensibilidade apreciável às gasolinas de craqueamento e reforma. Os combustíveis de referência (isooctano e n-heptano), por definição têm o mesmo índice de octano tanto pelo método Pesquisa como Motor.

A estrutura química dos hidrocarbonetos constituintes do combustível têm enorme influência na tendência a causar detonação. As parafinas de cadeia linear têm menor resistência a detonação do que as parafinas de cadeia ramificada, as olefinas e os naftênicos. Os naftênicos têm maior tendência à detonação do que os aromáticos. A introdução de

olefinas com uma ligação dupla tem um pequeno efeito antidetonante, duas ou três ligações duplas geralmente resultam em uma apreciável diminuição na tendência antidetonante. Exceções a esta regra são o acetileno, etileno e propileno. Combustíveis olefinicos apresentam elevadas velocidades de queima, o que pode ser útil para obter uma combustão completa com menor parcela de incombustos.

O poder antidetonante de uma gasolina dependerá, fundamentalmente, de sua composição química. Assim, uma gasolina de destilação direta, rica em hidrocarbonetos de cadeia normal e longa é, em geral a que possui maior tendência à detonação, apresentando baixos valores para o índice de octano.

Contrariamente, gasolinas provenientes da reforma catalítica (contendo alto teor de aromáticos e isoparafinas), e do craqueamento catalítico ou térmico (contendo elevado teor de olefinas), possuem baixa tendência a detonação e, por conseguinte, altos valores de índice de octano.⁹⁰

Guibet⁴ apresenta valores numéricos para um grande numero de compostos orgânicos apropriados para serem usados para prever valores aproximados de IAD em formulações.

Como visto anteriormente, os valores de RON e MON de hidrocarbonetos são estritamente dependentes de suas estruturas químicas.

O RON das n-parafinas é muito alto para os constituintes mais leves decrescendo progressivamente com o aumento da cadeia molecular e finaliza por definição com o n-heptano. As ramificações de cadeia sempre causam um aumento no RON. O MON das parafinas é algumas vezes mais alto e outras mais baixo que o RON, com diferenças geralmente insignificantes. Entretanto existem algumas exceções; como por exemplo o MON (52,4) do 3-etilhexano é muito mais alto que o RON (33,5). Assim como o RON, a ramificação é um fator importante de aumento do MON.

A Figura 2.8 mostra a característica RON de cada grupo de hidrocarbonetos.⁴

O número de octano das olefinas, semelhantemente ao das parafinas, são estritamente dependentes do comprimento e ramificação das cadeias moleculares. Os RONs das olefinas são geralmente mais altos do que o das parafinas com a mesma estrutura molecular. A ocorrência de duplas ligações próximas ao centro das moléculas tendem a aumentar o RON. O MON das olefinas é quase sempre menor que o RON (n-octeno é uma rara exceção). A diferença pode ser tão alta com 10 ou 15 números de octano, a qual significa um aumento na energia de ativação do processo químico cinético que ocorre na auto-ignição. Na prática, o

MON está sempre intimamente relacionado com o conteúdo de olefinas em combustíveis comerciais.

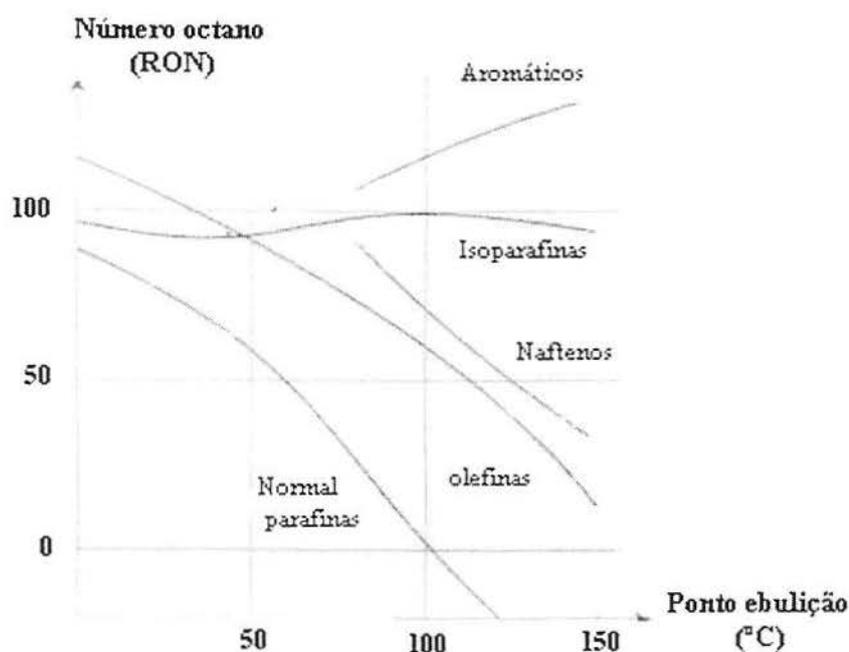


Figura 2.8 - Característica RON de cada grupo de hidrocarboneto. [Fonte: Guibet, 1999]

Naftenos têm sempre alto número de octano, tanto RON quanto MON, quando comparados com seus hidrocarbonetos de cadeia semelhantes de cadeia aberta. Por exemplo o RON do n-hexano é 24,8 e o do ciclohexano é 83.

Aromáticos têm todos os RONs mais altos que 100 (de 115 a 120). O MON dos aromáticos é igualmente alto, maior que 100, mas cerca de 10 números mais baixo que o RON. É quase impossível discernir diferenças significativas no índice de octano dos principais aromáticos constituintes da gasolina: benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, cumeno. Todos os aromáticos possuem excelente resistência antidetonante.

Álcoois e éteres também tem alto número de octanos, os quais são usualmente maiores que 100. Para os mesmos produtos de um grupo, álcoois por exemplo, o número de octano varia com o comprimento e a ramificação dos radicais hidrocarbônicos. O MON é sempre maior que o RON para todos os compostos oxigenados e a sensibilidade pode ser de 15 a 20 números de octano.

Modernas técnicas são utilizadas por análises químicas e para correlacionar o índice de octano. Uma técnica proposta por Andrade et al⁹¹ usa a espectroscopia de infravermelho para prever o índice de octano. A técnica tem a vantagem de ser extremamente rápida.

Durand et al⁵⁷ aplicou a técnica da cromatografia gasosa que além de identificar mais de duzentos compostos, preve o índice de octano da gasolina através dos índices de octano dos compostos que já são conhecidos.

2.6. COMPOSIÇÃO DOS GASES DE ESCAPE NA COMBUSTÃO DA GASOLINA

2.6.1. COMBUSTÃO

A combustão é uma reação de oxidação rápida de uma substância geralmente acompanhada pela geração de calor e luz em forma de chama. O processo começa quando o sistema atinge a temperatura de ignição, prossegue espontaneamente e cessa quando é alcançado o equilíbrio entre os reagentes e produtos.

As características da propagação relativa da chama, proveniente da reação de combustão, dependem substancialmente da mistura ar/combustível não queimada. A existência de movimento da chama implica uma reação limitada a uma zona pequena em volume comparada às dimensões de todo o conjunto; no caso de um motor, a câmara de combustão. A forma de propagação espacial da frente de chama resulta da força entre a reação química, o processo de transporte de massa, condução de calor e a dinâmica dos gases. O regime estacionário é alcançado quando há um balanço entre a geração de calor e espécies ativas, que aceleram a reação química, com o resfriamento dos reagentes governados pela velocidade de convecção.^{4,29-30}

2.6.1.1. COMPOSIÇÃO DO AR E COMBUSTÍVEIS

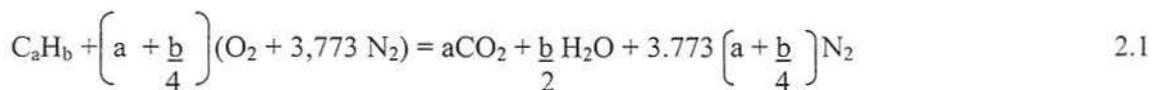
Na combustão, o componente reagente do ar é o oxigênio. O restante dos gases existentes no ar são considerados inertes (N₂ e Ar).

O ar contém cerca de 20,9 % de oxigênio e 78,6 % de nitrogênio em volume. Também contém argônio em torno de 0,5 % por volume e outros gases raros os quais estão presentes em traços e usualmente associados com o nitrogênio.

2.6.1.2. COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA

2.6.1.2.1. ESTEQUIOMETRIA PARA COMBUSTÍVEIS NÃO OXIGENADOS

As relações de combustão são chamadas, quando balanceadas quimicamente, de estequiométricas e dependem da conservação de massa de cada elemento químico dos reagentes, da composição relativa do combustível e da proporção necessária entre o combustível e o ar. Se o oxigênio disponível for suficiente, o combustível hidrocarboneto pode ser completamente oxidado. Neste caso, o carbono existente no combustível é convertido em dióxido de carbono (CO_2); e o hidrogênio, em água (H_2O). Em geral, a combustão em motores realiza-se a partir do ar atmosférico que apresenta, para cada mol de oxigênio; 3,773 mols de nitrogênio atmosférico.³⁰ Com isto, em um processo de combustão completa de um hidrocarboneto de composição molecular $\text{C}_a \text{H}_b$ com o ar a equação geral será:



A Equação 2.1³⁰, define a proporção estequiométrica entre o ar e o combustível, ou seja, a quantidade suficiente de oxigênio para converter todo o combustível em produto completamente oxidado. Considerando os pesos moleculares do oxigênio, nitrogênio atmosférico, carbono e hidrogênio como 31,998; 28,16; 12,011 e 1,008 respectivamente, pode-se obter através da Equação 2.1 a relação ar/combustível, dependendo da composição do hidrocarboneto CH_y , onde $y = b/a$.

$$\left[\frac{A}{F} \right]_s = \frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}} = \frac{(1+y/4) \times (32 + 3,773 \times 28,16)}{12,011 + 1,008y} = \frac{34,56(4+y)}{12,011+1,008y} \quad 2.2$$

Onde A é a massa de ar, F é a massa de combustível, s representa a condição estequiométrica e y é a relação entre o número de carbono e hidrogênio do combustível ($y=b/a$).

2.6.1.2.2. ESTEQUIOMETRIA PARA COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS

Quando se utiliza combustível que contém oxigênio deve-se considerar uma nova estequiometria relacionada abaixo:



onde u é o excesso de combustível em relação à quantidade necessária na combustão estequiométrica; w , a , b , c , d , e são os coeficientes para balanço químico.

2.6.1.2.3. MISTURA RICA E MISTURA POBRE

A mistura ar/combustível, quando está em excesso de combustível, é chamada mistura rica e caracteriza-se por apresentar, além de CO_2 e do H_2O , outros produtos, tais como CO e H_2 . Entretanto, quando há excesso de ar é chamada de mistura pobre. A variável λ (lambda) representa a relação ar/combustível utilizada com relação ar/combustível estequiométrica (s). Dependendo do combustível utilizado, teremos razões estequiométricas distintas. Os valores de λ variam conforme observado na Tabela 2.3. Utiliza-se também ϕ , que representa o inverso de λ , conforme Equação 2.4.

$$\lambda = 1/\phi = (A/F)_{real} / (A/F)_s \quad 2.4$$

Tabela 2.3 - Condições de λ e de ϕ para mistura pobre, rica e estequiométrica. [Fonte: Heywood, 1988]

Mistura	λ	ϕ
Rica	<1	>1
Pobre	>1	<1
Estequiométrica	=1	=1

Os motores alcançam a máxima potência com λ entre 0,9 e 0,95 e o menor consumo entre 1,0 e 1,1.⁹²

2.6.2. COMPOSIÇÃO DOS GASES DE ESCAPE

Nos últimos anos, especial atenção tem sido dada ao problema da formação de compostos poluentes, durante a operação de motores de combustão interna.

Os incontestáveis efeitos negativos sobre a saúde humana destes compostos, fizeram com que as legislações americanas e européias se tornassem rígidas quanto ao nível máximo destas emissões por veículos automotivos para os próximos anos.^{4,10} Trabalhos pioneiros, como o de Eyzat e Guibet,⁹³ Newhall e Starkinan,⁹⁴ El-Missiri e Newhal⁹⁵ começaram a desvendar os principais mecanismos de formação de óxido nítrico e monóxido de carbono em motores com ignição por centelha.

Os mais importantes poluentes associados à operação dos motores de combustão interna são o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos não queimados (ou parcialmente oxidados), óxidos de nitrogênio, aldeídos e material particulado. O CO₂, embora classicamente não considerado poluente, pode estar sendo acumulado na atmosfera, acarretando mudanças climáticas.

Segundo Lopes,⁹² 1 % do que é expelido pelo escapamento corresponde a gases tóxicos que se formam devido à combustão incompleta ou à altas temperaturas da câmara de combustão.

A tendência mundial de controle das emissões veiculares, aliada à globalização da economia e à necessidade de adequação do binômio veículo-combustível, resultou no Brasil, na resolução CONAMA 18/1986⁹⁶ que instituiu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE. A evolução dessa legislação ambiental tem promovido o desenvolvimento e a cooperação entre segmentos industriais de motores e combustíveis, onde é fundamental a adequação desses produtos para alcançar a redução desejada nas emissões.

As especificações brasileiras acompanham a tendência mundial, principalmente com relação ao teor de enxofre. No caso da gasolina, as concentrações de olefinas, aromáticos e benzeno também estão sendo reduzidas, para diminuir a quantidade de poluentes emitidos e propiciar condições para a combustão mais completas e eficiente, o que otimiza o aproveitamento energético do combustível e reduz o seu consumo por quilômetro rodado.

A Tabela 2.4 apresenta limites estabelecidos para as emissões gasosas de alguns compostos, e fazem parte de um conjunto maior de restrições, que o conjunto motor-combustível deve atender.⁹⁷

Tabela 2.4 - Limites de emissões para carros leves à gasolina. [Fonte: Bol. téc. Petrobrás, 2003]

Ano	Emissão do Escapamento					Emissão evaporativa
	CO g km ⁻¹	HC g km ⁻¹	NOx g km ⁻¹	Aldeídos g km ⁻¹	CO marcha lenta g km ⁻¹	g teste ⁻¹
1988	24.0	2.1	2.1	-	3.0	-
1990	24.0	2.1	2.0	-	3.0	6.0
1992	12.0	1.2	1.4	0.2	2.5	6.0
1997	2.0	0.3	0.6	0.03	0.5	6.0
2007	2.0	0.16	0.25	0.03	0.5	-

Recentemente, a ANP lançou para consulta pública uma proposta de especificações para atender aos futuros limites do CONAMA. Para a gasolina há indicativos de mudança de especificações em 01/01/2007 e em 01/01/2009.

No momento, em novembro de 2003, a proposta da ANP para a especificação de 2007 já contém valores propostos para as propriedades mais discutidas da especificação e encontra-se ainda em fase de negociação com os agentes do mercado. No entanto, para 2009, foi apenas sugerida a concentração de enxofre em 50 ppm. As demais propriedades físico-químicas, estão em fase de avaliação.⁹⁷

2.6.2.1. MONÓXIDO DE CARBONO

O tráfego automobilístico é uma das principais fontes de emissões de monóxido de carbono. Em condições desfavoráveis de dispersão, é comum nas grandes cidades observar-se índices de contaminação por monóxido de carbono superior ao limite recomendado (para 8 horas de exposição < 11,5 mg m⁻³; para 1 hora de exposição < 30 mg m⁻³).⁹⁸ A causa principal dos baixos limites recomendados para o monóxido de carbono é sua elevada afinidade com a hemoglobina do sangue,⁹⁹ o qual conduz a asfixia e constitui um fator de risco para as pessoas com angina de peito, problemas respiratórios, crianças pequenas e mulheres grávidas

A presença de monóxido de carbono nos gases de exaustão é devido principalmente a combustão de uma mistura rica. A emissão ocorre principalmente devido ao equilíbrio da reação⁴ abaixo a uma temperatura aproximada de 1700 K:



As emissões de monóxido de carbono provenientes de motores a combustão interna são controladas principalmente pela relação ar/combustível. Para combustíveis que possuem misturas ricas a concentração de CO na exaustão incrementa constantemente com a diminuição da relação ar/combustível, assim como a quantidade em excesso do combustível aumenta. Para misturas pobres, a concentração de CO na exaustão varia com a relação ar/combustível.

Reuter et al¹⁰⁰ refere-se em trabalhos realizados em veículos que a adição de oxigenados decrescem as emissões de CO em 12,5 % em massa.

Poupopoulos et al¹⁰¹ investigou o efeito do etanol na gasolina nos gases de exaustão provenientes de um motor de combustão interna equipado com conversor catalítico de três vias. Constatou que a adição de etanol na gasolina causa um decréscimo de 10 % na emissão de CO. Também detectou que houve um decréscimo geral nos aromáticos como hidrocarbonetos não queimados..

M. Al-Hasan¹⁰² tem realizado uma série de testes utilizando misturas de com gasolina com etanol na qual observa uma redução cerca de 46,5 % nas emissões de CO provenientes da queima em um motor quatro tempos, quatro cilindros com injeção eletrônica.

Rice et al¹⁰³ realizou testes em motores utilizando misturas de gasolina com etanol e também observou redução nas emissões de CO.

2.6.2.1.1. DETERMINAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO

Na prática, o monóxido de carbono é analisado e por infravermelho não dispersivo, sendo as medidas precisas e confiáveis, mesmo a baixos níveis.⁴

Roy M. Harisson¹⁰⁴ descreve a técnica utilizando cromatografia gasosa não contínua mas com substancial sensibilidade. O método baseia-se na redução catalítica do monóxido de carbono para metano e detecção por meio do detector de ionização de chama. Também utiliza-se cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica com utilização de colunas empacotadas tipo peneiras moleculares para determinação do monóxido de carbono.⁴⁹

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

3.1.1. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados na avaliação das propriedades físico-químicas das formulações preparadas com hidrocarbonetos e etanol estão abaixo indicados:

- Cromatógrafos:
 1. Detector de Ionização de Chama (DIC) – Varian modelo 3900;
 2. Detector de Condutividade Térmica (DCT) – Shimatzu modelo 17A.
- Densímetro - Anton Par modelo DMA 35.
- Controlador Eletrônico de Temperatura – Novus: modelo N1100.
- Sistema de Aquisição de Dados – Computer Board: CIODAS08.
- Sistema de Aquisição de Dados – Novus: Feelds Log.
- Moto/Gerador, monocilindro, quatro tempos, carburado, 250 cc – Honda: 7,5 Hp (4000 W).
- Aparelho de Ar-condicionado 2000 W – Consul: 7500 Btu.
- Balança Analítica, precisão 0,0001 g – Ohaus – modelo AS
- Balança Semi-Analítica, precisão 0,01 g – BelMark – modelo 1300.

3.1.2. REAGENTES

Os reagentes utilizados nas formulações dos combustíveis, padrões empregados na determinação da composição química por cromatografia e pressão de vapor das misturas estão abaixo indicados:

- Etanol – 99,2 % molar: Nuclear.
- Isooctano – 99,0 % molar: Nuclear.
- Tolueno – 98,5 % molar: Copesul.
- Nafta Padrão – Quantitative Reference: Supelco.
- Pentano 99,0 % molar: Grupo Química.
- n-Hexano 99,0 % molar: Merck.

- n-Heptano 99,9 % molar: Merck.
- Benzeno 99,0 % molar: Merck.
- Gasolina Base (GB) – Gasolina A: Podium – Petrobras S.A.
- Gasolina Base (G1) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobras S.A.
- Gasolina Base (G2) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobras S.A.
- Gasolina Base (G3) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobras S.A.
- Gasolina Base (G4) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobras S.A.

3.2. METODOLOGIA

Para avaliação e otimização da metodologia utilizada no presente estudo, o trabalho é dividido em duas etapas. Na primeira etapa desenvolve-se e otimiza-se um protótipo para determinação da pressão de vapor entalpia de vaporização do etanol, isooctano e tolueno. Também otimiza-se uma metodologia para determinação da composição da gasolina por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, determinação da composição dos gases de descarga por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica e desempenho dos combustíveis em ensaio com motor. Em uma segunda etapa, após a otimização dessas metodologias são formuladas as gasolinas para determinação dos ensaios de volatilidade (pressão de vapor, entalpia de vaporização e destilação), densidade, composição química por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, composição química dos gases de descarga por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica e desempenho dos combustíveis em ensaios com motor.

A Tabela 3.1 apresenta as nomenclaturas utilizadas no presente trabalho para as formulações preparadas com os aditivos etanol 99,2 % molar, isooctano 99,0 % molar e tolueno 98,5 % a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

Cabe salientar que as análises realizadas com as gasolinas bases e suas formulações foram realizadas três vezes e em dias alternados.

Tabela 3.1 - Nomenclaturas das formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

Formulações	Nomenclatura	Formulações	Nomenclatura
Gasolina base 1 com 5 % v/v etanol	G15ETOH	Gasolina base 3 com 5 % v/v etanol	G35ETOH
Gasolina base 1 com 15 % v/v etanol	G115ETOH	Gasolina base 3 com 15 % v/v etanol	G315ETOH
Gasolina base 1 com 25 % v/v etanol	G125ETOH	Gasolina base 3 com 25 % v/v etanol	G325ETOH
Gasolina base 1 com 5 % v/v isooctano	G15ISO	Gasolina base 3 com 5 % v/v isooctano	G35ISO
Gasolina base 1 com 10 % v/v isooctano	G110ISO	Gasolina base 3 com 10 % v/v isooctano	G310ISO
Gasolina base 1 com 15 % v/v isooctano	G115ISO	Gasolina base 3 com 15 % v/v isooctano	G315ISO
Gasolina base 1 com 5 % v/v tolueno	G15TOL	Gasolina base 3 com 5 % v/v tolueno	G35TOL
Gasolina base 1 com 10 % v/v tolueno	G110TOL	Gasolina base 3 com 10 % v/v tolueno	G310TOL
Gasolina base 1 com 15 % v/v tolueno	G115TOL	Gasolina base 3 com 15 % v/v tolueno	G315TOL
Gasolina base 2 com 5 % v/v etanol	G25ETOH	Gasolina base 4 com 5 % v/v etanol	G45ETOH
Gasolina base 2 com 15 % v/v etanol	G215ETOH	Gasolina base 4 com 15 % v/v etanol	G415ETOH
Gasolina base 2 com 25 % v/v etanol	G225ETOH	Gasolina base 4 com 25 % v/v etanol	G425ETOH
Gasolina base 2 com 5 % v/v isooctano	G25ISO	Gasolina base 4 com 5 % v/v isooctano	G45ISO
Gasolina base 2 com 10 % v/v isooctano	G210ISO	Gasolina base 4 com 10 % v/v isooctano	G410ISO
Gasolina base 2 com 15 % v/v isooctano	G215ISO	Gasolina base 4 com 15 % v/v isooctano	G415ISO
Gasolina base 2 com 5 % v/v tolueno	G25TOL	Gasolina base 4 com 5 % v/v tolueno	G45TOL
Gasolina base 2 com 10 % v/v tolueno	G210TOL	Gasolina base 4 com 10 % v/v tolueno	G410TOL
Gasolina base 2 com 15 % v/v tolueno	G215TOL	Gasolina base 4 com 15 % v/v tolueno	G415TOL

3.2.1. PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

De um modo geral, a pressão de vapor de um líquido volátil é a pressão exercida pelos vapores do mesmo em espaço confinado. Em outras palavras, é a força por unidade de área exercida sobre a superfície do líquido. Para hidrocarbonetos puros a pressão de vapor depende da temperatura e da entalpia de vaporização. Para as gasolinas, que são misturas de hidrocarbonetos, depende das concentrações relativas e das interações dos constituintes das misturas.

Para determinação da pressão de vapor de uma mistura de hidrocarbonetos em uma determinada temperatura é necessário conhecer a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido. Desta forma o espaço ocupado pelo vapor deve conter unicamente o vapor em equilíbrio ou devemos conhecer a pressão parcial dos hidrocarbonetos. Considerando que a composição do líquido varia à medida que os componentes mais voláteis vaporizam, a pressão de vapor do produto variará em função da composição do líquido. Portanto deve-se conhecer as quantidades relativas dos gases no volume livre e a pressão total do sistema. Para hidrocarbonetos puros, o procedimento para determinação da pressão de vapor é simples uma vez que efetuando vácuo no sistema pode-se remover todos os gases, sobrando unicamente o

vapor em equilíbrio com o líquido. No caso da gasolina este procedimento não se aplica, uma vez que aplicando vácuo no sistema remove-se a parcela de componentes voláteis.

Para avaliar a entalpia de vaporização das gasolinas foram desenvolvidos protótipos para medir a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido em função da temperatura. As etapas envolvidas na concepção do equipamento estão descritas a seguir.

3.2.1.1. PROTÓTIPO 1

O primeiro protótipo foi concebido de forma simples. Este é constituído de um cilindro de aço inox de 75 mL revestido com uma resistência elétrica de 200 W (110 V) acoplada a um controlador eletrônico de temperatura com sensor de temperatura na parte externa do cilindro. No interior do cilindro, no seio do líquido, encontra-se um termopar do tipo K para indicação e registro da temperatura do líquido. A medida da pressão no interior do cilindro é feita utilizando um sensor de pressão diferencial do tipo membrana entre o ambiente e o sistema. A Figura 3.1 apresenta um esquema do equipamento construído.

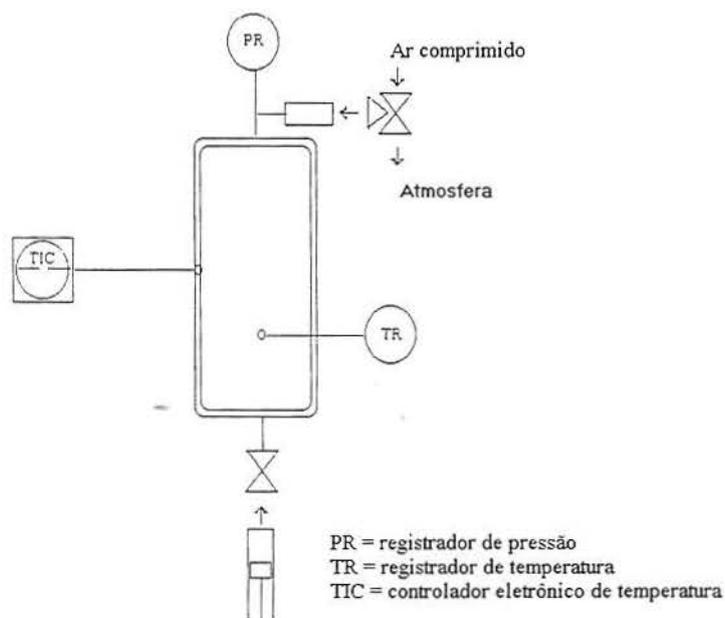


Figura 3.1 - Esquematização do protótipo 1

Os sinais de temperatura e pressão foram digitalizados através do sistema de aquisição de dados. Para a calibração do sensor de pressão no intervalo de 100 a 200 kPa utilizou-se

uma coluna de mercúrio. A calibração dos sensores de temperatura, entre 30°C e 90°C, foi efetuada em um banho termostático com termômetro de bulbo de mercúrio calibrado. Adicionalmente realizou-se teste de estanqueidade monitorando-se a pressão com o tempo, sem injeção de amostra. A pressão do sistema não variou mais que 1 % do diferencial máximo de pressão aplicado nos ensaios em um intervalo de 1 hora.

Os ensaios de medida da pressão de vapor com protótipo 1 foram executados de acordo com seguinte protocolo:

- Utilizando-se ar comprimido através da válvula de três vias o interior do cilindro é completamente purgado;
- Com a válvula de três vias posicionada para o ambiente, 20 mL de amostra a 0°C são introduzidos sob pressão atmosférica (~100 kPa);
- Com uma taxa de 2°C/min e as válvulas fechadas, o aquecimento é iniciado simultaneamente com a aquisição de dados via computador.

Através da Equação 3.1 de Clausius/Clapeyron integrada:

$$\ln(p/p^{\circ}) = -\Delta H_{\text{vap}} R^{-1}(1/T - 1/T^{\circ}) \quad 3.1$$

a representação do $\ln(p) \times 1/T$, fornece uma reta com coeficiente angular $-\Delta H_{\text{vap}} R^{-1}$ e coeficiente linear $\ln(p^{\circ}) + \Delta H_{\text{vap}}/(R T^{\circ})$.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶

No interior do cilindro, antes de fechar as válvulas e iniciar o aquecimento nos 55 mL da fase vapor existe ar atmosférico mais vapores dos hidrocarbonetos com uma pressão parcial igual a pressão de vapor para a temperatura do líquido. A pressão do sistema é igual a pressão do vapor do hidrocarboneto em equilíbrio com o líquido mais a pressão parcial do ar ($O_2 + N_2$). Para obter a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido para cada temperatura deve-se descontar a pressão parcial do ar atmosférico. A pressão parcial do ar pode ser estimada pela equação dos gases ideais: $p = n R T/V$. Como o líquido introduzido encontra-se a baixa temperatura, como primeira aproximação pode-se considerar que o número de mols (n) do ar no interior do cilindro após o fechamento das válvulas será constante e igual a $n = p_{\text{atm}} V/(R T_{\text{amb}})$, onde V é igual a 55 mL.

Os resultados do logaritmo $[\ln(p)]$ da pressão parcial do vapor (pressão medida menos a pressão dos inertes oxigênio e nitrogênio), em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}), para os compostos etanol e n-hexano estão apresentados na Figura 3.2. Os valores das entalpias de vaporização experimentais e de literatura para cada um dos compostos

analisados juntamente com os valores da pressão de vapor a 37,8°C estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores das entalpias de vaporização e pressão de vapor a 37,8°C experimentais e de literatura¹⁰⁷, para o etanol e o hexano.

Composto	H_{vap} (kJ mol ⁻¹) (tabelado)	H_{vap} (kJ mol ⁻¹) (experimental)	Pressão Vapor (kPa) (tabelado)	Pressão Vapor (kPa) (experimental)
Etanol	42,7	49,5	15,3	16,2
Hexano	33,6	26,8	34,4	41,5

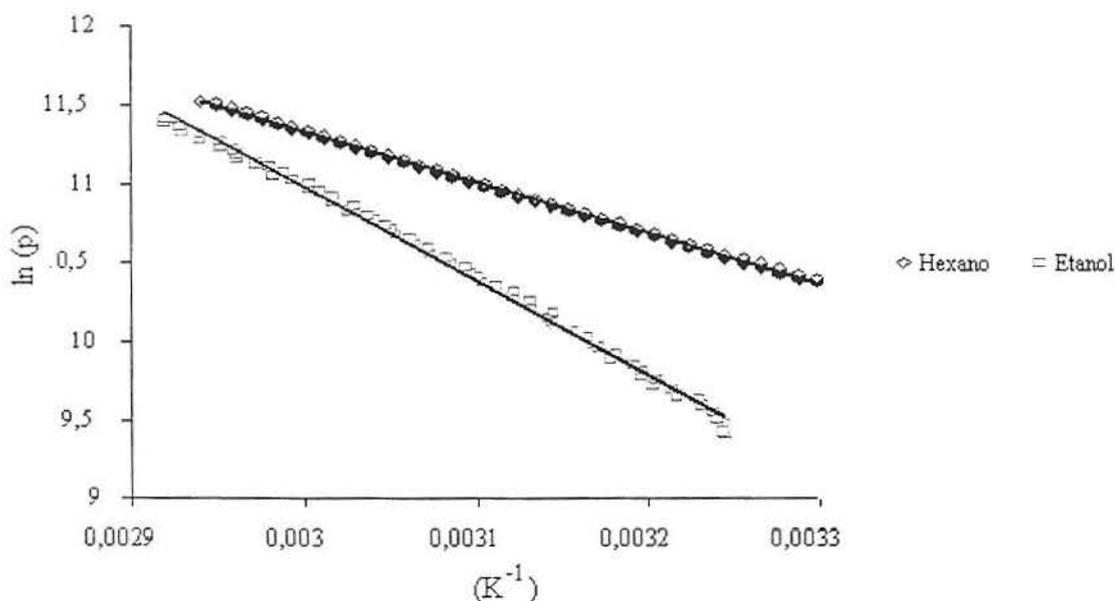


Figura 3.2 - Gráfico das medidas de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) com o protótipo 1 com etanol e hexano grau analítico.

Os resultados de entalpia de vaporização e pressão de vapor a 37,8°C para os ensaios conduzidos com o protótipo 1, observa-se uma discrepância considerável nos resultados experimentais em relação aos valores tabelados. Esta diferença se deve basicamente a correção na pressão de vapor em função da pressão parcial dos gases inertes. A pressão dos inertes é fortemente influenciada pela pressão de vapor do analito no início das medidas

3.2.1.2. PROTÓTIPO 2

Para minimizar o erro introduzido pela presença de ar atmosférico no interior do sistema os ensaios do protótipo 2 foram realizados sob vácuo, conforme Figura 3.3. Com auxílio de

uma bomba de vácuo conectada na válvula de três vias foi efetuado vácuo no cilindro antes da introdução da amostra. Neste caso, a amostra de líquido a 0°C é introduzida sob vácuo. Uma nova calibração do sensor de pressão foi realizado no intervalo entre 0,2 e 101 kPa utilizando uma coluna de mercúrio. Após efetuar vácuo no sistema, a pressão inicial do sistema é determinada durante 5 min. Após este período a amostra é introduzida, aguardando que o equilíbrio térmico seja atingido, o aquecimento em conjunto com a aquisição de dados é iniciada.

Os resultados do logaritmo da pressão [$\ln(p)$] do sistema em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) para os ensaios com isooctano e tolueno estão apresentados na Figura 3.4. A Tabela 3.3 apresenta os dados obtidos na literatura e os experimentais da entalpia de vaporização e pressão de vapor obtidos com o protótipo 2.

Tabela 3.3 - Valores experimentais e os obtidos na literatura¹⁰⁷ da entalpia de vaporização e pressão de vapor para o isooctano e o tolueno.

Composto	H_{vap} (kJ mol^{-1}) (tabelado)	H_{vap} (kJ mol^{-1}) (experimental)	Pressão Vapor (kPa) (tabelado)	Pressão Vapor (kPa) (experimental)
Isooctano	36,8	34,2	11,3	13,8
Tolueno	38,0	41,6	6,7	8,8

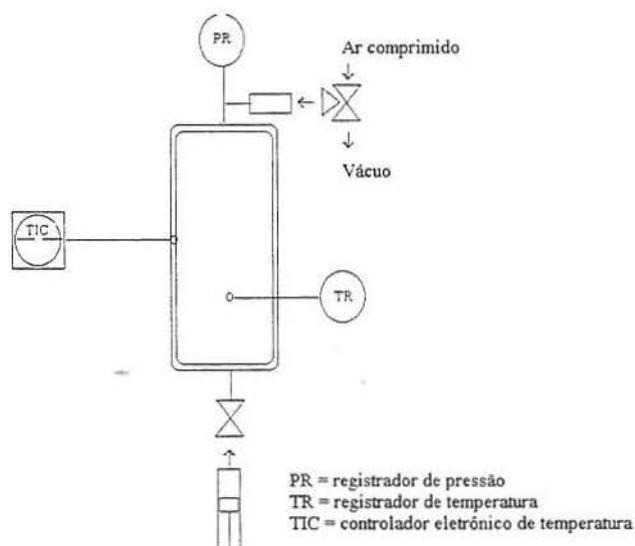


Figura 3.3 - Esquematização do protótipo 2

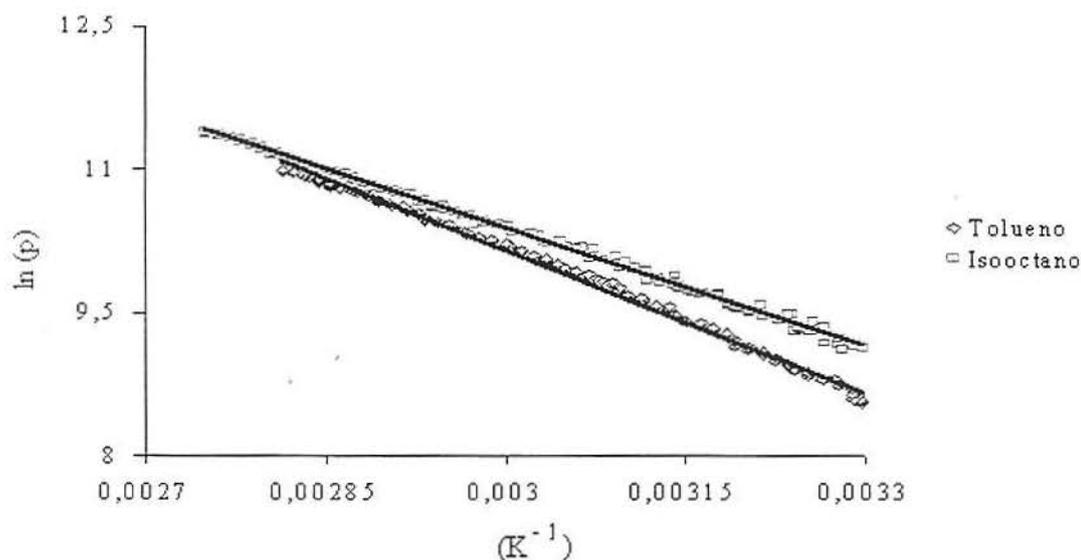


Figura 3.4 - Gráfico das medidas de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) obtidos com o protótipo2 utilizando isooctano e tolueno de grau analítico.

3.2.1.3. PROTÓTIPO 3

Em busca de melhores resultados e com o intuito de eliminar os desvios ocasionados devido a pressão parcial dos gases inertes, um novo sistema foi desenvolvido. Desta vez, utilizou-se duas câmaras conectadas através de uma válvula, uma de líquido com capacidade de 20 mL e uma de vapor com 55 mL. O conjunto completo está montado no interior de um banho termostaticado com controle eletrônico de temperatura. Na Figura 3.5 está apresentado o diagrama esquemático do protótipo 3. Neste novo equipamento existem dois sensores de temperatura, um para o líquido e outro para o vapor conectados ao sistema de aquisição de dados.

Na parte superior da câmara de vapor encontra-se uma válvula de três vias com as possibilidades de alinhamento para o sistema de vácuo, ar comprimido para purga ou fechamento. A conexão das câmaras de líquido e vapor é feita através de uma válvula de três vias que permite interligar as duas câmaras ou alinhar a câmara de líquido para o ambiente externo, desta forma é possível introduzir a amostra líquida no sistema minimizando a introdução de inertes.

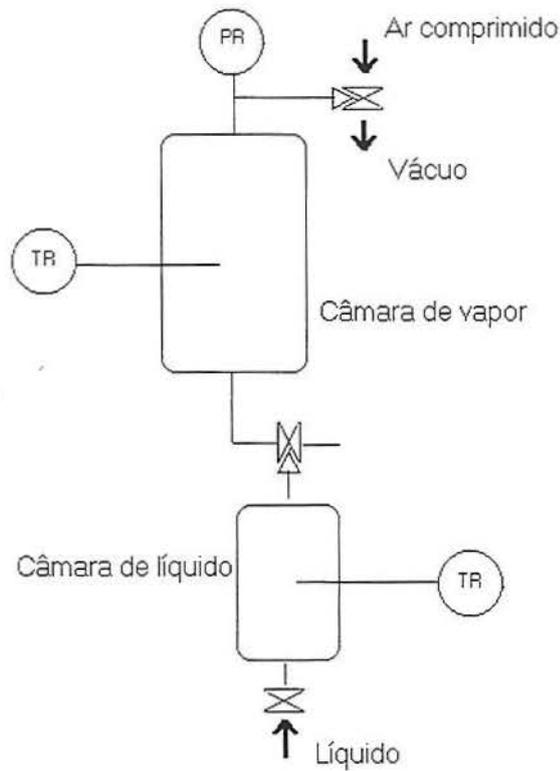


Figura 3.5 - Esquematização do protótipo 3.

Antes da introdução da amostra o sistema é purgado com ar comprimido e colocado sob vácuo até a sua estabilização. Após estabilização a válvula de três vias que interliga as duas câmaras é posicionada para o meio externo e a amostra a ser analisada é introduzida na câmara de líquido. No passo seguinte as duas câmaras são interligadas e o aquecimento é iniciado com uma taxa de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ juntamente com a aquisição de dados via computador.

Os resultados das entalpias de vaporização, pressão de vapor a $37,8^{\circ}\text{C}$ para os ensaios realizados com o protótipo 3 e valores obtidos da literatura para o etanol e isoocatano estão apresentados na Figura 3.6 e na Tabela 3.4. Como podemos constatar os desvios entre os valores obtidos nos ensaios e os tabelados são menores que 6 % indicando que o sistema proposto para o protótipo 3 está adequado para a realização dos ensaios com gasolina.

Tabela 3.4 - Valores experimentais e obtidos na literatura¹⁰⁷ de entalpia de vaporização e pressão de vapor a 37,8°C do etanol e isoocatano.

Composto	H_{vap} (kJ mol ⁻¹) (tabelado)	H_{vap} (kJ mol ⁻¹) (experimental)	Pressão Vapor (kPa) (tabelado)	Pressão Vapor (kPa) (experimental)
Etanol	42,7	45,2	15,3	18,1
Isoocatano	36,8	36,6	11,3	11,9

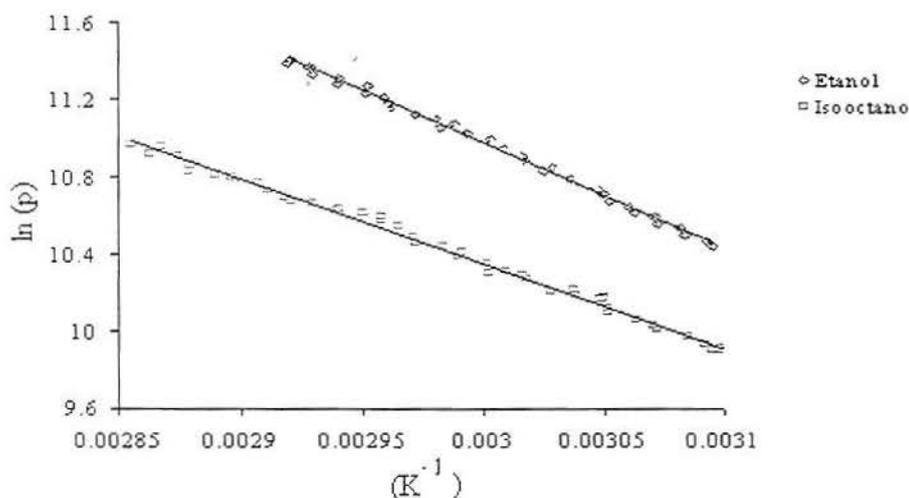


Figura 3.6 - Gráfico das medidas de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) com o protótipo 3 utilizando o etanol e o isoocatano.

A partir dos resultados de entalpia de vaporização e pressão de vapor a 37,8°C obtidos com o protótipo 3 para etanol e isoocatano pode-se constatar uma boa coerência dos resultados experimentais com os resultados tabelados. O maior desvio encontrado para o etanol pode ser justificado pela água, uma vez que o etanol é muito higroscópico e sua pureza é de aproximadamente 99,3 %. Com isso o protótipo 3 torna-se apto a realizar os ensaios para a determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 juntamente com suas formulações já especificadas na Tabela 3.1.

3.2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS GASOLINAS BASES

Para o estudo da composição química das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 juntamente com suas formulações com etanol, isoocatano e tolueno, conforme Tabela 3.1, é utilizado um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (DIC), sistema de aquisição de dados, sistema automático de introdução da amostra e coluna capilar de sílica

fundida de 100 m (0,25 mm de diâmetro interno) com fase estacionária de metil silicone com espessura do filme de 0,5 µm da SUPELCO. Como gás carreador utiliza-se Hélio 99,99 % de pureza, gás combustível Hidrogênio 99,9 % de pureza e Ar sintético grau analítico como oxidante. O sistema injetor permite a injeção da amostra no modo “split” (divisor de amostra). As condições de operação do cromatógrafo gasoso estão apresentados na Tabela 3.5.

A velocidade linear média de 30 cm s⁻¹ é calculada com base na vazão de gás pela coluna (mL min⁻¹) dividida pela seção transversal da coluna, este valor é fornecido pelo programa que gerencia o cromatógrafo. O valor da velocidade média linear é uma estimativa, uma vez que o cálculo baseia-se na utilização da densidade do gás que é muito suscetível as variações da pressão e temperatura. Para verificar a velocidade média linear do gás e ajustar os parâmetros para o cálculo dos tempos de retenção dos compostos utiliza-se metano. O tempo de retenção do metano, coletado em um frasco amostrador para gases e injetado manualmente no cromatógrafo gasoso, obtido é de 5,347 min. Considerando o tamanho nominal da coluna capilar de 100 metros, obtemos uma velocidade linear média de 31,2 cm s⁻¹. Valor consistente com o ajustado automaticamente pelo “software” do equipamento.

A Tabela 3.5 apresenta as condições de operação do cromatógrafo gasoso, utilizadas para as análises cromatográficas dos hidrocarbonetos.

Tabela 3.5 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chama para análise de hidrocarbonetos.

Programação de Temperatura da coluna	
Temperatura inicial	30°C
Tempo de equilíbrio	15 min
Taxa de aquecimento	2°C min ⁻¹
Temperatura final 1	60°C min ⁻¹
Taxa de aquecimento	1°C min ⁻¹
Temperatura final	180°C
Injetor	
Temperatura	250°C
Razão “split”	200:20
Tamanho da amostra	0,5 µL
Detector	
Tipo	Ionização chama
Temperatura	300°C
Gás combustível	Hidrogênio (~ 30 mL min ⁻¹)
Gás oxidante	Ar sintético (~250mL min ⁻¹)
Gás carreador	
Tipo	Hélio
Velocidade média linear	~ 30 cm s ⁻¹

A determinação dos tempos de retenção e os índices de Kovats foi efetuado através da injeção de uma amostra padrão de nafta (Quantitativa Reference Naftha Standart, 4-8265-U-Supelco). Os tempos de retenção e os índices de Kovats⁵⁹⁻⁶³ para cada um dos constituintes da amostra padrão de nafta estão apresentadas no Anexo I. Para confirmar os tempos de retenção dos compostos n-pentano, n-hexano, benzeno e n-heptano preparou-se um outro padrão (padrão 1) o qual foi injetado no cromatógrafo. O padrão consiste de uma mistura de hidrocarbonetos com a seguinte composição molar: 0,5 % benzeno, 1 % de n-hexano e 1 % de n-heptano em n-pentano, preparado com auxílio de uma balança analítica. As amostras foram colocadas em frascos de 2 mL, próprios para o amostrador automático do equipamento, os quais são fechados hermeticamente para evitar perdas dos voláteis. Injeta-se 0,5 µL dos padrões registrando-se os seus tempos de retenção. Os tempos de retenção dos padrões servem para o cálculo dos Índices de Kovats que são tomados como base para a determinação dos componentes eluídos da gasolina juntamente com os valores dos fatores de resposta^{55, 58} e pesos moleculares para determinação de sua massa molecular média. Os tempos de retenção dos compostos do padrão 1 e do padrão de nafta (Quantitativa Reference Naftha Standart, 4-8265-U-Supelco) estão apresentadas na Tabela 3.6. Com base nos resultados apresentados observa-se uma concordância nos tempos de retenção dos compostos do padrão 1 com a amostra padrão de nafta. A diferença máxima observada nos tempos de retenção foi de aproximadamente 6 segundos para o n-heptano.

Tabela 3.6 - Tempos de retenção da amostra padrão 1 e padrão de nafta SUPELCO.

Composto	Média tempo retenção padrão 1 (min)	Média tempo retenção padrão nafta (min)
Pentano	7,76	7,74
n-hexano	11,79	11,79
Benzeno	15,66	15,67
n-heptano	21,50	21,56

Também com o objetivo de avaliar e confirmar os tempos de retenção e índices de Kovats é injetada uma amostra padrão de gasolina A certificada, da Petrobras, conhecida como gasolina Podium. Esta é uma gasolina de maior octanagem, com baixo teor de enxofre, elevada estabilidade e com um padrão ambiental que a Europa exigirá a partir de 2005.^{10, 108} Para facilitar a visualização dos resultados, denomina-se a gasolina Podium, neste estudo, de GB.

De posse dos tempos de retenção das parafinas padrões utilizadas para o cálculo dos índices de Kovats, determina-se a composição média da GB. Os tempos de retenção em ordem crescente e os índices de Kovats para cada um dos constituintes em ordem de saída (eluição) com porcentagens de área superiores a 0,2 % estão apresentados na Tabela 3.7, juntamente com a massa molecular média. As proporções molares dos constituintes são calculadas com base nos fatores de resposta encontrados na literatura.^{55, 58} Para determinação dos índices de Kovats utiliza-se o padrão de nafta onde cada componente é identificado por ordem de eluição no cromatograma gerado diretamente com o cromatograma padrão.

Tabela 3.7 - Tempos de retenção, índices de Kovats e porcentagem molar da gasolina base GB.

Composto	Tempo retenção (min)	Índice de Kovats	Porcentagem Molar (%)
n-butano	6,205	400	1,89
Isopentano	7,208	465	7,20
n-pentano	7,752	500	4,07
2,2-dimetilbutano	8,781	525	0,40
Ciclopentano	9,870	552	0,94
2,3-dimetilbutano	9,934	554	1,47
2-metilpentano	10,112	558	1,67
3-metilpentano	10,816	576	0,72
n-hexano	11,791	600	0,82
Metilciclopentano	13,657	619	0,60
2,4-dimetilpentano	13,974	622	1,41
Benzeno	15,674	640	0,17
Ciclohexano	16,582	649	0,28
2,3-di metilpentano	17,739	661	0,88
2,2,4-trimetilpentano	20,111	685	19,07
Metilciclohexano	24,001	725	0,13
1-cis-2-trans-4-trimetilciclopentano	26,000	729	2,70
2,5-dimetilhexano	26,259	730	2,93
2,3,4-trimetilpentano	28,541	745	7,90
Tolueno	29,035	748	8,80
2, 3-metiletilpentano	30,310	756	2,65
3-etilhexano	34,333	783	0,74
Etilbenzeno	45,399	837	1,29
1,3-dimetilbenzeno	47,301	845	5,28
1,4-dimetilbenzeno	47,529	846	2,31
1,2-dimetilbenzeno	52,439	868	4,01
n-propilbenzeno	68,798	945	0,56
1,3-metiletilbenzeno	70,450	953	3,30
1,4-metiletilbenzeno	70,806	955	1,53
1,3,5-trimetilbenzeno	71,979	961	2,17
1,2-metiletilbenzeno	73,571	968	1,06
1,2,4-trimetilbenzeno	76,242	982	7,97
1,2,3-trimetilbenzeno	80,334	1003	1,47
1-metil-3-n-propilbenzeno	84,518	1007	0,20
c12 (não identificado)	112,160		0,48
Massa Molecular Média (g mol ⁻¹)		104 g mol ⁻¹	

Na Tabela 3.8 está registrada a composição da GB por tipo de grupo e número de carbonos, em proporções molares.

Tabela 3.8 - Registro da composição da GB por tipo de grupo e número de carbonos (em fração molar).

	n-Parafinas	Isoparafinas	Aromáticos	Naftênicos
C ₄	1,87	0,13	-	-
C ₅	4,02	7,15	-	0,93
C ₆	0,82	4,22	0,16	0,87
C ₇	0,11	2,71	8,71	0,41
C ₈	-	33,29	12,75	2,67
C ₉	-	0,25	18,06	-
C ₁₀	-	-	0,69	-
C ₁₂	-	0,47	-	-
Total por grupo	6,83	48,22	40,37	4,88

Acertados as condições de análise, conforme descrito acima, injeta-se as mostras de G1, G2, G3 , G4 e suas formulações para determinação das respectivas composições.

3.2.3. MEDIDAS DE DESEMPENHO EM TESTE COM MOTOR

A eficiência do processo de combustão nos motores a ciclo Otto (ignição por centelha) depende de vários aspectos. Pode-se salientar como aspecto relevante na eficiência do ciclo térmico a temperatura do processo de combustão. Esta variável depende basicamente da taxa de compressão e da relação ar/combustível. Outro fator importante é a qualidade do combustível. Combustíveis com elevada octanagem podem ser utilizados em motores com altas taxas de compressão, conseqüentemente a temperatura do processo de combustão aumenta juntamente com a eficiência térmica do ciclo.

3.2.3.1. DETERMINAÇÃO DO PROTOCOLO DO TESTE COM MOTOR

Neste trabalho, a qualidade dos combustíveis com relação a eficiência do processo de combustão é avaliada em ensaios de consumo específico (energia entregue no eixo por unidade de volume) do combustível. Nestes ensaios são efetuadas medidas de potência entre o motor (energia por unidade de tempo) e vazão de combustível (volume alimentado na unidade tempo). A relação entre a potência entregue no eixo e a vazão de combustível

fornece a quantidade de energia do combustível (na forma de entalpia de combustão) transformada em trabalho por unidade de volume.

As medidas do consumo específico de combustível são realizadas empregando um motor mono-cilindro de 250 cm³ de cilindrada com potência nominal de 7,5 Hp (4000 W) conforme descrito no item 3.1.1. Este motor está acoplado a um gerador de energia elétrica. A energia elétrica produzida no gerador alimenta o aparelho de ar condicionado de 7500 Btu (2198 W). A tensão (voltagem) e a corrente (amperagem) elétrica que alimenta o aparelho de ar condicionado é registrada continuamente no sistema de aquisição de dados via computador. O produto da voltagem pela corrente elétrica fornece a potência consumida pelo aparelho de ar condicionado. O aparelho de ar condicionado possui correção do fator de potência igual a 0,99. Considerando-se que a eficiência do gerador também se aproxima da unidade, a potência medida deverá ser uma excelente aproximação da parcela da entalpia de combustão transformada em trabalho na unidade de tempo por unidade de volume de combustível.

A medida da vazão de combustível que alimenta o motor é feita com o auxílio de uma bureta graduada de 500 mL. Medindo-se o tempo transcorrido entre o volume de 50 em 50 mL e plotando-se estes valores em um gráfico do volume de combustível consumido em função do tempo obtemos uma reta com coeficiente angular igual a vazão média de combustível.

Ar e combustível são misturados no carburador e introduzidos na câmara de combustão. Após a compressão ocorre a combustão, expansão e finalmente a expulsão dos produtos de combustão para a atmosfera. A amostragem dos gases da descarga é efetuada através de uma canalização que conduz uma parcela dos gases da descarga a uma serpentina com água gelada que condensa a maior parte da água gerada no processo de combustão em um reservatório de inox provido de válvula para coleta. Uma parcela dos gases da descarga são comprimidos passando por uma segunda serpentina e posterior armazenamento em um segundo cilindro de inox provido de uma válvula de contra pressão. Um manômetro possibilita a medição da pressão interna para permitir a correta amostragem dos gases da descarga em um cilindro amostrador e posterior análise em cromatógrafo com detector de condutividade térmica.

A Figura 3.7 representa esquematicamente o sistema para avaliação do desempenho dos combustíveis para teste com motor.

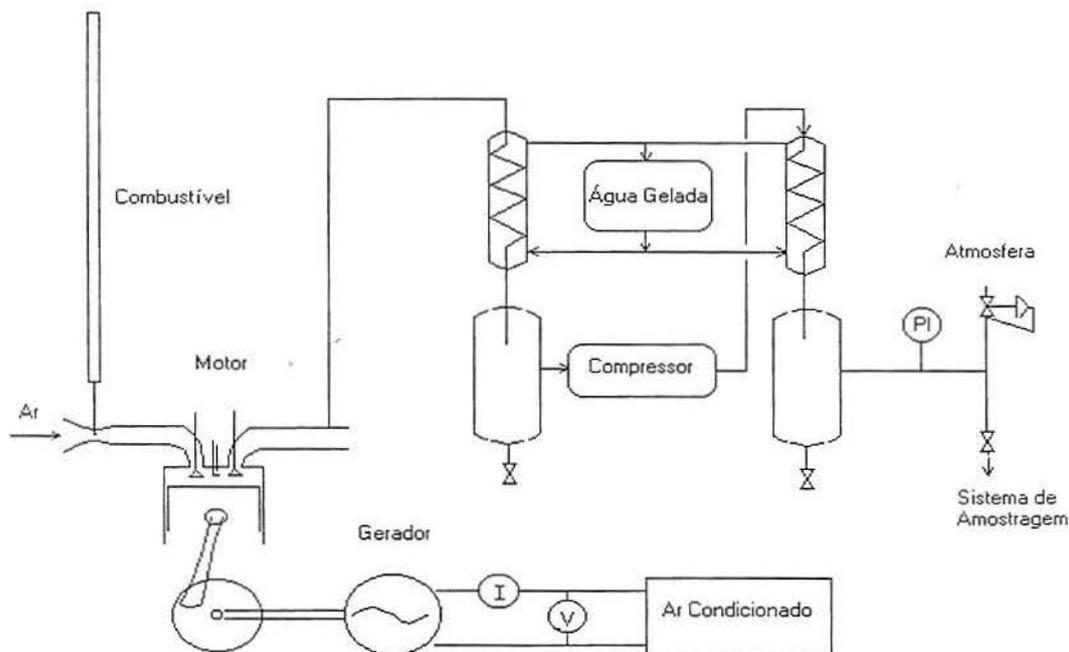


Figura 3.7 - Representação esquemática do sistema para avaliação do desempenho dos combustíveis.

Para início dos testes, condiciona-se o motor por cerca de 10 minutos, para o aquecimento e estabilização de temperaturas. Liga-se o sistema de refrigeração para manter a água do sistema de resfriamento dos gases da descarga na temperatura entre 5°C e 8°C. O aparelho de ar condicionado é ligado a plena carga aguardando a estabilização do consumo de energia. Com o sistema motor/gerador/ar-condicionado em regime, o combustível para o motor passa a ser alimentado a partir de um bureta graduada de 500 mL. O motor inicialmente funciona com a gasolina do tanque. Após a estabilização do sistema, fecha-se a válvula de três vias para esvaziar a cuba do carburador. Quando há sinal sonoro de falta de combustível permite-se a passagem do combustível a partir da bureta. Aguarda-se aproximadamente 2 minutos repetindo-se o procedimento acima por mais duas vezes para que haja a troca completa de combustível e a certeza que o consumo do motor seja somente do combustível que provém da bureta. Os sinais da corrente e voltagem para o aparelho de ar-condicionado são registrados através do sistema de aquisição de dados para o cálculo da potência. Para coleta dos gases da descarga, deve-se ter o cuidado para coletar os gases provenientes da combustão do combustível ensaiado. Antes da coleta final o sistema sofre cerca de três lavagens com a própria amostra.

3.2.3.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA

Para a análise dos gases da descarga utiliza-se um cromatógrafo com Detector Condutividade Térmica (TCD) modelo GC 17A Shimadzu equipado com colunas empacotadas Porapak e Peneira Molecular que operam em série ou “by-pass”. Após a coleta dos gases, conforme Figura 3.7, o cilindro é conectado a um “loop” de 300 µL para injeção da amostra no cromatógrafo. A amostra primeiramente passa em série através das duas colunas Porapak/Peneira Molecular para a detecção do hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono, após 17 minutos é feito o acionamento do sistema de válvulas para desviar o fluxo da segunda coluna (peneira molecular) detectando o dióxido de carbono. Este procedimento evita que ocorra contaminação na peneira molecular com CO₂, água e compostos orgânicos. As condições de análise estão apresentadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Condições de análise para cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica.

Gás arraste	Hélio 99,99 % pureza
Pressão na Coluna	180 kPa
Temperatura Detector	250°C
Temperatura Injetor	150°C
Temperatura Inicial	35°C

3.2.3.2.1. RESULTADOS PRELIMINARES

3.2.3.2.1.1. CÁLCULO DO FATOR DE RESPOSTA PARA O HIDROGÊNIO

Para cálculo do fator de resposta do hidrogênio é utilizado uma mistura padrão com 5 % v/v hidrogênio em argônio, através da fração molar e da área obtida por cromatografia. As áreas obtidas encontram-se na Tabela 3.10. As condições de análise utilizadas são as mesmas utilizadas para as amostras dos gases da descarga do motor.

Tabela 3.10 - Áreas médias, em unidades de área (u.a), da mistura padrão de 5 % v/v de hidrogênio em argônio obtidas em triplicata através da injeção direta no cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica.

Composição mistura	Áreas (u.a)		
Hidrogênio	20809	21152	20190
Argônio	28725159	28022535	27648053
Área Total	28745968	28043687	27668244

O cálculo do fator de resposta do hidrogênio é realizado de acordo com a Equação 3.2:

$$x = (A_{H_2}/f_{rH_2}) / [(A_{H_2}/f_{rH_2}) + (A_{Ar}/f_{rAr})] \quad 3.2$$

Onde:

x = fração molar do hidrogênio na mistura padrão

A_{H_2} = Área do Hidrogênio

f_{rH_2} = Fator de resposta do Hidrogênio

A_{Ar} = Área do Argônio

f_{rAr} = Fator de resposta do Argônio

Sendo a fração molar do hidrogênio na mistura igual a 0,05; o fator de resposta do argônio encontrado na literatura igual a 42⁵⁸ e as áreas obtidas por cromatografia calcula-se o fator de resposta do hidrogênio com auxílio da Equação 3.2.

Para injeção 1:

$$0,05 = (20809/f_{rH_2}) / [(20809/f_{rH_2}) + (28725159/42)]$$

$$f_{rH_2} = 0,58$$

De maneira análoga calcula-se para as injeções 2 e 3 encontrando-se os resultados mostrados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Resultados dos $f_{r_{H_2}}$ calculados a partir das áreas obtidas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica, fração molar do hidrogênio na mistura padrão utilizada.

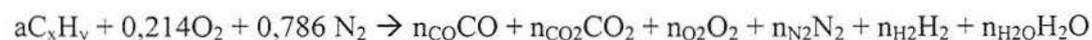
Composto	Fator de resposta				
	1	2	3	Média	Desvio Padrão
Hidrogênio	0,58	0,60	0,59	0,59	±0,008

3.2.3.2.1.2. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR HIDROGÊNIO/CARBONO

A determinação da composição dos gases de combustão é realizada através da análise cromatográfica dos gases na descarga e é efetuada em base seca, sem considerar a água gerada no processo de combustão.

Desta forma, pode-se determinar a relação molar média Hidrogênio/Carbono dos constituintes do combustível. Pelo balanço estequiométrico da equação de oxidação do combustível obtemos os coeficientes estequiométricos, a partir dos quais é possível obter a relação Hidrogênio/Carbono conforme descrito a continuação.

Tomando como base um mol de ar atmosférico obtém-se a equação estequiométrica molar conforme está indicada abaixo:



Onde:

$$n_{N_2} = 0,786.$$

A partir da fração molar dos gases de combustão em base seca, a composição relativa dos constituintes dos gases de combustão é determinada empregando as equações estequiométricas do processo de combustão. Uma vez que o ar que alimenta o processo de combustão é ar atmosférico e de composição constante, a relação molar oxigênio/nitrogênio nos reagentes é fixa e igual $n_{N_2}/n_{O_2} = 3,673$. Consequentemente, para cada mol de nitrogênio presente nos gases de combustão 1,272 mols de ar atmosférico são introduzidos no processo. As frações molares dos gases da descarga em base seca para os ensaios provenientes da combustão da gasolina base e das formulações GB5IS, GB15IS e GB25IS estão apresentadas na Tabela 3.12.

Os fatores de resposta utilizados para o nitrogênio, oxigênio, dióxido e monóxido de carbono são os encontrados na literatura⁵⁸, enquanto para o hidrogênio utiliza-se o valor de 0,59; calculado conforme o item 3.2.3.2.1.1.

Sabendo-se que:

x_{N_2} = fração molar do nitrogênio nos gases de combustão em base seca

$$x_{N_2} = (A_{N_2}/fr_{N_2})/(\sum A_i/fr_i) = n_{N_2}/\sum n_i = 0,786/\sum n_i$$

Onde:

$\sum n_i$ é o somatório dos mols de gases da combustão (N_2 , O_2 , CO_2 , CO e H_2)

$$x_{CO} = n_{CO}/\sum n_i$$

$$x_{CO_2} = n_{CO_2}/\sum n_i$$

$$n_{O_2} = x_{O_2} * \sum n_i$$

$$n_{H_2} = x_{H_2} * \sum n_i$$

Para o balanço do carbono:

$$a x = n_{CO} + n_{CO_2}$$

Para o balanço do hidrogênio:

$$a y = 2n_{H_2} + 2n_{H_2O}$$

Para o balanço do oxigênio:

$$2 * 0,214 = n_{CO} + 2n_{CO_2} + 2n_{O_2} + n_{H_2O}$$

Dividindo-se o valor obtido pelo balanço do número de hidrogênios pelo de número de carbonos, obtém-se a relação H/C.

Abaixo é demonstrado o cálculo para a relação H/C para a GB5IS utilizando-se as médias das frações molares constantes na Tabela 3.12.

$$n_{N_2} = 0,786$$

$$0,768 = 0,786/\sum n_i$$

$$\sum n_i = 1,023$$

$$n_{CO} = 0,070 * 1,023 = 0,072$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,115 * 1,023 = 0,118$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,008 * 1,023 = 0,0082$$

$$n_{\text{H}_2} = 0,039 * 1,023 = 0,0398$$

Balanço do carbono:

$$n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} = a x$$

$$0,072 + 0,118 = a x$$

$$a x = 0,190$$

Balanço do oxigênio:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + 2n_{\text{O}_2} + 2n_{\text{CO}_2} = 2 * 0,214$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,428 - (0,072 + 2 * 0,118 + 2 * 0,0082)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1036$$

Balanço do hidrogênio:

$$a y = 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{H}_2}$$

$$a y = 2 * 0,1036 + 2 * 0,0398$$

$$a y = 0,2868$$

Montando sistema

$$a y = 0,2868$$

$$\underline{a x = 0,1900}$$

$y/x = 1,51$. Salienta-se que a relação y/x equivale a H/C.

Através da cromatografia gasosa com detector de ionização por chama e com utilização de coluna capilar, a massa molecular média da gasolina base encontrada é de 104 g mol^{-1} e fórmula molecular média de $\text{C}_{7,53}\text{H}_{13,73}$, fornecendo então a relação H/C de 1,82.

A Tabela 3.13, também apresenta a relação H/C obtida por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para as formulações GB5IS, GB15IS e GB25IS. O cálculo da relação H/C para as formulações citadas para a cromatografia com detector de ionização por chama é realizado a partir da massa molecular média da GB juntamente com o auxílio das massas da GB e dos aditivos constantes na Tabela 3.14.

Tabela 3.12 - Frações molares dos gases de descarga em base seca para os ensaios provenientes da combustão das formulações GB5IS, GB15IS e GB25IS.

Formulações	Frações molares dos gases de combustão				
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂
GB5IS	0,780	0,009	0,120	0,070	0,026
	0,763	0,009	0,112	0,070	0,040
	0,760	0,007	0,112	0,070	0,050
Média	0,768	0,008	0,115	0,070	0,039
Desvio padrão	± 0,011	± 0,001	± 0,005	--	± 0,010
GB15IS	0,769	0,007	0,114	0,068	0,040
	0,776	0,009	0,116	0,067	0,032
	0,765	0,009	0,114	0,070	0,040
Média	0,770	0,008	0,115	0,068	0,037
Desvio padrão	± 0,005	± 0,001	± 0,001	± 0,002	± 0,005
GB25IS	0,767	0,009	0,112	0,071	0,041
	0,761	0,009	0,112	0,069	0,048
	0,765	0,009	0,112	0,071	0,042
Média	0,764	0,009	0,112	0,070	0,044
Desvio padrão	± 0,003	--	--	± 0,001	± 0,004

Tabela 3.13 - Relação H/C obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (DIC) e condutividade térmica (DCT).

Formulações	Estimado pela GB por DIC	DCT
GB5IS	1,84	1,51
GB15IS	1,89	1,58
GB25IS	1,92	1,63

Tabela 3.14 - Pesagem da GB e isoocetano para as formulações GB5IS, GB15IS e GB25IS para cálculo da relação H/C por DIC.

Aditivo	GB (g)	Massa aditivo (g)
% isoocetano		
5	697,70	39,46
15	623,93	108,05
25	550,86	173,15

3.2.3.2.2. CONCLUSÕES PRELIMINARES

Observa-se uma sensível diferença entre as relações de H/C obtidas pelas duas técnicas, provavelmente ocasionado pela menor sensibilidade que apresenta a cromatografia com detector de condutividade térmica para a detecção de hidrogênio, pois este gás apresenta condutividade térmica próxima ao gás hélio. Desta forma o cálculo da concentração do hidrogênio apresenta um erro. A fração molar utilizada (0,05) também pode estar contribuindo para aumentar a diferença entre os dois métodos.

Conclui-se, desta forma, que não é possível determinar o percentual em área do hidrogênio através da metodologia aplicada. A partir de agora, o estudo será em torno da área percentual do monóxido de carbono e do oxigênio provenientes dos gases da exaustão do sistema estudado e não mais da relação H/C obtidos pela cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica.

Para isto são realizadas modificações no sistema de amostragem e detecção dos gases da descarga.

3.2.3.3. MODIFICAÇÕES NO PROTOCOLO DO TESTE COM MOTOR PARA AS ANÁLISES DOS GASES DE EXAUSTÃO

A amostragem dos gases provenientes do processo de combustão passa a ser on-line através de um novo sistema de cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica com conexão direta através de uma válvula de seis vias que permite que o loop de injeção seja carregado e posteriormente injetado na coluna cromatográfica empacotada (peneira molecular) utilizando um leito de peneira molecular para retenção da água e dióxido de carbono, com a simultânea aquisição de dados através da placa CIODAS08.

Os sinais obtidos referentes ao oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono, nesta mesma ordem de eluição. Os sinais são integrados obtendo-se a área proporcional a concentração do respectivo gás proveniente da exaustão do processo de combustão da amostra analisada. O sistema não é sensível a detecção de hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados. Conforme exposto no item 3.2.3.2.2, não será avaliada a relação H/C das gasolinas bases e suas formulações para comparação entre a cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica e detector de ionização de chama.

A metodologia para determinação da vazão, potência e trabalho específico segue conforme descrito nos itens anteriores.

Adicionalmente monitora-se, através de “log box”, as temperaturas do óleo do motor, dos gases da descarga e a do ar na entrada do carburador. Fotos, realizadas com auxílio de câmera digital, do sistema motor/gerador e coleta dos gases da exaustão encontram-se expostas no Anexo II.

Realizadas e otimizadas as metodologias acima descritas procede-se a análise para a determinação do desempenho em motor e análise dos gases da descarga da combustão em motor das gasolinas bases e suas formulações.

3.2.4. CURVAS DE DESTILAÇÃO

Para a determinação da curva de destilação é utilizado um destilador da marca Herzog HDA 627 e a metodologia descrita na ASTM D 86⁶⁵ ou NBR 9619.⁶⁶ A metodologia descreve alguns procedimentos que devem ser seguidos para realização do ensaio, conforme mostra a Tabela 3.15.

Tabela 3.15 -. Condições para determinação da destilação das amostras conforme ASTM D 86. [Fonte: Manual Destilador Herzog]

ASTM D 86 Grupo	Grp:0	Grp:1	Grp:2	Grp:3	Grp:4
Temperatura Frasco amostra	0 a 4.5°C	0 a 10°C	--	--	--
Temperatura amostra	0 a 4.5°C	0 a 10°C	0 a 10°C	Ambiente	Ambiente
Capacidade balão	100 ml	125 mL	125 mL	125 mL	125 mL
Diâmetro orifício placa	32 mm	38 mm	38 mm	50 mm	50 mm
Temperatura receptor	0 a 4°C	13 a 18°C	13 a 18°C	13 a 18°C	Ambiente
Temperatura condensador	0 a 1°C	0 a 1°C	0 a 4°C	0 a 4°C	0 a 60°C
Tempo p/ponto inicial	120 a 300 s	300 a 600 s	300 a 600 s	300 a 600 s	300 a 900 s
Tempo p/5%iniciais	60 a 75 s	60 a 75 s	60 a 75 s	--	--
Velocidade destilação	4 a 5 mL min ⁻¹				
Tempo p/ponto final	180 a 300 s	180 a 300 s	180 a 300 s	Máximo 300 s	Máximo 300 s
Tipo termômetro	7C/7F ou 8C/8F				
Tipo amostra	Solventes	Gasolinas	Querosene Gasolinas	Diesel Leve	Diesel Pesado

Conforme a Tabela 3.15, as gasolinas bases e suas formulações encontram-se no grupo 1. A metodologia descrita na ASTM D 86 deve ser seguida cuidadosamente, escolhendo-se as condições descritas na Tabela 3.15 para a determinação das curvas de destilação das gasolinas bases e suas formulações. Neste caso mede-se 100 mL da amostra na proveta graduada e transfere-se para o balão de destilação de 125 mL. Escolhe-se a chapa de aquecimento com o diâmetro adequado, coloca-se o balão no destilador, conecta-se o PT 100, coloca-se a proveta na câmara onde situa-se a saída do condensador, escolhe-se o programa de destilação para a gasolina certificando-se que os tempos para o ponto inicial, 5 % iniciais e final juntamente com a velocidade de destilação estejam dentro dos limites estabelecidos pela norma. Ao final da destilação relaciona-se as frações de evaporado com as respectivas temperaturas obtendo-se as curvas de destilação.

3.2.5. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Para determinação da densidade das gasolinas bases e suas formulações é utilizado um densímetro digital DMA 4500 – Anton Paar e com utilização da NBR 14065¹⁰⁹ ou ASTM D 4052.¹¹⁰ A calibração do equipamento é realizada com água ultrapura (padrão fornecido com o equipamento) com uma incerteza de $0,00001 \text{ g cm}^{-3}$ e nível de confiança de 95 %. Também realiza-se o ajuste normal através da injeção de água bidestilada e degaseificada a 20°C e pela comparação entre o valor encontrado e o da tabela de densidades a diversas temperatura¹¹¹ pode-se avaliar o desvio obtido e se necessário realizar nova calibração. Realizadas estas verificações e após a célula limpa e seca injeta-se aproximadamente 1,5 mL da amostra homogeneizada e livre de bolhas. Após alguns segundos o equipamento fornece o resultado automaticamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

4.1.1. COMPOSIÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4

A partir dos resultados dos cromatogramas obtidos das análises cromatográficas utilizando-se um cromatografo gasoso com detector de ionização de chama conforme metodologia descrita, no item 3.2.2, de materiais e métodos, determinou-se a composição e a concentração em percentual molar, volumétrico dos principais hidrocarbonetos presentes nas gasolinas bases denominados G1, G2, G3 e G4. Os compostos detalhados estão relacionados nos anexos III, IV, V e VI.

4.1.1.1. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G1

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados relativos a G1 para as frações de hidrocarbonetos em função do número de carbonos e dos grupos das n-parafinas, isoparafinas, naftênicos, olefinicos e aromáticos em função do percentual molar.

Tabela 4.2 - Composição da gasolina base G1 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar).

G1	n-Parafinas	Isoparafinas	Naftênicos	Olefinicos	Aromáticos	Total p/igual nº Carbono
C4	1,94	-	-	-	-	1,94
C5	1,61	3,60	0,29	0,05	-	5,55
C6	0,27	2,00	0,21	0,04	0,04	2,56
C7	0,05	1,74	0,14	-	50,9	52,8
C8	6,41	27,6	2,29	-	0,08	36,4
C9	-	0,4	-	-	-	0,4
C10	-	0,01	0,02	-	0,02	0,052
C11	-	0,01	-	-	-	0,01
Total Grupo	10,28	35,4	2,95	0,09	41,9	-

A gasolina base G1 caracteriza-se por ser praticamente isenta de olefinas e possuir um alto percentual de tolueno, aproximadamente 51 % molar de tolueno. As isoparafinas representam 35 % com cerca de 23 % molar do 2,2,4 trimetilpentano (isooctano). Tanto o tolueno como o isooctano conferem a gasolina alto poder antidetonante. O tolueno apresenta

os valores de 120,0 para RON (Research Octane Number) e 103,5 para MON (Motor Octane Number), enquanto o isooctano apresenta para RON e MON o valor de 100,0.⁴

Do grupo das isoparafinas, além do isooctano já citado acima, a gasolina base G1 apresenta cerca de 3,5 % molar de isopentano, 2 % molar do 2,4-dimetilhexano, 2% molar de 2,5-dimetilhexano.

A gasolina base G1 caracteriza-se por ser praticamente isenta de olefinas. Do grupo dos naftênicos possui cerca de 2% molar de 1,1,2 trimetilciclopentano. Para o grupo das normal parafinas apresenta aproximadamente 2% molar de n-butano, 1,5 % molar de n-pentano e 6 % molar de 2,3,4-trimetilpentano com percentuais molares em torno ou superiores a 1 %.

Os hidrocarbonetos que a compõe encontram-se basicamente na faixa de 7 e 8 carbonos representando 89 % molar.

A partir dos resultados da análise cromatográfica determina-se a massa molecular média de 101,5 g mol⁻¹ e fórmula molecular média de C_{7,4}H_{13,2}.

A densidade da gasolina G1 determinada em um densímetro digital, conforme descrito no item 3.2.5, apresenta um valor de 0,7541 g cm⁻³, o qual é relativamente elevado devido ao alto percentual de tolueno que a mesma possui.

4.1.1.2. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G2

Na Tabela 4.3, estão os resultados da composição obtida para a gasolina base G2.

De uma maneira geral, a gasolina base G2 apresenta 21 % molar de olefinas, 17 % molar de tolueno, 13 % molar de isooctano, 12 % molar de naftênicos e 17 % molar de n-parafinas.

Apresenta um perfil mais homogeneamente distribuído entre os grupos de hidrocarbonetos. O composto 1-hexeno é o principal constituinte do grupo das olefinas com cerca de 20 % molar.

Tabela 4.3 - Composição da gasolina base G2 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar).

G2	n-Parafinas	Isoparafinas	Naftênicos	Olefinicos	Aromáticos	Total p/igual nº Carbono
C4	1,1	-	-	0,02	-	1,1
C5	3,9	4,4	0,54	0,06	-	8,9
C6	3,51	4,99	3,07	20,7	0,37	32,6
C7	3,04	3,99	5,12	-	17,3	29,4
C8	5,2	22,75	2,77	0,02	0,22	26,5
C9	0,08	0,66	0,24	0,07	0,01	1,06
C10	-	0,01	0,01	-	0,01	0,03
Total Grupo	16,8	32,4	11,75	20,9	17,9	-

Comparando-se com a gasolina base G1, a gasolina base G2 possui um maior percentual molar em normal parafinas, distribuídos com cerca de 1 % molar em n-butano, 4 % molar em n-pentano, 3,5 % molar em n-hexano, 3 % molar em n-heptano, 5 % molar em n-octano e 3 % molar em 2,3,4-trimetilpentano constituindo os compostos deste grupo com percentuais molares em torno ou superiores a 1 %.

Para o grupo das isoparafinas a gasolina base G2, apresenta aproximadamente 4 % molar de isopentano, 2 % molar de 2-metilpentano, 1,5 % molar de 3-metilpentano, 1 % molar de 2-metilhexano, 1 % molar de 3-metilhexano, 1 % molar de 2,5-dimetilhexano, 1,5 % molar de 2,4-dimetilhexano e 1,5 % molar de 3-metilheptano.

O grupo dos naftênicos está representado com aproximadamente 12 % molar. Dentre estes os compostos estão o metilciclohexeno que contribui com cerca de 3 % molar, o 1,1,2-trimetilciclopenteno contribui com aproximadamente 2 % molar e o metilciclopenteno e ciclohexano que contribuem com cerca de 2 % cada.

A gasolina G2 caracteriza-se também por apresentar 43 % percentual molar de hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos o que lhe confere maior fração de hidrocarbonetos com maior volatilidade que G1. A gasolina base G2 é constituída por aproximadamente 29 % molar de compostos com sete carbonos, 26 % molar com oito carbonos e 1% molar com nove carbonos.

A partir dos resultados da análise cromatográfica determina-se a massa molecular média de 98,8 g mol⁻¹ e fórmula molecular média de C_{7,0}H_{14,3}.

A densidade da gasolina base G2 determinada em um densímetro digital, conforme descrito no item 3.2.5, apresenta um valor 0,7114 g cm⁻³.

4.1.1.3. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G3

Na Tabela 4.4, estão apresentados os resultados resumidos da análise cromatográfica obtida para a gasolina base G3.

Tabela 4.4 - Composição gasolina base G3 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar).

G3	n-Parafinas	Isoparafinas	Naftênicos	Olefinicos	Aromáticos	Total p/igual n° Carbono
C4	1,07	-	-	0,04	-	1,11
C5	5,07	5,1	0,65	0,06	-	11,0
C6	5,10	6,5	4,3	10,5	0,51	27,1
C7	4,4	5,2	7,2	-	16,6	33,4
C8	5,2	16,65	3,15	0,01	0,41	25,4
C9	0,12	0,6	0,3	0,07	-	1,0
C10	-	-	-	-	-	-
C11	-	-	-	-	-	-
Total Grupo	21,0	34,2	14,6	10,7	17,5	-

De uma maneira geral, a gasolina base G3 apresenta 21 % molar em n-parafinas, 34 % em isoparafinas sendo 10 % molar em isooctano, 15 % molar em naftênicos, 11 % molar em olefinicos e 17 % molar em tolueno.

A gasolina base G3 apresenta aproximadamente 10 % molar em 1-hexeno para o grupo das olefinas. Também apresenta em torno de 1 % molar de n-butano, 5 % molar em n-pentano, 5 % molar em hexano, 4 % molar em n-heptano, 2 % molar em n-octano e 3 % em 2,3,4-trimetilpentano para o grupo das n-parafinas. O grupo dos naftênicos é constituído por aproximadamente 2 % molar em metilciclopentano, 2 % molar de ciclohexano e 5 % molar do metilciclohexano.

Possui aproximadamente 10 % molar de isooctano, 5 % molar de isopentano, 1 % molar de 2,3-dimetilbutano, 3 % molar de 2-metilpentano, 2 % molar de 3-metilpentano, 2 % molar de 2-metilhexano, 2 % molar de 3-metilhexano, 1 % molar de 2,5-dimetilhexano, 1 % molar de 2,4-dimetilhexano, 2 % molar em 2-metilheptano, 2 % molar em 3-metilheptano os quais são os compostos do grupo das isoparafinas.

É constituída por aproximadamente 39 % molar em compostos que possuem entre quatro e seis carbonos e 58 % molar são constituídos por compostos com sete e oito carbonos.

A partir dos resultados da análise cromatográfica determina-se a massa molecular média de $99,0 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular média de $\text{C}_{7,0}\text{H}_{14,4}$.

A densidade da gasolina base G3 determinado em um densímetro digital, conforme descrito no item 3.2.5, apresenta um valor de $0,714 \text{ g cm}^{-3}$.

4.1.1.4. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BASE G4

Finalmente, na Tabela 4.5, estão os resultados resumidos da análise cromatográfica obtida para a gasolina base G4.

A gasolina base G4 apresenta cerca de 22 % molar em n-parafinas, 37 % molar em isoparafinas sendo 12 % molar em isooctano, 37 % molar em naftênicos, 3 % molar de aromáticos e praticamente isenta de olefinas.

A gasolina base G4 caracteriza-se por apresentar o maior percentual molar, em torno de 62 %, de hidrocarbonetos compreendidos entre quatro e seis carbonos, o que vai se refletir em suas características de volatilidade.

Tabela 4.5 - Composição da gasolina base G4 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar).

G4	n-Parafinas	Isoparafinas	Naftênicos	Olefinicos	Aromáticos	Total p/igual n° Carbono
C4	1,31	-	-	-	-	1,36
C5	5,3	5,7	0,82	0,1	-	11,9
C6	7,84	11,70	27,74	0,23	0,42	47,94
C7	3,2	4,22	5,30	0,01	2,57	15,3
C8	4,4	14,7	2,52	0,02	0,21	21,8
C9	0,07	0,59	0,264	0,14	-	1,12
C10	-	-	0,01	-	-	0,01
C11	-	-	-	-	-	-
Total Grupo	22,1	36,9	36,65	0,50	3,20	-

A gasolina G4 diferencia-se também por apresentar em torno de 37 % molar em naftênicos distribuídos entre hidrocarbonetos com seis, sete e oito carbonos, dos quais o que se apresenta em maior proporção molar é o ciclohexano com aproximadamente 26 %. Também apresenta em torno de 2 % molar do metilciclopentano, 3 % molar do metilciclohexano, 1 % molar de 1,1,2-trimetilciclopentano. Os hidrocarbonetos naftênicos caracterizam-se por terem mais altos número de octanas, ambos RON e MON, do que os hidrocarbonetos com igual número de carbonos de cadeia aberta. Assim, conforme citado por Guibet⁴, o RON do n-hexano é 24,8 comparado com 83 para o ciclohexano.

G4 é praticamente isenta de olefinas e possui, para o grupo dos aromáticos, aproximadamente 2,5 % molar em tolueno.

Apresenta para o grupo das isoparafinas cerca de 6 % molar de isopentano, 1,5 % molar de 2,3-dimetilbutano, 5 % molar de 2-metilpentano, 4 % molar em 3-metilpentano, 1 % molar em 2-metilhexano, 1 % molar em 3-metilhexano, 9,5 % molar em isooctano, 1 % molar em 2,5-dimetilhexano, 1 % molar em 2,4-dimetilhexano, 1 % molar em 2-metilheptano, 1 % molar em 3-metilheptano.

As normal parafinas estão representadas com cerca de 1 % molar de n-butano, 5 % molar de n-pentano, 8 % molar de n-hexano, 3 % molar de n-heptano, 3 % molar de 2,3,4-trimetilpentano e 1,5 % molar de n-octano.

A partir dos resultados da análise cromatográfica determina-se a massa molecular média de $96,6 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular média de $\text{C}_{6,8}\text{H}_{14,9}$.

A densidade da gasolina base G4 determinada em um densímetro, conforme descrito no item 3.2.5, apresenta um valor de $0,708 \text{ g cm}^{-3}$.

4.1.2. COMPOSIÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 APÓS A ADITIVAÇÃO COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO

Com o objetivo de verificar a resposta do método de análise da gasolina por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, para determinação do teor de etanol, isooctano e tolueno procede-se a formulação das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 com etanol, isooctano e tolueno.

4.1.2.1. FORMULAÇÃO COM ETANOL ANIDRO

A Tabela 4.6 apresenta os percentuais volumétricos de 5, 15 e 25 em etanol encontrados a partir da massa do aditivo acrescentada as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Observa-se que os valores dos percentuais volumétricos obtidos pela cromatografia gasosa aproximam-se dos valores obtidos pelo cálculo através das massas acrescentadas as gasolinas bases. As maiores diferenças encontram-se nos percentuais volumétricos de 25 que variam entre 3 e 7 %. Isto pode ter acontecido devido ao aumento da entalpia de vaporização nas formulações com etanol, como pode ser visto no item 4.2.2., ocorrendo uma estratificação durante o processo de injeção realizado no modo split, conforme item 3.2.2, o

qual poderia ter sido minimizado pela injeção em modo splitless com utilização de uma seringa com volume cem vezes menor.

A Tabela 4.7 apresenta a massa molecular média, a fórmula molecular média e as densidades estimada e experimental das formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

Tabela 4.6 - Percentuais volumétricos calculados a partir da massa de etanol acrescentado às gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Formulações	% volumétrico (pesado)	% volumétrico (GC/DIC)
G15ETOH	5,0	4,816 ± 0,001
G115ETOH	14,8	15,0 ± 0,5
G125ETOH	24,8	25,6 ± 0,8
G25ETOH	5,0	4,84 ± 0,01
G215ETOH	15,0	15,3 ± 0,2
G225ETOH	24,8	26,481 ± 0,002
G35ETOH	5,0	4,95 ± 0,02
G315ETOH	15,0	15,5 ± 0,1
G325ETOH	24,8	25,8 ± 0,3
G45ETOH	5,0	4,9 ± 0,1
G415ETOH	15,0	15,6 ± 0,2
G425ETOH	24,8	26,3 ± 0,5

Tabela 4.7 - Massa Molecular Média, Fórmula Molecular Média e densidades estimada e experimental obtidos das formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol a partir das gasolinas base G1, G2, G3 e G4.

Formulações	Características			
	Densidade estimada (g cm ⁻³)	Densidade experimental (g cm ⁻³)	Massa Molecular Média (g mol ⁻¹)	Fórmula Molecular Média
G15ETOH	0,7579	0,7575	95,5	C _{6,8} H _{11,9} O _{0,1}
G115ETOH	0,7615	0,7606	85,6	C _{5,8} H _{10,8} O _{0,3}
G125ETOH	0,7651	0,7639	77,4	C _{5,1} H _{9,8} O _{0,4}
G25ETOH	0,7154	0,7144	92,9	C _{6,4} H _{13,8} O _{0,1}
G215ETOH	0,7235	0,7216	83,1	C _{5,5} H _{12,2} O _{0,3}
G225ETOH	0,7315	0,7299	75,4	C _{4,8} H _{10,9} O _{0,4}
G35ETOH	0,7181	0,7174	93,1	C _{6,4} H _{13,9} O _{0,1}
G315ETOH	0,7258	0,7244	93,1	C _{5,5} H _{12,3} O _{0,3}
G325ETOH	0,7336	0,7315	75,6	C _{4,8} H _{11,1} O _{0,4}
G45ETOH	0,7123	0,7105	91,0	C _{6,3} H _{14,0} O _{0,1}
G415ETOH	0,7206	0,7179	81,7	C _{5,4} H _{12,4} O _{0,3}
G425ETOH	0,7291	0,7259	74,5	C _{4,7} H _{11,1} O _{0,4}

Observa-se que a medida que aumenta-se o percentual de etanol nas formulações a partir das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 a diferença entre a densidade estimada e experimental

sofre um incremento maior. A densidade estimada é calculada conforme exposto no item 3.2.5 de materiais e métodos. Quando se adiciona etanol às gasolinas bases as interações intermoleculares das soluções são desfavoráveis predominando as forças de repulsão, ocorrendo um desvio em relação ao comportamento ideal pela formação de azeótropos de mínimo. Este comportamento vai causar um aumento na pressão de vapor da mistura já que as moléculas se encontram mais afastadas aumentando a volatilidade. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.6 nota-se que as densidades de todas as formulações aumentam a medida que aumenta-se o percentual volumétrico de etanol em relação as gasolinas bases de origem, uma vez que a densidade do etanol é aproximadamente $0,792 \text{ g cm}^{-3}$.

Ocorre uma diminuição da massa molecular média e da fórmula molecular média a medida que aumenta-se o percentual de etanol nas gasolinas bases por o etanol anidro possuir uma baixa massa molecular ($46,0 \text{ g mol}^{-1}$).

4.1.2.2. FORMULAÇÃO COM ISOCTANO

A Tabela 4.8 apresenta os percentuais volumétricos de 5, 10 e 15 em isooctano encontrados a partir da massa do aditivo acrescentada às gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Tabela 4.8 - Percentuais volumétricos calculados a partir da massa de isooctano acrescentado às gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector ionização de chama.

Formulações	% volumétrico (pesado)	% volumétrico (GC/DIC)
G15ISO	5,2	$5,0 \pm 0,1$
G110ISO	9,8	$9,9 \pm 0,1$
G115ISO	15,0	$15,0 \pm 0,02$
G25ISO	5,2	$5,3 \pm 0,1$
G210ISO	10,1	$9,9 \pm 0,2$
G215ISO	15,0	$15,0 \pm 0,1$
G35ISO	5,2	$4,7 \pm 0,5$
G310ISO	9,8	$9,7 \pm 0,6$
G315ISO	15,0	$15,1 \pm 0,3$
G45ISO	5,2	$5,2 \pm 0,6$
G410ISO	10,1	$10,2 \pm 0,6$
G415ISO	15,0	$15,0 \pm 0,6$

Para a aditivação com isooctano os resultados obtidos por cromatografia aproximam-se bastante dos resultados determinados através da massa do aditivo determinada em balança.

A gasolina base G1 apresenta uma média percentual volumétrica de isooctano obtido por cromatografia gasosa com detector com ionização por chama de $29,8 \pm 0,1$. Quando se adiciona isooctano, nas proporções volumétricas de 5, 10 e 15 % o resultado obtido através da análise cromatográfica é $34,8 \pm 0,1$; $39,7 \pm 0,1$ e $44,8 \pm 0,02$ o que corresponde ao acréscimo de 5,0; 9,9 e 15,0 % em volume de isooctano à gasolina base G1.

A gasolina base G2 apresenta uma média percentual volumétrica de isooctano obtido por cromatografia gasosa de $15,8 \pm 0,3$. Quando se adiciona isooctano obtêm-se $21,3 \pm 0,1$; $25,7 \pm 0,2$ e $30,8 \pm 0,1$ o que corresponde ao acréscimo de 5,3; 9,9 e 15,0 % em volume de isooctano a gasolina base G2.

A gasolina base G3 apresenta uma média percentual volumétrica de isooctano obtido por cromatografia gasosa de $13,3 \pm 0,2$. Quando se adiciona isooctano obtêm-se $18,0 \pm 0,5$; $23,0 \pm 0,6$ e $28,4 \pm 0,3$ o que corresponde ao acréscimo de 4,7; 9,7 e 15,1 % em volume de isooctano à gasolina base G3.

A gasolina base G4 apresenta uma média percentual volumétrica de isooctano obtido por cromatografia gasosa de $12,3 \pm 0,1$. Quando se adiciona isooctano obtêm-se $17,5 \pm 0,6$; $22,5 \pm 0,6$ e $27,3 \pm 0,6$ o que corresponde ao acréscimo de 5,2; 10,2 e 15,0 % em volume de isooctano à gasolina base G4. Estes valores foram obtidos com utilização do valor 0,9975 como fator de resposta mássico para o isooctano.⁵⁵ Na Tabela 4.8, os valores percentuais acrescentados já estão subtraídos do isooctano que cada gasolina base já possui. Os valores encontrados por cromatografia não apresentam variações significativas dos valores previstos.

A adição de isooctano às gasolinas bases causa um aumento no percentual molar das isoparafinas, enquanto há uma diminuição dos demais percentuais. Também observa-se um aumento do percentual molar dos compostos com oito carbonos já que o isooctano é um hidrocarboneto de fórmula molecular C_8H_{18} .

A Tabela 4.9 apresenta a massa molecular média, a fórmula molecular média e as densidades estimada e experimental das formulações com 5, 10 e 15 % em volume de isooctano a partir da gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

Observa-se que a massa molecular média aumenta a medida que aumenta-se o percentual de isooctano na mistura já que o isooctano é um hidrocarboneto de alta massa molecular ($114,23 \text{ g mol}^{-1}$). A densidade tende a diminuir uma vez que a densidade do isooctano é de aproximadamente $0,692 \text{ g.cm}^{-3}$, a medida que aumenta-se o percentual do mesmo a mistura. Observa-se que praticamente não ocorre variação entre as densidades estimada e as obtidas

experimentalmente, isto porque as forças intermoleculares da mistura do isooctano com os demais hidrocarbonetos constituintes das gasolinas base são semelhantes.

Tabela 4.9 - Massa Molecular Média, Fórmula Molecular Média e densidades estimada e experimental obtidos das formulações com 5, 10 e 15 % em volume de isooctano a partir das gasolinas base G1, G2, G3 e G4.

Formulações	Características			
	Densidade estimada (g cm ⁻³)	Densidade experimental (g cm ⁻³)	Massa Molecular Média (g mol ⁻¹)	Fórmula Molecular Média
G15ISO	0,7530	0,7535	102,4	C _{7,42} H _{12,9}
G110ISO	0,7498	0,7503	102,5	C _{7,44} H _{13,2}
G115ISO	0,7465	0,7467	103,1	C _{7,47} H _{13,4}
G25ISO	0,7104	0,7103	99,5	C _{7,04} H _{14,9}
G210ISO	0,7094	0,7093	100,1	C _{7,08} H _{15,1}
G215ISO	0,7084	0,7084	100,8	C _{7,13} H _{15,2}
G35ISO	0,7131	0,7135	99,7	C _{7,04} H _{15,1}
G310ISO	0,7120	0,7122	100,3	C _{7,09} H _{15,3}
G315 ISO	0,7110	0,7112	100,9	C _{7,13} H _{15,4}
G45 ISO	0,7072	0,7071	97,4	C _{6,85} H _{15,1}
G410ISO	0,7064	0,7062	98,1	C _{6,90} H _{15,3}
G415ISO	0,7066	0,7065	98,8	C _{6,95} H _{15,4}

4.1.2.2. FORMULAÇÃO COM TOLUENO

A Tabela 4.10 apresenta os percentuais volumétricos de 5, 10 e 15 em tolueno encontrados a partir da massa do aditivo acrescentada as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa.

Tabela 4.10 - Percentuais volumétricos calculados a partir da massa de tolueno acrescentado às gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 e os obtidos por cromatografia gasosa com detector ionização de chama.

Formulações	% volumétrico (pesado)	% volumétrico (GC/DIC)
G15TOL	4,9	4,8 ± 0,1
G110TOL	9,6	9,5 ± 0,1
G115TOL	14,6	14,5 ± 0,3
G25TOL	4,9	4,7 ± 0,3
G210TOL	9,9	9,8 ± 0,4
G215TOL	14,6	14,6 ± 0,1
G35TOL	4,9	4,7 ± 0,7
G310TOL	9,9	9,5 ± 0,8
G315TOL	14,6	13,7 ± 0,8
G45TOL	4,9	5,0 ± 0,1
G410TOL	9,9	10,1 ± 0,2
G415TOL	14,6	14,8 ± 0,5

A gasolina base G1 apresenta uma média percentual volumétrica de tolueno obtido por cromatografia gasosa de $41,8 \pm 0,3$. Quando se adiciona tolueno obtém-se $46,6 \pm 0,1$; $51,3 \pm 0,1$ e $56,3 \pm 0,3$ o que corresponde ao acréscimo de 4,8; 9,5 e 14,5 % em volume de tolueno a gasolina base G1.

A gasolina base G2 apresenta uma média percentual volumétrica de tolueno obtido por cromatografia gasosa de $13,8 \pm 0,2$ e com a adição do tolueno obtém-se $18,5 \pm 0,3$; $23,6 \pm 0,4$ e $28,4 \pm 0,1$ o que corresponde ao acréscimo de 4,7; 9,8 e 14,6 % em volume de tolueno a gasolina base G2.

A gasolina base G3 apresenta uma média percentual volumétrica de tolueno obtido por cromatografia gasosa de $13,2 \pm 0,2$. Quando se adiciona tolueno obtém-se $17,9 \pm 0,7$; $22,7 \pm 0,8$ e $26,9 \pm 0,8$ o que corresponde ao acréscimo de 4,7; 9,5 e 13,7 % em volume de tolueno a gasolina base G3.

A gasolina base G4 apresenta uma média percentual volumétrica de tolueno obtido por cromatografia gasosa de $2,09 \pm 0,02$. Quando se adiciona tolueno obtém-se $7,1 \pm 0,1$; $12,2 \pm 0,2$ e $16,9 \pm 0,5$ o que corresponde ao acréscimo de 5,0; 10,1 e 14,8 % em volume de tolueno à gasolina base G4. Estes valores foram obtidos com utilização do valor 0.9195 como fator de resposta mássico para o tolueno.⁵⁵ Na Tabela 4.10, os valores percentuais acrescentados já estão subtraídos do tolueno que cada gasolina base já possui. Os valores encontrados por cromatografia não apresentam variações significativas dos valores previstos.

A adição de tolueno, como era esperado, causa um aumento no percentual molar do grupo dos aromáticos devido a adição de tolueno e uma diminuição nos percentuais molares dos demais grupos.

A Tabela 4.11 apresenta a massa molecular média, a fórmula molecular média e as densidades estimada e experimental das formulações com 5, 10 e 15 % em volume de tolueno a partir da gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

Observa-se que ocorre um diminuição na massa molecular média e fórmula molecular média, uma vez que o tolueno apresenta uma massa molecular de $92,13 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular de C_7H_{14} . A densidade aumenta a medida que aumenta-se o percentual de tolueno às gasolinas base, isto porque o tolueno apresenta uma densidade aproximada de $0,867 \text{ g cm}^{-3}$. Observa-se que praticamente não ocorre variação entre as densidades estimada e as obtidas experimentalmente, isto porque as forças intermoleculares da mistura do tolueno com os demais hidrocarbonetos constituintes das gasolinas base são semelhantes.

Tabela 4.11 - Massa Molecular Média, Fórmula Molecular Média e densidades estimada e experimental obtidos das formulações com 5, 10 e 15 % em volume de tolueno a partir das gasolinas base G1, G2, G3 e G4.

Formulações	Características			
	Densidade estimada (g cm ⁻³)	Densidade experimental (g cm ⁻³)	Massa Molecular média (g mol ⁻¹)	Fórmula Molecular Média
G15TOL	0,7617	0,7619	100,9	C _{7,37} H _{12,4}
G110TOL	0,7672	0,7674	100,4	C _{7,35} H _{12,1}
G115TOL	0,7727	0,7728	99,8	C _{7,33} H _{11,9}
G25TOL	0,7191	0,7191	98,4	C _{7,0} H _{14,3}
G210TOL	0,7269	0,7270	97,9	C _{7,0} H _{13,9}
G215TOL	0,7346	0,7341	97,6	C _{7,0} H _{13,6}
G35TOL	0,7220	0,7221	98,6	C _{7,0} H _{14,6}
G310TOL	0,7296	0,7299	98,1	C _{7,0} H _{14,1}
G315TOL	0,7370	0,7369	97,7	C _{7,0} H _{13,7}
G45TOL	0,7160	0,7158	96,3	C _{6,81} H _{14,6}
G410TOL	0,7239	0,7239	96,0	C _{6,82} H _{14,1}
G415TOL	0,7318	0,7318	95,8	C _{6,84} H _{13,7}

4.2. VOLATILIDADE DAS GASOLINAS

A volatilidade pode ser entendida como a facilidade que o combustível tem para evaporar. Ela é extremamente importante, uma vez que o processo de combustão se dá em meio gasoso, isto é, dentro do motor, a gasolina precisa primeiro vaporizar para depois haver a combustão. Na gasolina estão presentes centenas de compostos, cada qual com um ponto de ebulição que misturados interferem mutuamente. Para determinar a volatilidade das gasolinas no presente estudo, são utilizadas as propriedades de pressão de vapor a 37,8°C, entalpia de vaporização e curva de destilação. A curva de destilação fornece uma idéia da volatilidade da gasolina em toda a faixa de destilação, já a pressão de vapor é um bom indicativo da volatilidade da porção mais leve da gasolina, isto é, dos compostos mais voláteis.

Compostos orgânicos voláteis (VOCs) são emitidos em quantidades significantes por veículos; seja por emissões dos gases de exaustão ou por perdas evaporativas. As emissões de VOCs são fortemente dependentes da composição do combustível utilizado. Um composto com baixa volatilidade contribui menos para a emissão de hidrocarbonetos voláteis.

4.2.1. CURVAS DE DESTILAÇÃO

4.2.1.1. CURVAS DE DESTILAÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4

As características de destilação dos hidrocarbonetos têm sempre um importante efeito na sua segurança e seu desempenho; afetando a partida, o aquecimento e a tendência ao bloqueio por vapor a altas temperaturas de operação. A presença de componentes de alto ponto de ebulição leva a condensação destes nas paredes do cilindro ocasionando a diluição do óleo lubrificante.

A curva de destilação pode de uma forma simplificada ser representada por três pontos T10, T50 e T90 que são respectivamente as temperaturas em que ocorre a vaporização de 10%, 50% e 90% do volume inicial da gasolina. Estas temperaturas caracterizam a volatilidade das frações leves, médias e pesadas presentes no combustível. Estas frações, por sua vez, têm efeito sobre diferentes regimes de operação do motor. A Tabela 4.12 apresenta os valores da temperatura em graus Celsius do percentual evaporado: ponto inicial de ebulição (PI), T10, T50, T90 e ponto final de ebulição (PF) obtidos a partir da curva de destilação de G1, G2, G3 e G4 exposta na Figura 4.1.

Tabela 4.12 - Pontos característicos da curva de destilação das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, usadas nas formulações deste estudo.

Destilação (°C)	G1	G2	G3	G4
PI	44,0	44,4	42,9	36,0
T10	90,7	68,8	71,3	62,9
T50	103,8	89,8	93,1	81,5
T90	106,8	108,6	109,6	102,7
PF	120,4	129,4	127,0	120,4

De acordo com a Figura 4-1, das misturas de hidrocarbonetos utilizadas, G1 apresenta menor volatilidade das frações T10 e T50, enquanto G4 apresenta maior volatilidade nas frações T10, T50 e T90.

As gasolinas bases G2 e G3 apresentam volatilidade nos pontos T10 e T50 intermediários a G1 e G4, todavia com T90 maior que as mesmas.

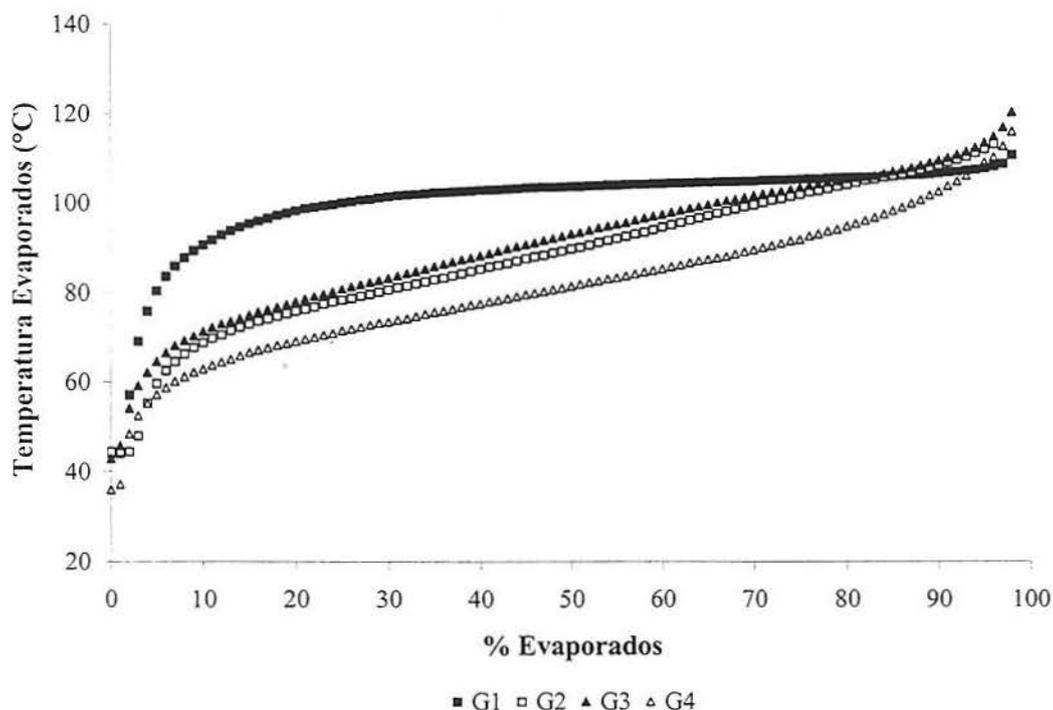


Figura 4.1 - Curvas de destilação obtidas das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

As curvas de destilações, apresentada na Figura 4.1 indicam que a gasolina base G1 é uma mistura de hidrocarbonetos com uma composição mais estreita, caracterizado pelo patamar formado a partir do ponto 20 até aproximadamente os 90 do percentual evaporado. Este resultado esta de acordo com o obtido na análise cromatográfica, na qual indica que a gasolina base G1 é composta basicamente por tolueno e isoctano. Através da análise cromatográfica, a gasolina base G1 apresenta em sua composição, conforme Tabela 4.1, aproximadamente 51 % molar de tolueno. Das quatro gasolinas bases, G1 é a que apresenta a maior massa molecular média cujo valor é de $101,5 \text{ g mol}^{-1}$, de acordo com a Tabela 4.1.

As gasolinas bases G2 e G3 possuem curvas de destilação levemente diferenciadas. A gasolina base G2 apresenta aproximadamente 43 % molar em compostos entre quatro e seis carbonos, enquanto a gasolina base G3 apresenta em torno de 39 %. Quanto à composição, a gasolina base G2 apresenta aproximadamente 21 % molar de olefinas e cerca de 12 % de naftênicos; enquanto a gasolina base G3 apresenta em torno de 11 % de olefinas e cerca de 15 % de naftênicos. Conseqüentemente, a gasolina base G3 diminui o teor de compostos mais voláteis, neste caso os hidrocarbonetos do grupo das olefinas, e aumenta em compostos mais pesados, neste caso os hidrocarbonetos do grupo naftênicos o que coincide com a parte da

curva em que os compostos destilam a temperaturas mais elevadas, conforme Tabela 4.12 nos pontos T10, T50 e T90.

A gasolina base G4 apresenta menor massa molecular média cujo valor é $96,6 \text{ g mol}^{-1}$ e maior volatilidade, conforme demonstra o perfil da curva de destilação e pelos pontos T10, T50 e T90 por cento de evaporados, de acordo com a Tabela 4.12.

4.2.1.2. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G1

A Tabela 4.13 apresenta os valores da temperatura em graus Celsius do percentual evaporado: ponto inicial de ebulição (PI), T10, T50, T90 e ponto final de ebulição (PF) obtidos a partir da curva de destilação da gasolina base G1 aditivada com etanol, isooctano e tolueno exposta na Figura 4.2 (a), (b) e (c).

Tabela 4.13 - Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G1 com 5, 15 e 25 % em volume de etanol e 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno.

Formulações	Destilação (°C)				
	PI	T10	T50	T90	PF
G15ETOH	51,8	72,5	103,6	106,6	118,3
G115ETOH	53,7	69,5	102,0	106,5	120,6
G125ETOH	52,5	69,8	75,4	106,7	118,5
G15ISO	34,9	93,5	103,6	106,6	121,7
G110ISO	49,0	92,7	103,2	106,1	118,4
G115ISO	46,1	92,9	102,8	105,8	118,2
G15TOL	48,7	92,1	104,2	106,9	120,8
G110TOL	47,8	94,4	101,4	107,1	118,9
G115TOL	48,8	95,6	104,7	107,3	119,6

A gasolina base G1 aditivada com etanol apresenta um aumento de aproximadamente 17 % no PI, uma diminuição cerca de 18 % no T10 permanecendo praticamente constante para os percentuais de 5, 15 e 25 % de etanol. No ponto T50, o efeito do etanol causa um abaixamento em torno de 35 % quando adiciona-se 25 % de etanol à G1. O ponto T90 e o PF permanecem praticamente constante em todos os percentuais adicionados.

A adição de isooctano causa um aumento em torno de 2 % no ponto T10. No ponto T50 e T90 há uma tendência para a diminuição da temperatura a medida que aumenta-se o percentual do aditivo.

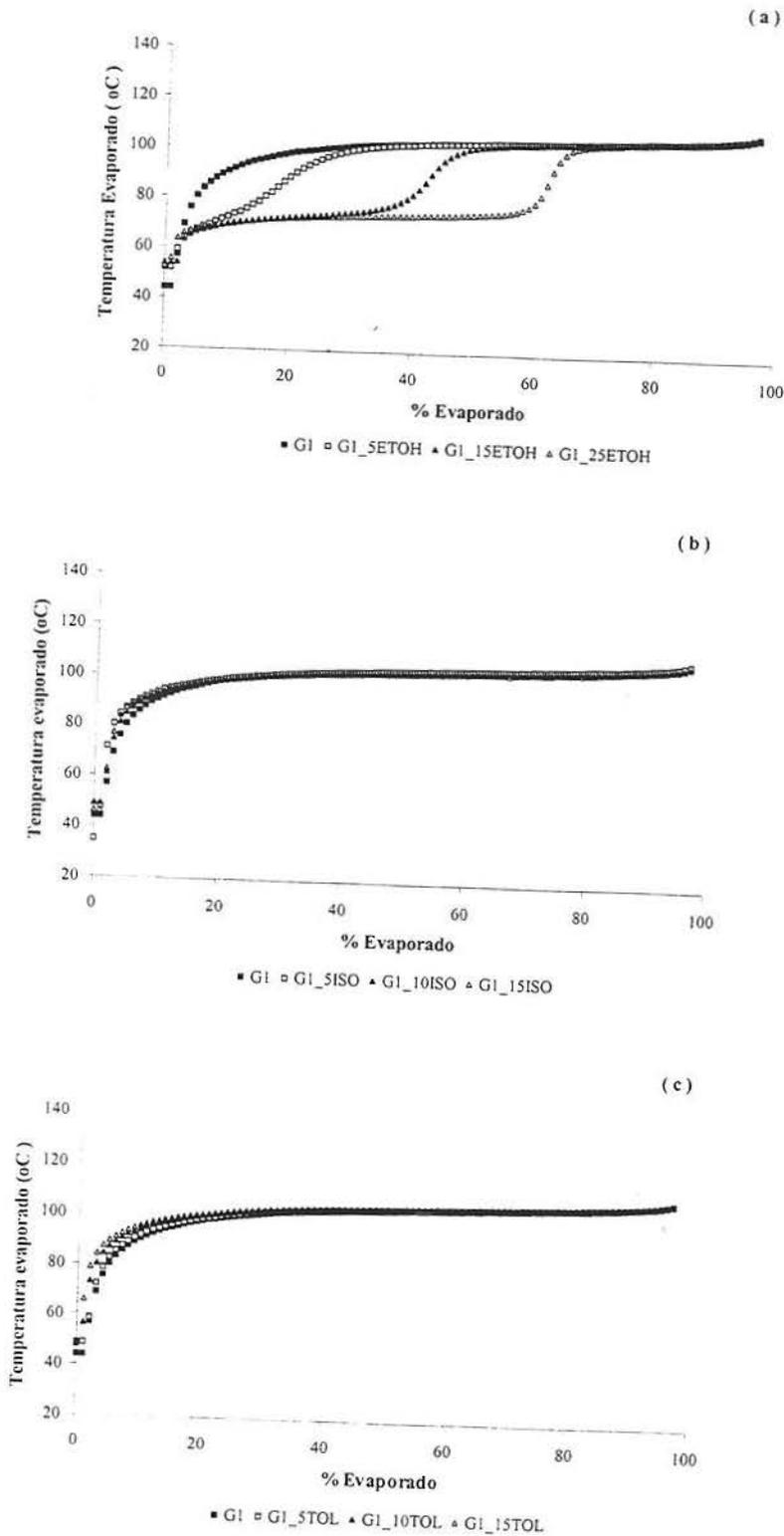


Figura 4.2 - Curvas de destilação para avaliação do efeito da adição de (a) 5, 15 e 25 % vol. de etanol; (b) 5,10 e 15 % vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % vol. de tolueno sobre a gasolina base G1.

O PI da gasolina base aditivada com tolueno apresenta um aumento em torno de 9 % para a adição dos percentuais volumétricos 5, 10 e 15 %.

A Figura 4.2 (a) apresenta as curvas de destilação da gasolina base G1 aditivada com percentuais volumétricos de 5, 15 e 25 % de etanol. A adição de etanol a gasolina base G1 causa uma sensível mudança na curva de destilação pela formação de um patamar. Observa-se que o patamar vai aumentando conforme o percentual volumétrico de etanol adicionando à gasolina base G1.

Na Figura 4.2 (b), observa-se o efeito da aditivação com isooctano nas proporções volumétricas de 5, 10 e 15 %. A adição de isooctano altera a curva de destilação praticamente na faixa de destilação do T10 onde observa-se um pequeno alargamento da curva de acordo com o percentual acrescentado.

Na Figura 4.2 (c), observa-se o efeito da adição de tolueno nas proporções volumétricas de 5, 10 e 15 % na gasolina base G1. A adição de tolueno causa um pequeno alargamento da curva na região da T10.

4.2.1.3. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G2

A Tabela 4.14 apresenta os valores da temperatura em graus Celsius do percentual evaporado: ponto inicial de ebulição (PI), T10, T50, T90 e ponto final de ebulição (PF) obtidos a partir da curva de destilação da gasolina base G2 aditivada com etanol, isooctano e tolueno exposta na Figura 4-3 (a), (b) e (c).

Tabela 4.14 - Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G2 com 5, 15 e 25 % em volume de etanol e 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno.

Formulações	Destilação (°C)				
	PI	T10	T50	T90	PF
G25ETOH	44,9	60,2	89,1	108,0	124,7
G215ETOH	45,6	58,0	68,7	107,2	130,7
G225ETOH	45,4	61,4	69,4	106,4	125,8
G25ISO	45,5	70,9	91,2	107,6	132,8
G210ISO	45,5	73,3	92	107,3	123,9
G215ISO	46,2	74,9	92,5	106,7	123,2
G25TOL	44,1	72,2	91,5	107,4	124,2
G210TOL	45,7	74,9	93,6	107,9	122,8
G215TOL	45,9	75,1	94,8	108,0	121,2

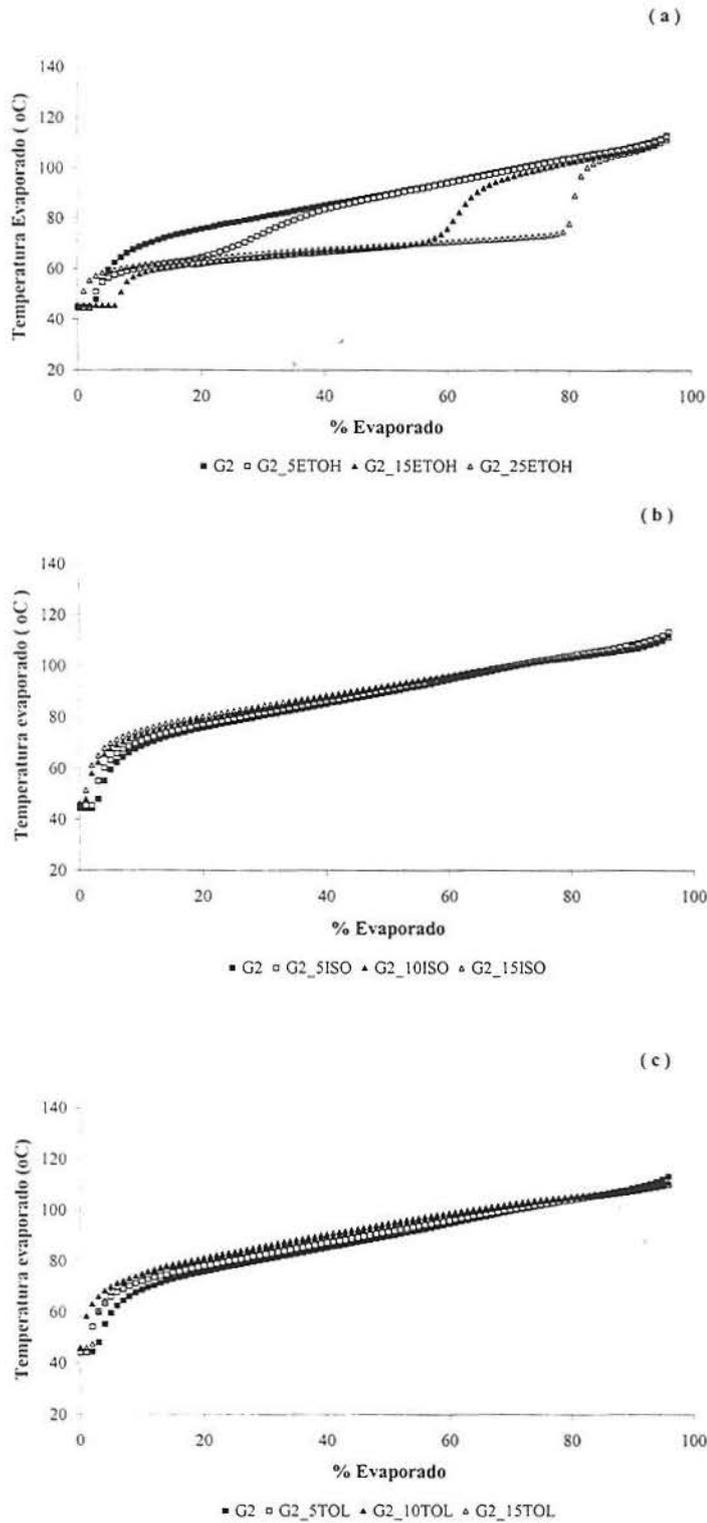


Figura 4.3 - Curvas de destilação para avaliação do efeito da adição de (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5,10 e 15 % vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G2.

A Figura 4.3 (a) apresenta as curvas de destilação da gasolina base G2 aditivada com etanol nas proporções volumétricas de 5, 15 e 25 %. A adição de etanol, assim como na gasolina base G1, causa uma mudança na curva de destilação formando um patamar, devido a formação de uma composição azeotrópica HC/Etanol, com tamanhos proporcionais aos percentuais volumétricos acrescentados.

Na Figura 4.3 (b), observa-se o efeito da adição de isooctano nas proporções volumétricas de 5, 10 e 15 %. A adição de 15 % em volume de isooctano provoca um aumento em torno de 6°C na curva de destilação da gasolina base G2 causando um alargamento da mesma que se observa até aproximadamente 15 % do evaporado. Após a curva vai novamente estreitando-se, contudo conforme Tabela 4.13 e 4.14, observa-se que em T50 para a mesma curva apresenta um aumento de 3°C.

A Figura 4.3 (c) apresenta o efeito do tolueno quando adicionado nas proporções volumétricas de 5, 10 e 15 % à gasolina base G2. A adição do tolueno provoca um alargamento da curva de destilação de G2 a medida que os percentuais volumétricos aumentam. Conforme as Tabelas 4.13 e 4.14 há um aumento em torno de 6°C da curva G215TOL o que causa o deslocamento da mesma em relação a G2. O estreitamento até T50 não ocorre de forma tão acentuada quando comparado com o perfil da G2 com adição de isooctano.

4.2.1.4. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G3

A Tabela 4.15 apresenta os valores da temperatura em graus Celsius do percentual evaporado: ponto inicial de ebulição (PI), T10, T50, T90 e ponto final de ebulição (PF) obtidos a partir da curva de destilação da gasolina base G3 aditivada com etanol, isooctano e tolueno exposta na Figura 4.4 (a), (b) e (c).

A gasolina base G3 aditivada com etanol não apresenta alteração significativa no ponto inicial em relação a mesma sem acréscimo de aditivo. Ocorre uma diminuição em torno de 16 % no ponto T10. O ponto T50 permanece praticamente constante quando se aditiva com 5 % de etanol. Para os percentuais volumétricos de 15 e 25 % ocorre uma diminuição em torno de 25 % no ponto T50. Os pontos T90 e final permanecem praticamente constantes.

Tabela 4.15 - Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G3 com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	Destilação (°C)				
	PI	T10	T50	T90	PF
G35ETOH	42,1	61,4	92,7	109,2	126,9
G315ETOH	43,2	61,4	70,8	108,5	127,5
G325ETOH	44,4	60,9	69,8	108,3	128,0
G35ISO	40,7	73,4	94,2	109,3	128,8
G310ISO	44,1	72,9	94,1	108,7	128,3
G315ISO	46,8	75,5	94,7	107,9	125,3
G35TOL	45,5	74,6	94,9	109,5	127,5
G310TOL	47,1	72,4	95,4	109,0	129,8
G315TOL	50,9	78,0	97,7	109,4	126,9

Para a aditivação com isooctano o aumento mais significativo ocorre quando se adiciona 25 % do mesmo com um valor em torno de 9 %.

Observa-se que a aditivação com tolueno causa um aumento no ponto inicial em torno de 6, 10 e 19 % para os percentuais volumétricos de 5, 10 e 15 % respectivamente. No ponto T10 ocorre um aumento em torno de 5% para o percentual volumétrico de 5 % chegando a 9 % quando se adiciona 10 % de tolueno a gasolina base G3. Os pontos T90 e PF permanecem praticamente constantes.

A Figura 4.4 (a) apresenta as curvas de destilação da gasolina base G3 aditivada com etanol nos percentuais volumétricos de 5, 10 e 15 %. Observa-se a formação de um patamar que vai aumentando a medida que aumenta-se o percentual do mesmo.

A Figura 4.4 (b) apresenta as curvas de destilação da gasolina base G3 aditivada com isooctano. Observa-se um pequeno alargamento da curva próximo ao ponto T10.

Na Figura 4.4 (c) observa-se o efeito da aditivação do tolueno nos percentuais volumétricos 5, 10 e 15 % na gasolina base. Ocorre um alargamento mais acentuado da curva até nas proximidades do ponto T10 a medida que vai se aumentando o percentual de tolueno a gasolina base. Observa-se que para o percentual volumétrico de 15 % de tolueno o deslocamento, embora em menor intensidade, ocorre até perto do ponto T60.

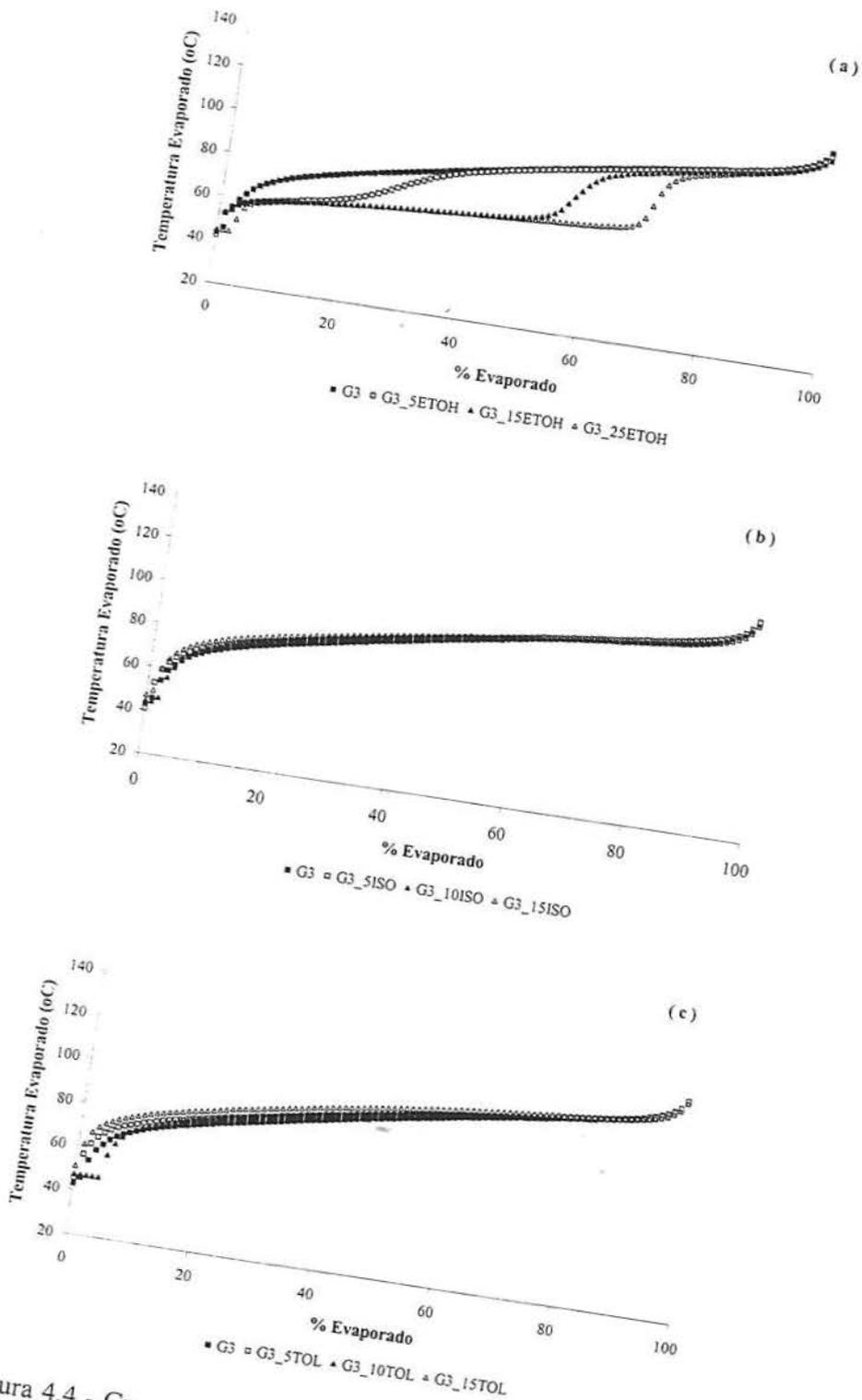


Figura 4.4 - Curvas de destilação para avaliação do efeito da adição de: (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5,10 e 15 % em vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G3.

4.2.1.5. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO SOBRE AS CURVAS DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA BASE G4

A Tabela 4.16 apresenta os valores da temperatura em graus Celsius do percentual evaporado: ponto inicial de ebulição (PI), T10, T50, T90 e ponto final de ebulição (PF) obtidos a partir da curva de destilação da gasolina base G4 aditivada com etanol, isooctano e tolueno exposta na Figura 4.5 (a), (b). e (c).

Tabela 4.16 - Pontos característicos da curva de destilação das formulações a partir da gasolina base G4 com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	Destilação (°C)				
	PI	T10	T50	T90	PF
G45ETOH	42,6	56,6	83,2	104,9	124,7
G415ETOH	42,1	57,2	65,9	103,6	124,6
G425ETOH	43,4	58,0	66,4	101,0	123,0
G45ISO	45,4	68,1	85,1	104,5	126,9
G410ISO	44,5	68,0	85,8	104,1	124,3
G415ISO	44,6	68,7	86,5	103,5	123,4
G45TOL	46,3	67,9	85,5	105,2	125,1
G410TOL	44,1	68,6	87,1	105,1	123,5
G415TOL	47,9	77,6	92,7	111,6	124,6

Observa-se um aumento na temperatura do ponto inicial em torno de 18 % quando se adiciona etanol a gasolina base G4, contudo ocorre uma diminuição cerca de 10 e 19 % nos pontos T10 e T50 respectivamente. Para T90 e PF não ocorre uma variação significativa.

Quanto a adição de isooctano a gasolina base G3 observa-se que as variações são mais significativas para PI e T10 com um aumento em torno de 26 e 8 % respectivamente.

Para a aditivação com tolueno observa-se um aumento em torno de 30 % para o ponto inicial. No ponto T10 ocorre um aumento de 8 % quando se adiciona 5 e 10 % em volume de tolueno e cerca de 20 % para a adição de 15 % do mesmo. O ponto T50 apresenta um aumento em torno de 15 % como efeito para a adição de 15 % em volume de tolueno. Também ocorre um aumento de aproximadamente de 9 % para o ponto T90 para o mesmo percentual.

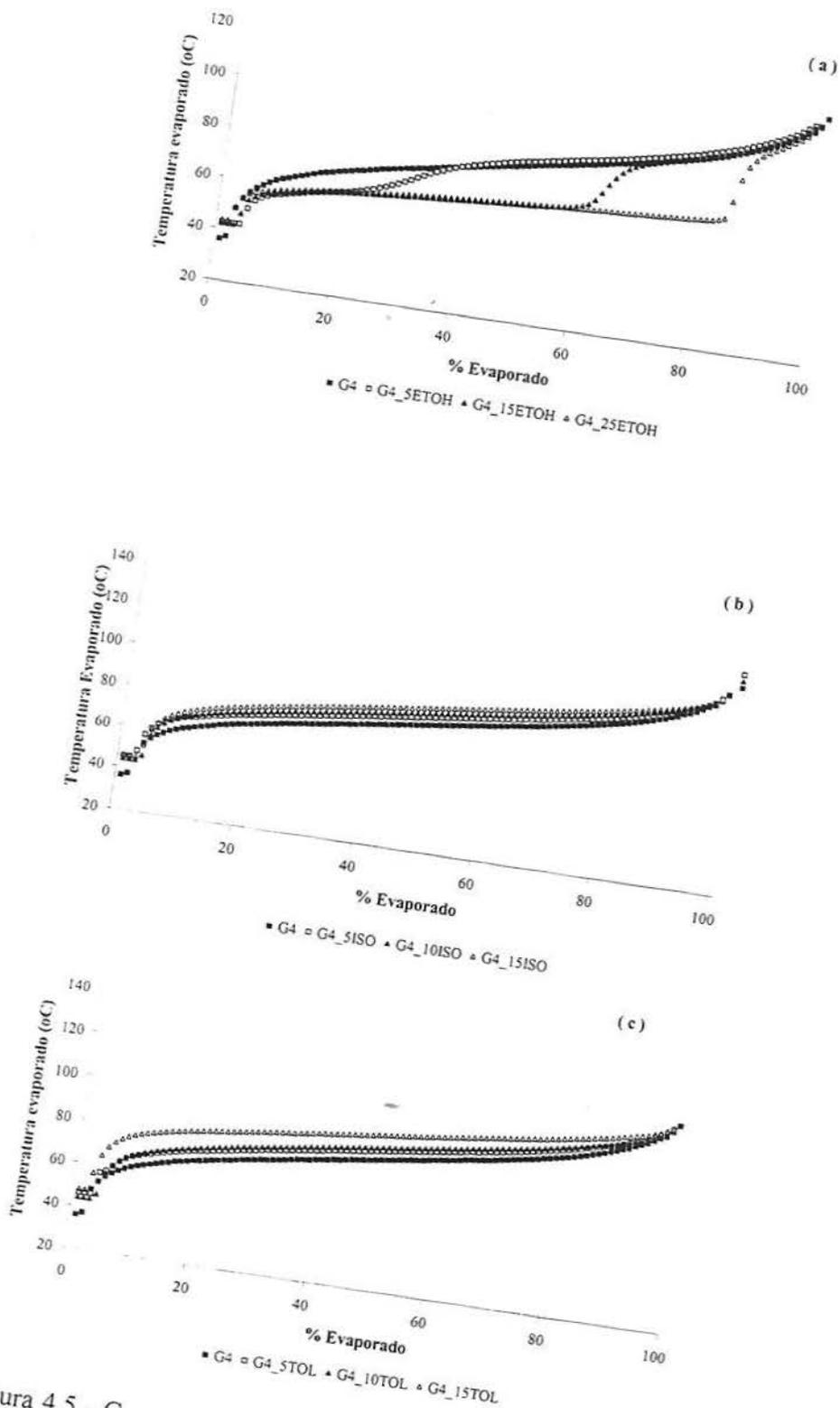


Figura 4.5 - Curvas de destilação para avaliação do efeito da adição de: (a) 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; (b) 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e (c) 5, 10 e 15 % em vol. de tolueno sobre a gasolina base G4.

A Figura 4.5 (a) apresenta as curvas de destilação da gasolina base G4 aditivadas com etanol. Observa-se uma mudança na curva de destilação com a formação de um patamar, o qual aumenta a medida que o percentual volumétrico vai de 5 a 25 % de etanol.

Na Figura 4.5 (b), observa-se o efeito da aditivação com isoctano nas proporções volumétricas de 5, 10 e 15 %. Ocorre um aumento das temperaturas do evaporado em relação a curva da gasolina base G4. A medida que se adiciona isoctano, conforme Tabela 4.11, aumenta-se a massa molecular média da mesma.

A Figura 4.5 (c) apresenta as curvas de destilação da gasolina base G4 aditivadas com 5, 10 e 15 % de tolueno. Observa-se um deslocamento da curva para temperaturas mais elevadas dos percentuais evaporados a medida que o percentual de tolueno aumenta.

4.2.2. MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

4.2.2.1. MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4

Sabendo-se que a volatilidade da gasolina é uma propriedade que deve ser amplamente estudada, pois dela depende a formação da mistura ar/combustível que irá queimar dentro do cilindro do motor e conseqüentemente do rendimento do ciclo, realizou-se com auxílio do protótipo 3, análises para estimativa da pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Resultados obtidos da pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, usadas nas formulações deste estudo.

Características	G1	G2	G3	G4
	Média	Média	Média	Média
Pressão vapor 37,8°C (kPa)	21,85	31,7	26,2	30,47
Entalpia vaporização (kJmol ⁻¹)	31,5	29,6	29,7	29,8

A gasolina base G1 apresenta a menor pressão de vapor já que sua composição apresenta, conforme Tabela 4.2, aproximadamente 51 % molar em aromáticos sendo que somente cerca de 10 % de hidrocarbonetos possuem de quatro a seis carbonos, faixa na qual se situam os hidrocarbonetos mais voláteis da gasolina e também pelo ponto T10 da curva de destilação, conforme Tabela 4-13.

A gasolina base G2 apresenta a maior pressão de vapor, visto que em sua composição existe cerca de 43 % molar em hidrocarbonetos entre quatro a seis carbonos.

As gasolinas bases G2 e G4 apresentam pressões de vapor altas devido a possuírem em sua composição, conforme Tabelas 4.3 e 4.5, cerca de 43 e 62 % molar em hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos respectivamente. A gasolina base G2 apresenta aproximadamente 20 % molar de hexeno, o qual apresenta ponto de ebulição em torno de 64°C. A gasolina base G4 possui cerca de 26 % molar do composto ciclohexano, naftênico com ponto de ebulição de aproximadamente 81°C. A gasolina base G2 possui em sua composição em torno de 12 % molar de naftênicos.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.17 constata-se que a entalpia de vaporização para o intervalo de temperatura analisado é muito similar para todas as gasolinas. A gasolina base G1 apresenta valor ligeiramente superior as demais, devido a maior concentração de aromáticos. Deve ser levado em conta que as medidas foram realizadas numa faixa de temperatura relativamente estreita (entre 0°C e 75°C) para verificação do comportamento da entalpia de vaporização.

4.2.2.2. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO A PARTIR DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 SOBRE AS MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Na Figura 4.6, é observado o efeito do aditivo oxigenado (etanol) sobre: (a) pressão de vapor e (b) entalpia de vaporização sobre as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

De acordo com a Figura 4.6 (a), observa-se que a adição de etanol causa um aumento na pressão de vapor das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4. O etanol possui pressão de vapor em torno de 19,6 kPa²⁴; no entanto, quando misturado a esta, forma azeótropos de mínimo com os hidrocarbonetos leves, os quais possuem temperatura de ebulição menor do que a dos dois componentes isoladamente. Esse efeito tem como consequência o aumento da pressão de vapor da mistura. Isto é perfeitamente observado na figura citada acima, onde G1, G2, G3 e G4 apresentam a maior influência nas misturas com teores de etanol inferiores a 5 % em volume, enquanto para teores entre 5 e 25 % vol., o aumento da pressão tende a se estabilizar.

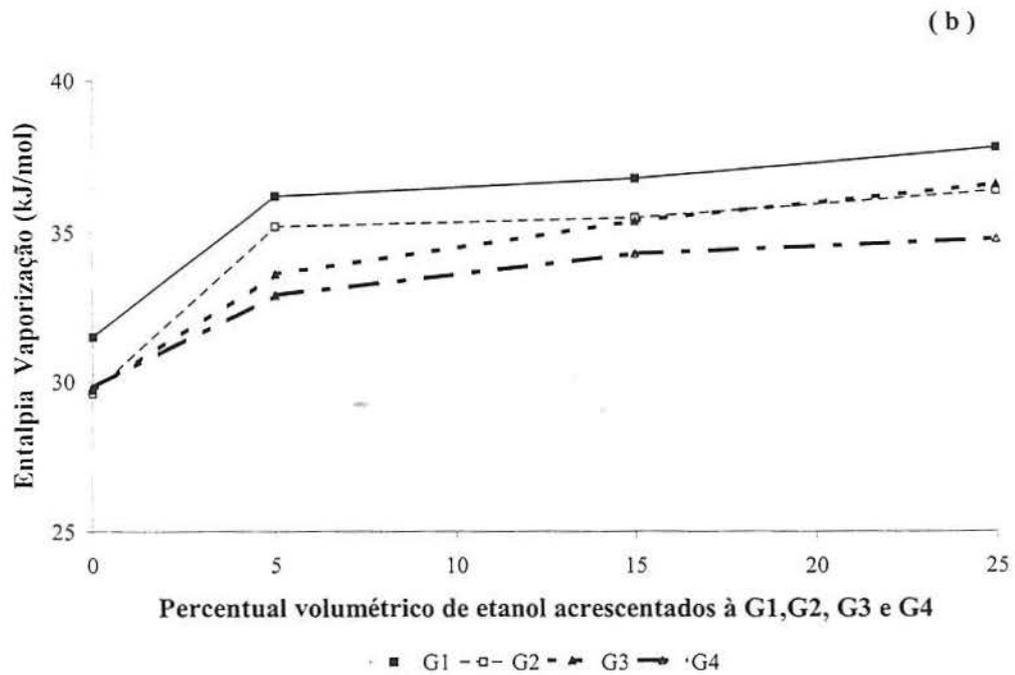
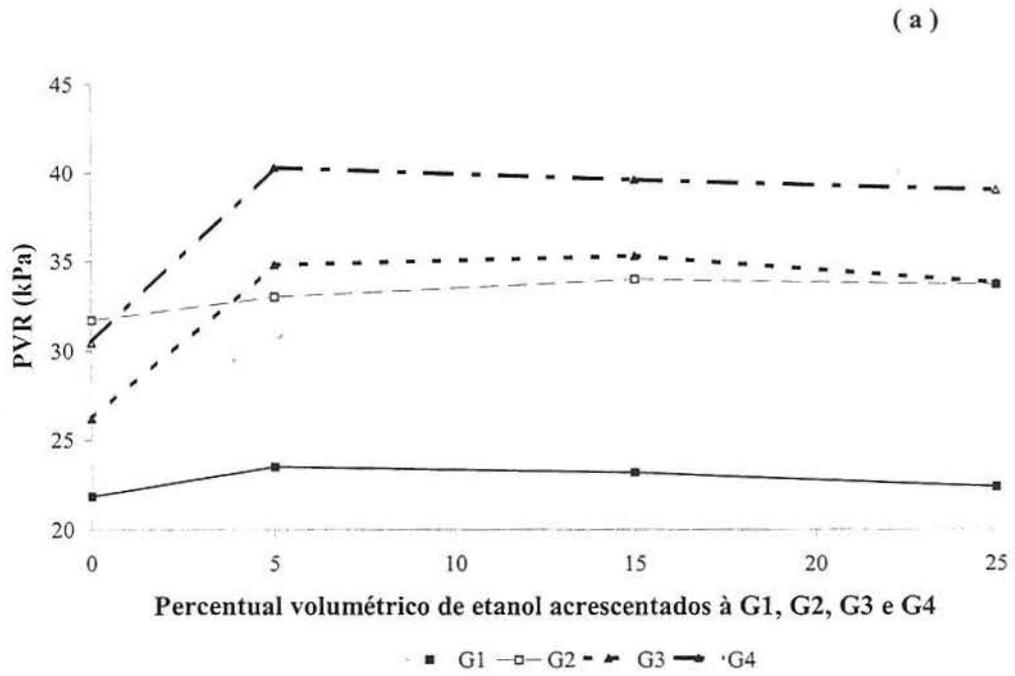


Figura 4.6 - Efeito da aditivação com etanol causado nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 na: (a) pressão de vapor e (b) entalpia de vaporização.

A gasolina base G1 apresenta um aumento na pressão de vapor em torno de 6 % na pressão de vapor na mistura com 5 % em volume de etanol, devido a formação de azeótropos do etanol com o tolueno.

A gasolina base G2 apresenta um aumento de 4 % na pressão de vapor na mistura com 5 % vol. de etanol. É a gasolina que apresenta a maior pressão de vapor, sendo composta por cerca de 21 % molar de compostos olefinicos e por apresentar 43 % molar de hidrocarbonetos entre 4 e 6 carbonos.

A gasolina base G3 apresenta em sua composição 39 % molar em hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos contra 51 % molar para a gasolina base G4, contudo ambas apresentaram um aumento na pressão de vapor em torno de 30 % na mistura com 5 % vol. de etanol.

A Figura 4.6 (b) apresenta o efeito da aditivção com etanol nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 nos ensaios de entalpia de vaporização, realizado conforme item 3.2.1, de materiais e métodos.

A adição de etanol nos percentuais 5, 15 e 25 % nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 apresentam efeito semelhante aos da pressão de vapor nas curvas de entalpia de vaporização das misturas devido a formação de azeótropos com o etanol. Observa-se que para a gasolina base G1 existe um aumento de aproximadamente 15 % na entalpia de vaporização quando se adiciona etanol nos percentuais volumétricos inferiores a 5 %.

A gasolina base G2 apresenta um aumento de 18 % na entalpia de vaporização nas misturas com etanol.

As gasolinas bases G3 e G4 apresentam um aumento em torno de 10 % na entalpia de vaporização das misturas.

4.2.2.3. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ISOCTANO A PARTIR DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 SOBRE AS MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

A Figura 4.7 (a) apresenta o efeito da aditivção com o isooctano nos ensaios de determinação de pressão de vapor, conforme metodologia citada anteriormente. O isooctano possui uma baixa pressão de vapor em torno de 11,3 kPa¹⁰⁷, a 37,8°C, além de ser uma isoparafina de alto peso molecular, em consequência disto observa-se uma diminuição da pressão de vapor das misturas realizadas com as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4.

A gasolina base G1 apresenta uma diminuição da sua pressão de vapor em torno de 25 % acentuando ainda mais sua baixa volatilidade, visto que já possui alto teor de aromáticos nos percentuais inferiores a 5 % vol. de isooctano adicionado a G1, e mantém-se praticamente constante entre os valores de 5 e 15 % vol. de isooctano.

A gasolina base G2 apresenta uma diminuição em torno de 17 % de sua pressão de vapor nos percentuais inferiores a misturas de 5% vol. na mesma. Mantém-se praticamente constante no intervalo compreendido entre 5 e 15% em volume adicionados a G2.

As gasolinas G3 e G4 apresentam uma diminuição da pressão de vapor em torno de 1 % nos percentuais inferiores a 5% em volume de isooctano, permanecendo praticamente constante no intervalo entre 5 e 15 % vol. da mistura.

A Figura 4.7 (b) apresenta o efeito da aditivção com isooctano nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 nos ensaios de entalpia de vaporização. Observa-se que a adição de isooctano causa um aumento da entalpia de vaporização nas misturas.

A gasolina base G1 apresenta um aumento na entalpia de vaporização em torno de 7 % na mistura de isooctano nos percentuais inferiores a 5 % em volume, tendendo a estabilizar a partir de 5 até 15 % em volume.

A gasolina base G2 apresenta um aumento em torno de 5 % na entalpia de vaporização nos percentuais inferiores a 5 % em volume tendendo a permanecer constante a partir de 5 até 15 % em volume.

A gasolina G3 apresenta um aumento menor que 1 % na entalpia de vaporização das misturas com isooctano.

A gasolina base G4 apresenta um aumento em torno de 3 % na entalpia de vaporização com leve tendência a crescer a medida que aumenta-se o percentual de isooctano nas misturas.

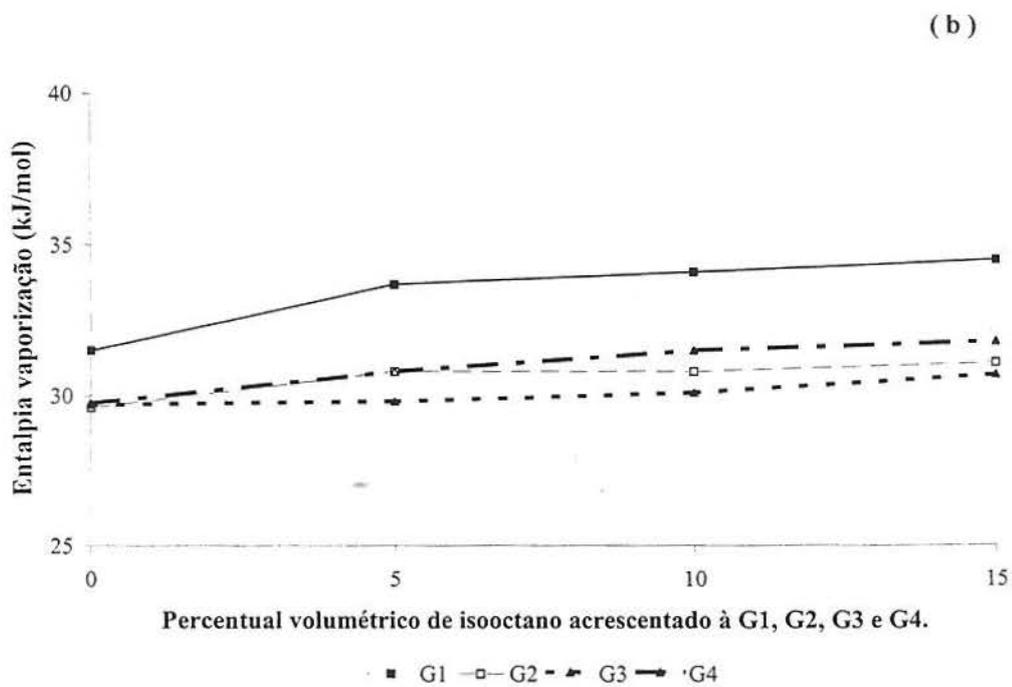
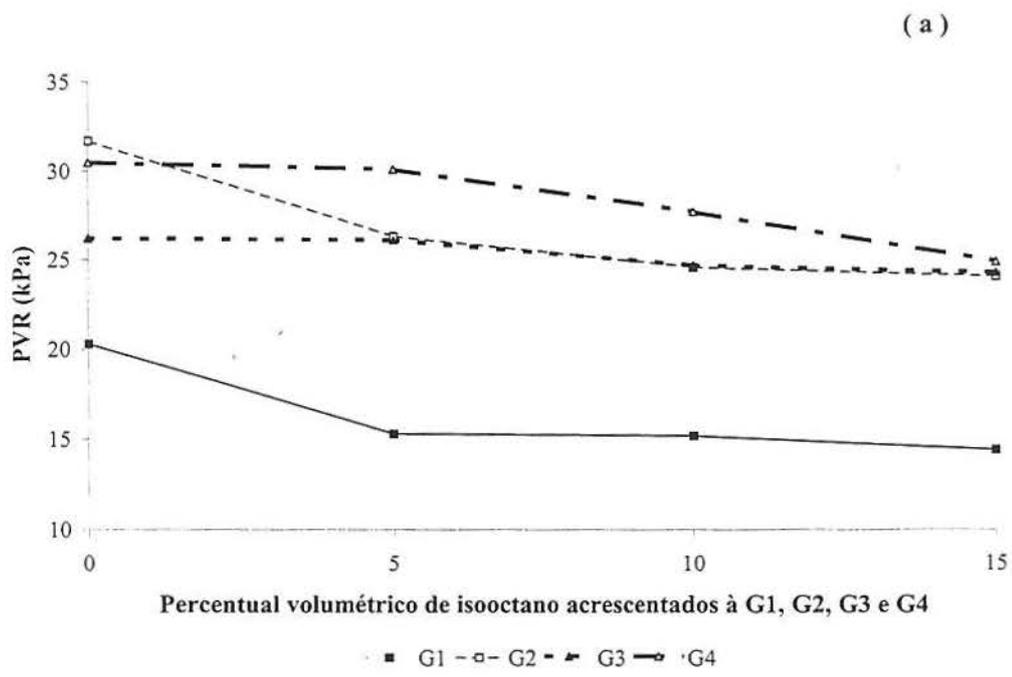


Figura 4.7 - Efeito da aditivação com isooctano causado nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 na: (a) pressão de vapor e (b) entalpia de vaporização.

4.2.2.4. EFEITO DAS FORMULAÇÕES DO TOLUENO A PARTIR DAS GASOLINAS BASES G1, G2, G3 E G4 SOBRE AS MEDIDAS DE PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Na Figura 4.8 (a) apresenta o efeito da aditivação com tolueno nas medidas de pressão de vapor nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4. O tolueno possui alta densidade e uma baixa pressão de vapor, em torno de 6,7 kPa¹⁰⁷, a 37,8°C, o que causa a diminuição da pressão de vapor das misturas.

A gasolina base G1 apresenta uma diminuição em torno de 13 % da pressão de vapor no 5 % em volume de tolueno acrescentado.

A gasolina base G2 apresenta uma diminuição da pressão de vapor em torno de 20 % nos 5 % em volume de tolueno acrescentado. Apresenta em sua composição, conforme Tabela 4.3, alto teor de compostos voláteis e a adição de tolueno por ser um composto mais denso e com baixa pressão de vapor acarreta a diminuição da pressão de vapor na mistura.

O efeito da aditivação com tolueno é sentido na gasolina base G3 no percentual volumétrico de 5 % através de uma diminuição em torno de 2 %, contudo para a adição de 10 % e 15 % em volume apresenta uma diminuição da pressão de vapor em torno de 10 % e 45 %.

A gasolina base G4 apresenta uma diminuição da pressão de vapor em torno de 7 % com a adição de 5 % em volume de tolueno, mantendo esta tendência nos demais percentuais.

A Figura 4.8 (b) apresenta o efeito da aditivação com o tolueno nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 nos ensaios de entalpia de vaporização. Observa-se que a adição de tolueno causa um aumento na entalpia de vaporização das misturas G1, G2, G3 e G4. Contudo o efeito para as misturas G3 e G4 é maior para o percentual de 5 % em volume permanecendo constante a partir deste ponto.

A gasolina base G1 apresenta um aumento em torno de 4 % na entalpia de vaporização para o percentual volumétrico de 5 % chegando a 22 % para o percentual volumétrico de 15 %.

A gasolina base G2 apresenta um aumento em torno de 3 % para o percentual 5 % em volume adicionado, enquanto para o percentual volumétrico de 15 % aumenta em torno de 10 %.

As gasolinas bases G3 e G4 apresentam um aumento em torno de 4 % para os percentuais volumétricos de 5 % permanecendo praticamente constante para os demais.

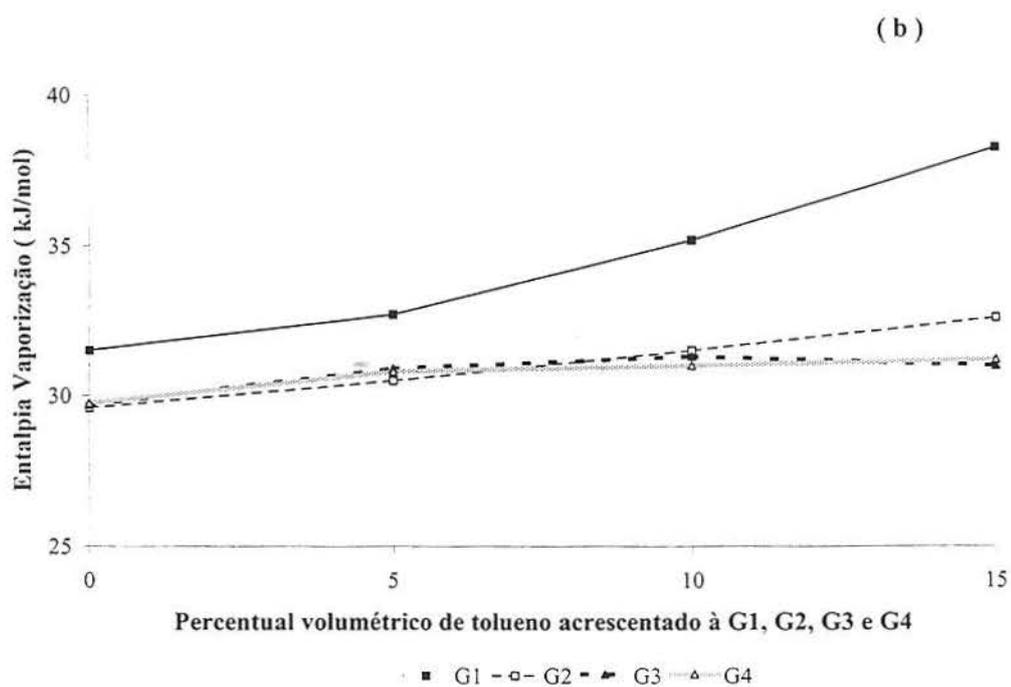
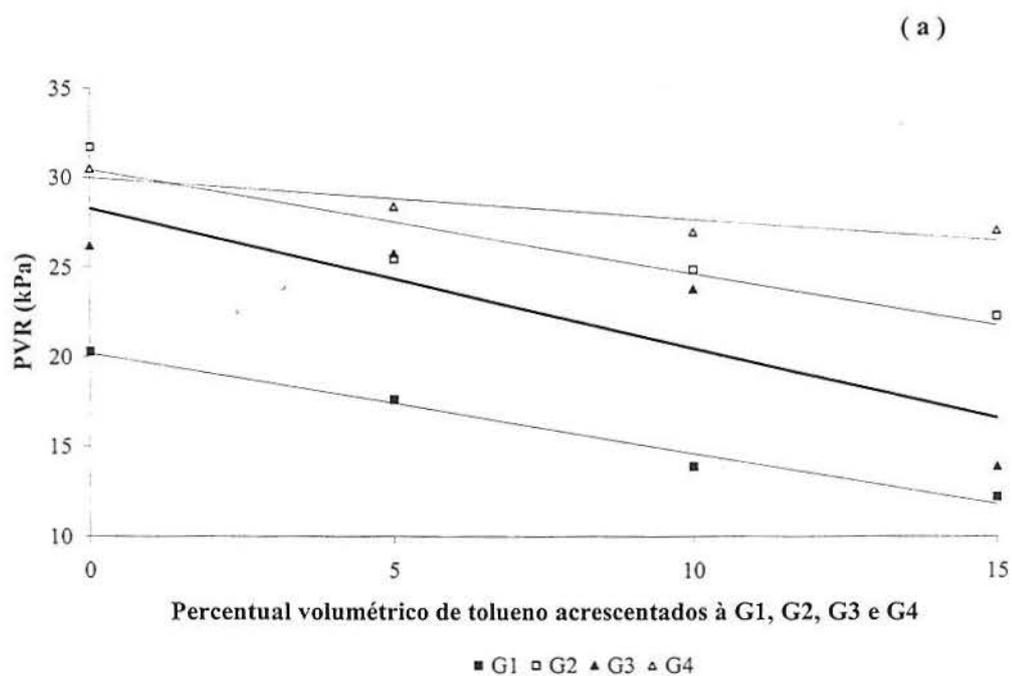


Figura 4.8 - Efeito da aditivção com tolueno causado nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 na: (a) pressão de vapor e (b) entalpia de vaporização.

4.3. COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA

4.3.1. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G1 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA

Na Tabela 4.18, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do percentual em área de monóxido de carbono e oxigênio nos gases da descarga da gasolina base G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno, determinados conforme descrito no item 3.2.3.2, de materiais e métodos, para os ensaios de determinação da composição dos gases da descarga. Observa-se que a medida que aumenta-se o percentual de etanol nas misturas diminui a área percentual referente ao monóxido de carbono e aumenta a área percentual referente ao oxigênio, conforme o previsto. Para as demais misturas com isooctano e tolueno as áreas percentuais de monóxido de carbono e oxigênio permanecem praticamente constantes.

Tabela 4.18 - Média e desvio padrão (n=3) dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina base G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5,10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	% Área CO		% Área O ₂	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
G1	6,6	0,2	1,5	0,1
G15ETOH	5,2	0,8	1,5	0,1
G115ETOH	4,1	0,1	1,6	0,1
G125ETOH	2,1	0,2	1,9	0,2
G15ISO	5,9	0,5	1,5	0,1
G110ISO	6,5	0,2	1,6	0,1
G115ISO	6,4	0,2	1,5	0,1
G15TOL	6,3	0,5	1,5	0,1
G110TOL	6,9	0,2	1,5	0,1
G115TOL	6,5	0,5	1,6	0,1

Na Figura 4.9 observa-se que foram traçadas linhas de tendência para avaliação do efeito causado pelo acréscimo de etanol, isooctano e tolueno quanto ao percentual de área de: (a) CO e (b) O₂.

De acordo com a Figura 4.9 (a) e Tabela 4.18, a gasolinas base G1 aditivada com etanol apresentam a tendência significativa a diminuir as emissões em percentual de área de

monóxido de carbono. Isto ocorre porque aumenta-se o teor de oxigênio com o acréscimo de etanol. Este fato pode ser comprovado através da Figura 4.9 (b), onde observa-se a tendência crescente do percentual de área do oxigênio a medida que aumenta-se o percentual volumétrico de etanol nas misturas. Devido a este fato, a mistura fica mais pobre, ou seja a combustão ocorre com excesso de oxigênio, gerando menor percentual em área de monóxido de carbono.

De acordo com a Tabela 4.18, observa-se a diminuição em torno de 21 % no percentual de área de monóxido de carbono com a adição de 5 % em volume de etanol. Esta diminuição chega em torno de 70 % quando se adiciona 25 % em volume de etanol.

A adição de isooctano e tolueno nos percentuais volumétricos de 5, 10 e 15 % à gasolina base G1 não altera significativamente o percentual de área de monóxido de carbono como mostra a Figura 4.9 (a). Observa-se que ocorre uma leve tendência a diminuição do percentual em área de CO quando se aumenta o percentual volumétrico de isooctano, uma vez que a gasolina base G1 apresenta em sua composição, conforme Tabela 4.2, em torno de 51 % molar em aromáticos os quais são refratários à queima que contribuem para aumentar os contaminantes atmosféricos entre eles o monóxido de carbono.

De acordo com a Figura 4.9 (b), observa-se que a área percentual de oxigênio permanece praticamente constante.

4.3.2. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G2 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA

Na Tabela 4.19, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do percentual em área de monóxido de carbono e oxigênio nos gases de descarga da gasolina base G2 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno, determinados conforme descrito no capítulo 3.3 de materiais e métodos para os ensaios com motor.

Na Figura 4.10, observa-se que foram traçadas linhas de tendência para avaliação do efeito causado pelo acréscimo de etanol, isooctano e tolueno quanto ao percentual de área de (a) CO e (b) O₂. Assim como em G1 a gasolina aditivada com etanol apresenta a tendência a diminuir a área de percentual em CO.

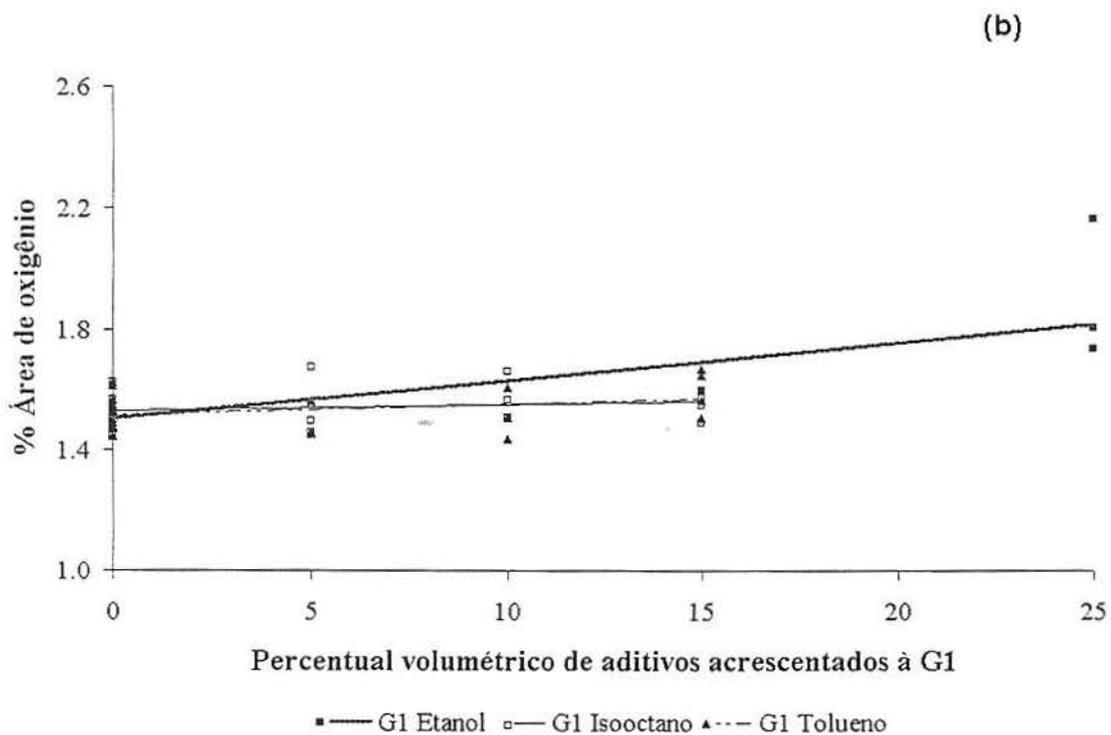
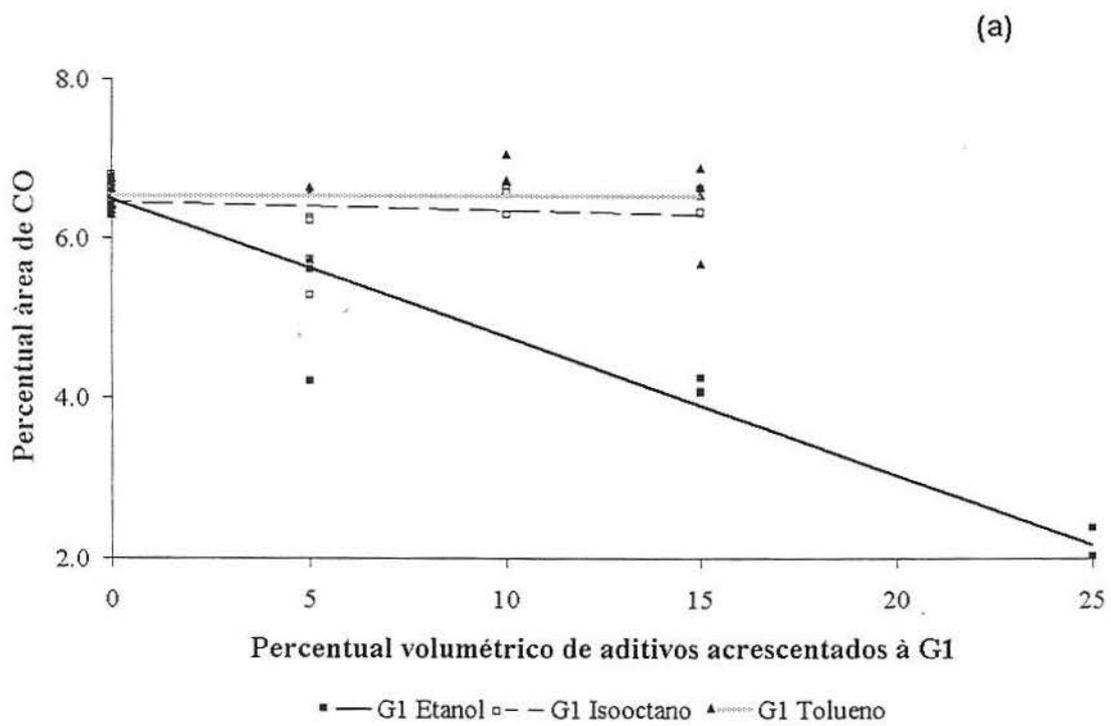


Figura 4.9 - Percentual de área de: (a) CO e (b) de oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G1 aditivadas com 5, 15 e 25 % v/v de etanol e 5, 10 e 15 % v/v de isooctano e tolueno.

Tabela 4.19 - Média e desvio padrão (n=3) dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina base G2 e suas formulações com 5,15 e 25 % em vol. de etanol; 5,10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	% Área CO		% Área O2	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
G2	6,6	0,2	1,6	0,1
G25ETOH	5,8	0,2	1,6	0,1
G215ETOH	4,4	0,1	1,7	0,1
G225ETOH	2,7	0,2	1,9	0,1
G25ISO	6,4	0,9	1,7	0,2
G210ISO	6,8	0,1	1,6	0,1
G215ISO	6,8	0,6	1,6	0,1
G25TOL	6,8	0,6	1,6	0,1
G210TOL	7,0	0,4	1,6	0,1
G215TOL	6,9	0,6	1,6	0,1

De acordo com a Tabela 4.19, observa-se uma diminuição em torno de 12 % no percentual em área de CO com a adição de 5 % em volume de etanol, chegando a 59 % para 25 % em volume.

De acordo com a Figura 4.10 (b), a adição de isooctano à gasolina base G2 praticamente não altera o percentual em área do CO, entretanto há um incremento da mesma ao acrescentar-se tolueno. Contudo tanto a adição de isooctano quanto a de tolueno tornam a mistura mais rica pois de acordo com a Figura 4.10 (b) apresentam a tendência a diminuir o percentual de área de oxigênio.

4.3.3. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G3 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA

Na Tabela 4.20, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do percentual em área de monóxido de carbono e oxigênio nos gases da descarga da gasolina base G3 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno, determinados conforme descrito no item 3.2.3.2, de materiais e métodos, para os ensaios de determinação da composição dos gases da descarga.

Para a adição de etanol ocorre uma diminuição do percentual em área do CO em torno de 23% para 5 % em volume chegando a 50% quando se adiciona 25 % em volume.

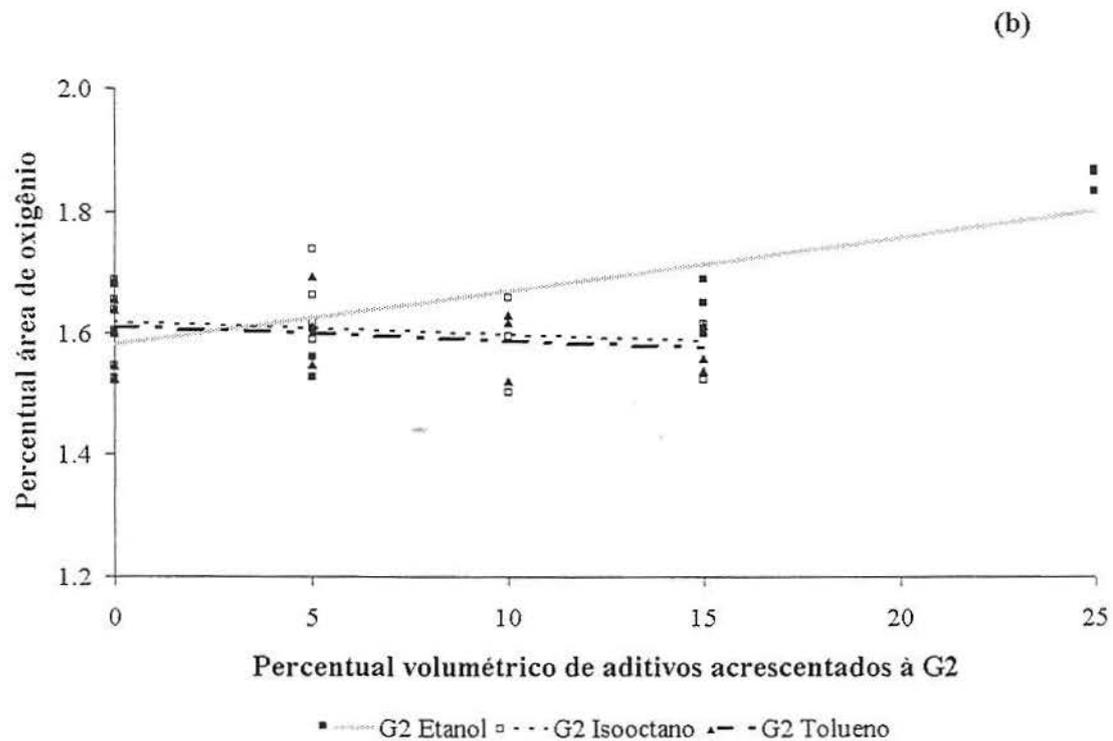
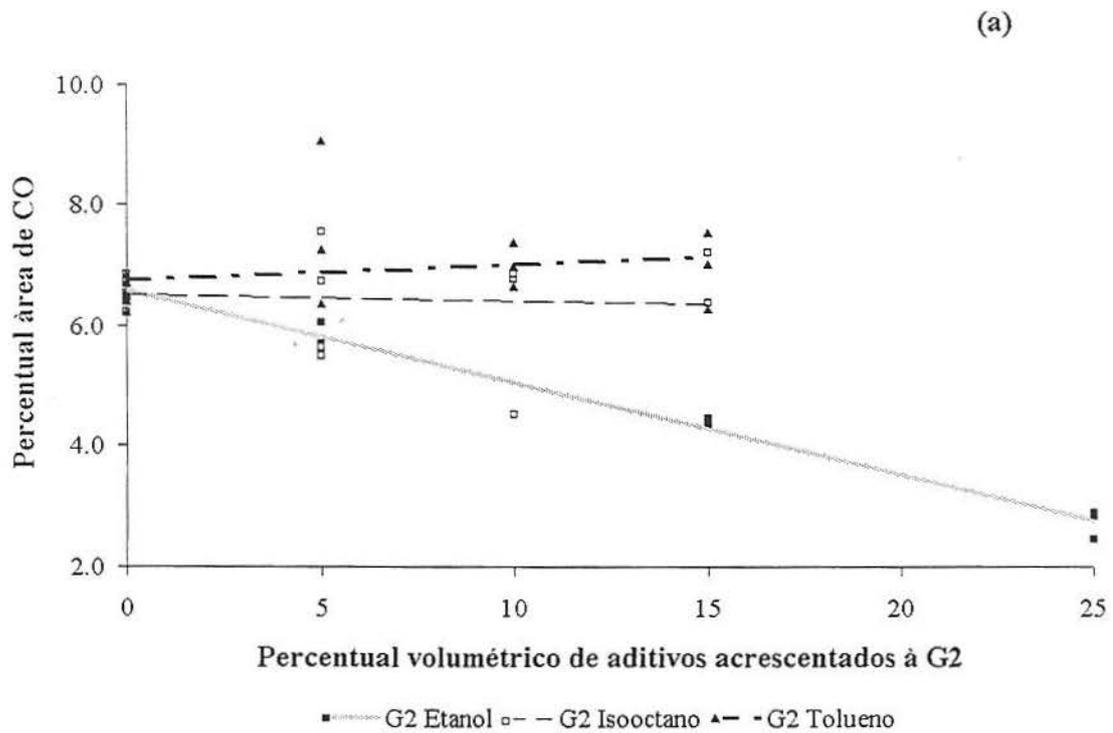


Figura 4.10 - Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G2 aditivada com 5, 15 e 25 em v/v de etanol e 5, 10 e 15 % em v/v de isooctano e tolueno.

Tabela 4.20 - Média e desvio padrão (n=3) dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina base G3 e suas formulações com 5,15 e 25 % em vol. de etanol; 5,10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	% Área CO		% Área O2	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
G3	6,5	0,1	1,6	0,1
G35ETOH	5,0	0,1	1,6	0,1
G315ETOH	4,4	0,7	1,6	0,1
G325ETOH	3,3	0,5	1,7	0,1
G35ISO	6,6	0,4	1,6	0,1
G310ISO	6,9	0,1	1,5	0,1
G315ISO	6,5	0,1	1,6	0,1
G35TOL	6,7	0,2	1,6	0,1
G310TOL	6,5	0,2	1,6	0,1
G315TOL	6,5	0,2	1,5	0,1

Na Figura 4.11, observa-se que foram traçadas linhas de tendência para avaliação do efeito causado pelo acréscimo de etanol, isooctano e tolueno quanto ao percentual de área de (a) CO e (b) O₂. Observa-se que na Figura 4.11 (a), assim como em G1 e G2 a gasolina aditivada com etanol apresenta a tendência a diminuir a área de percentual em CO. Com a adição de isooctano e tolueno a área relativa ao percentual em área de CO permanece praticamente constante. A Figura 4.10 (b) mostra uma tendência a diminuição da área percentual de oxigênio a medida que aumenta-se o percentual dos aditivos isooctano e tolueno, pois favorecem a formação da mistura rica que por sua vez colabora para o aumento da área percentual de CO.

4.3.4. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G4 NOS ENSAIOS DE COMPOSIÇÃO DOS GASES DA DESCARGA

Na Tabela 4.21, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do percentual em área de monóxido de carbono e oxigênio nos gases de descarga da gasolina base G4 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em volume de etanol; 5, 10 e 15 % em volume de isooctano e tolueno, determinados conforme descrito no item 3.2.3.2, de materiais e métodos, para os ensaios de determinação da composição dos gases da descarga.

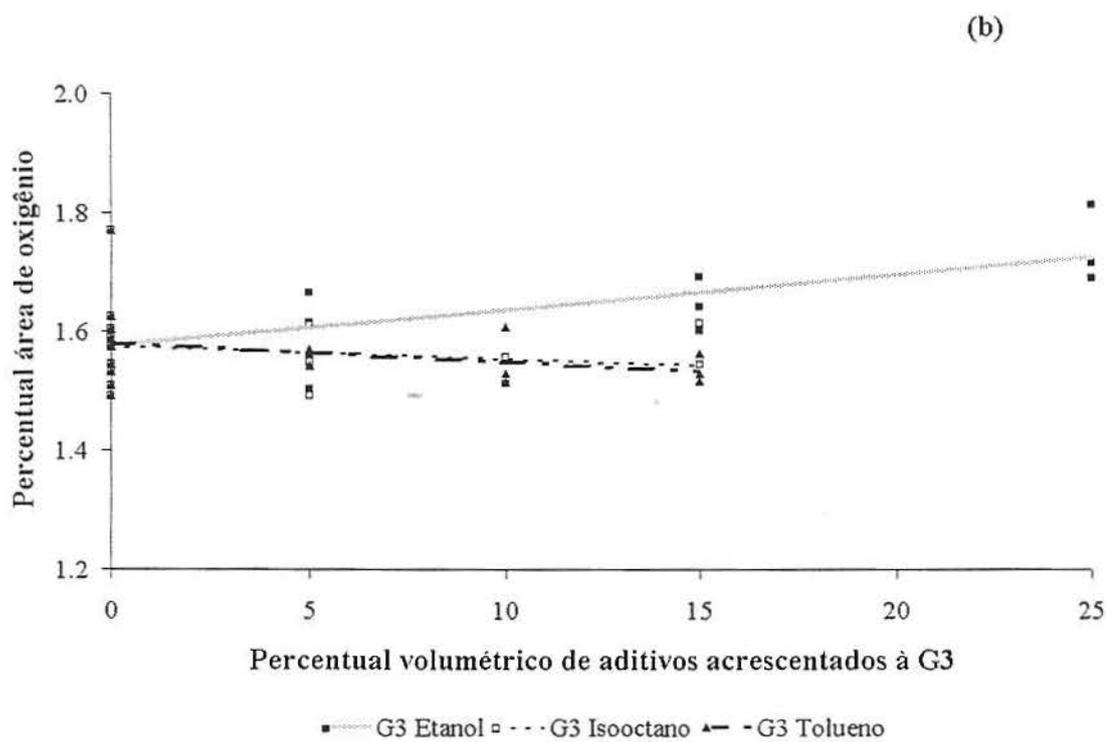
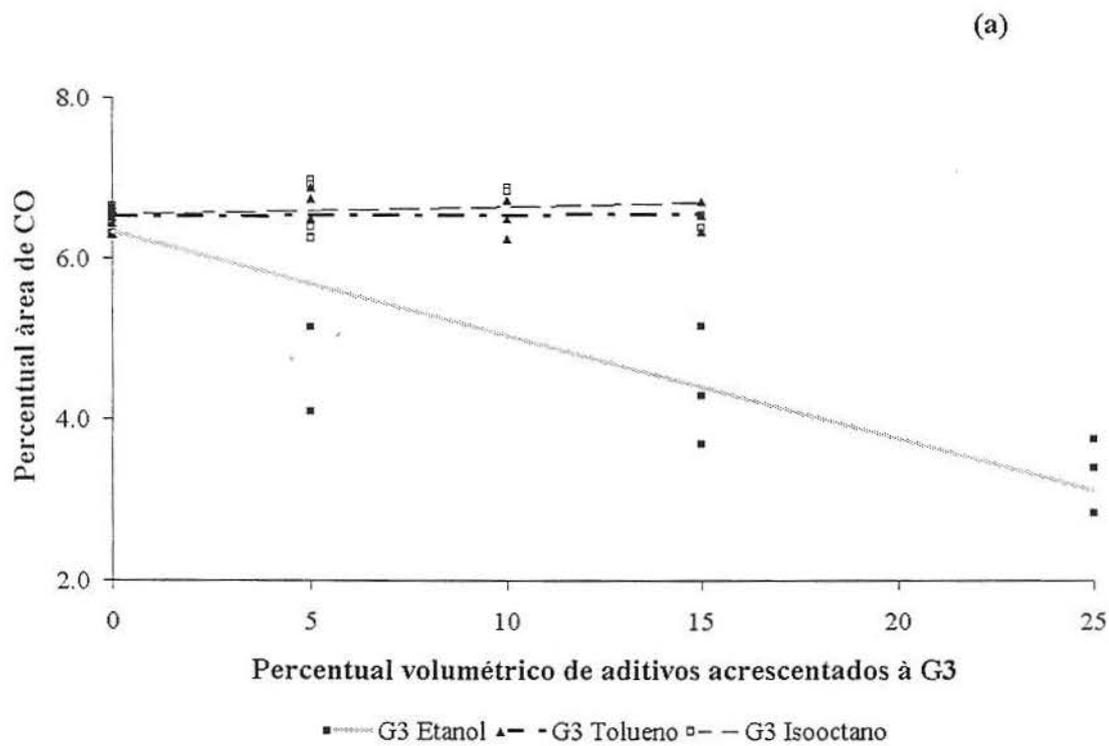


Figura 4.11 - Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G3 aditivadas com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Tabela 4.21 - Média e desvio padrão (n=3) dos percentuais em área do monóxido de carbono (CO) e oxigênio das análises realizados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica na gasolina base G4 e suas formulações com 5,15 e 25 % em vol. de etanol; 5,10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

.Formulações	% Área CO		% Área O ₂	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
G4	6,5	0,2	1,6	0,1
G45ETOH	5,6	0,4	1,6	0,1
G415ETOH	4,2	0,1	1,7	0,1
G425ETOH	2,9	0,1	1,9	0,1
G45ISO	6,5	0,2	1,5	0,1
G410ISO	6,6	0,2	1,6	0,1
G415ISO	6,5	0,2	1,5	0,1
G45TOL	6,6	0,5	1,6	0,1
G410TOL	7,0	0,9	1,5	0,1
G415TOL	7,1	0,4	1,6	0,1

Para a adição de etanol ocorre uma diminuição do percentual em área do CO em torno de 14% para 5 % em volume chegando a 56% quando se adiciona 25 % em volume.

Na Figura 4.12, observa-se que foram traçadas linhas de tendência para avaliação do efeito causado pelo acréscimo de etanol, isooctano e tolueno quanto ao percentual de área de (a) CO e (b) O₂. Observa-se que na Figura 4.12 (a), assim como em G1, G2 e G3 a gasolina aditivada com etanol apresenta a tendência a diminuir a área de percentual em CO. Com a adição de isooctano a área relativa ao percentual em área de CO permanece praticamente constante. Já com a adição de 5, 10 e 15 % em volume de tolueno observa-se uma crescente tendência ao aumento da área percentual de CO.

A Figura 4.12 (b) mostra uma tendência a diminuição da área percentual de oxigênio a medida que aumenta-se o percentual dos aditivos isooctano e tolueno, pois favorecem a formação da mistura rica que por sua vez colabora para o aumento da área percentual de CO.

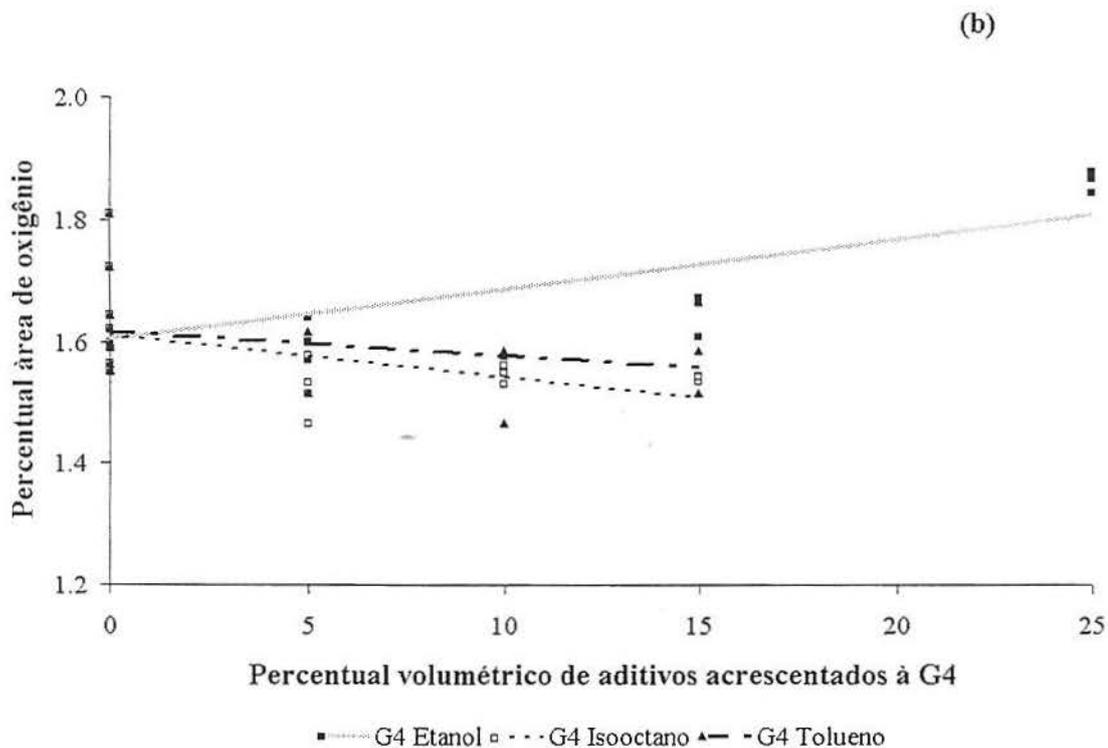
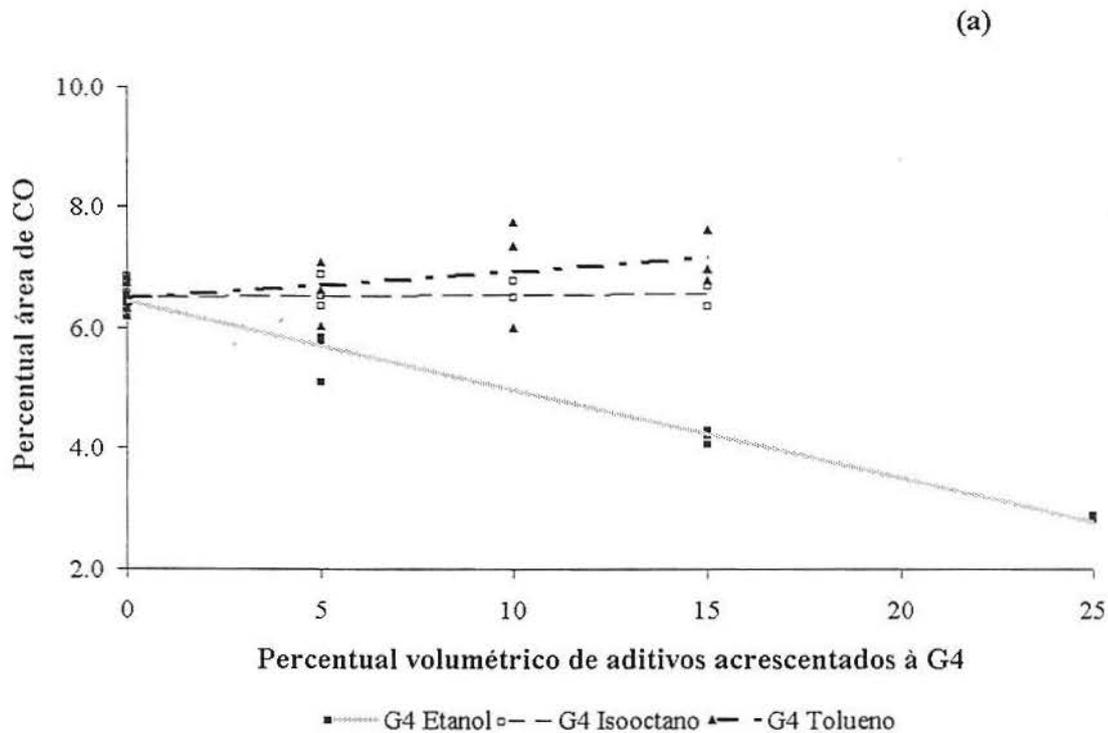


Figura 4.12 - Percentual de área de: (a) CO e (b) oxigênio obtido por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica para a gasolina base G4 aditivadas com 5, 15 e 25 em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

4.4. DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEIS EM ENSAIOS COM MOTOR

4.4.1. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G1 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR

Na Tabela 4.22, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do trabalho específico (kJ mL^{-1}), realizados conforme descrito no capítulo 3.2.3, de materiais e métodos, para determinação do desempenho do combustível em ensaios com motor, para a gasolina base G1 e as formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol e 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Tabela 4.22 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} (média e desvio padrão, onde $n=3$) realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro obtido com a gasolina base G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. em isooctano e tolueno.

Formulações	Trabalho Específico (kJ mL^{-1})	
	Média	Desvio Padrão
G1	7,4	0,2
G15ETOH	7,4	0,2
G115ETOH	7,5	0,2
G125ETOH	7,6	0,1
G15ISO	7,6	0,1
G110ISO	7,6	0,1
G115ISO	7,5	0,1
G15TOL	7,5	0,2
G110TOL	7,5	0,2
G115TOL	7,7	0,2

A Figura 4.13 expõe de modo gráfico o efeito das adituações com os percentuais já citados acima; etanol, isooctano e tolueno, com todos os pontos obtidos nos ensaios. Observa-se a que a gasolina base G1 apresenta valores para trabalho específico que variam de 7,1 a 7,7 (kJ.mL^{-1}). A adição 25 % em volume de etanol à gasolina base G1 causa um aumento em torno de 3 %. De acordo com a Tabela 4.13, observa-se que para a mesma amostra ocorre uma diminuição de aproximadamente 27 % na temperatura do ponto T50. Sabe-se que a temperatura do T50 indica a sua capacidade de suprir uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento. Quanto mais baixa for T50 mais rapidamente o motor se aquecerá evitando o desperdício de combustível nesta situação. O ponto T50 é a

fração cujas características contribuem diretamente para que o motor entre em regime. Com a adição de isooctano nos percentuais de 5, 10 e 15 % em volume, o trabalho específico apresenta uma tendência a um ligeiro aumento, contudo não ocorre diminuição significativa na temperatura do ponto T50 em relação aos valores obtidos para o etanol. A tendência ao aumento do trabalho específico pela aditivação com isooctano à gasolina base G1, provavelmente seja ocasionado pelo alto teor de aromáticos que a mesma já possui, como pode ser observado na Tabela 4.2.

Dos aditivos utilizados na gasolina base G1 o tolueno é o que apresenta a curva com maior tendência ao aumento do trabalho específico a medida que os percentuais de 5, 10 e 15 % em volume são adicionados à G1.

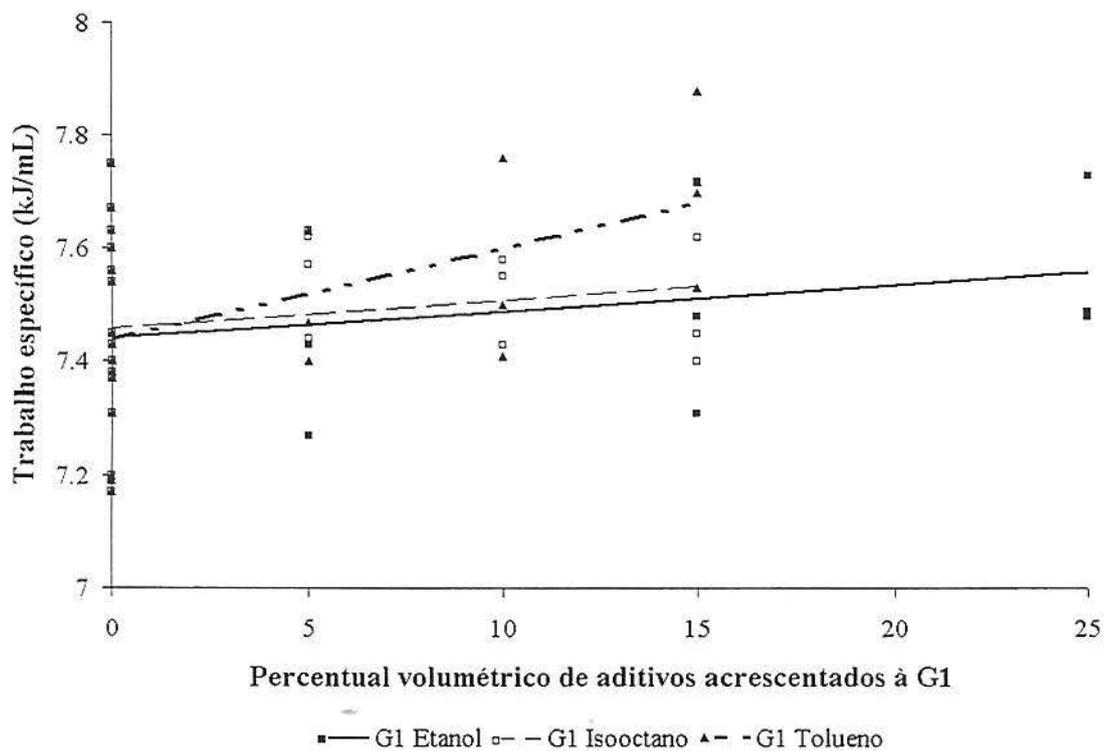


Figura 4.13 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro obtido com a gasolina base G1 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. em isooctano e tolueno.

De acordo com a Tabela 4.1, gasolina base G1 apresenta a densidade mais elevada devido a apresentar em sua composição um maior teor de aromáticos como pode ser visto na Tabela 4.2, através dos ensaios de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Nas formulações com tolueno a densidade da gasolina base G1 sofre um aumento, conforme Tabela 4.7, causado pela maior densidade do mesmo que é em torno de 0,8666.¹⁰⁷

Um motor carburado, conforme descrito em materiais e métodos, opera sob condições onde a razão de ar/combustível não é controlada. Especificamente o motor opera sob condições fixas de carga e regime de operação. Para este tipo de motor, combustíveis com alta densidade significam uma diminuição na razão de equivalência ar/combustível, a qual pode causar instabilidade de operação em casos extremos. Estima-se, segundo Guibet⁴, que um aumento na densidade em 1 %, um combustível dentro das especificações, resulta em uma diminuição do consumo em 1 %. Conseqüentemente, quanto maior a densidade do combustível maior o trabalho específico e menor o consumo específico, uma vez que a medida é realizada em base volumétrica quanto maior a densidade do combustível maior deverá ser a quantidade de energia armazenada na forma de ligações químicas por unidade de volume.

4.4.2. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G2 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR

Na Tabela 4.23, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do trabalho específico em kJ mL^{-1} para a gasolina base G2 e suas formulações, realizados conforme já descrito para a gasolina base G1 e suas formulações.

Tabela 4.23 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} (média e desvio padrão, onde $n=3$) realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro e densidade obtido com as gasolinas bases G2 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. em isooctano e tolueno.

Formulações	Trabalho Específico (kJ mL^{-1})	
	Média	Desvio Padrão
G2	7,2	0,3
G25ETOH	7,1	0,1
G215ETOH	7,3	0,1
G225ETOH	7,4	0,1
G25ISO	7,1	0,4
G210ISO	7,1	0,4
G215ISO	7,3	0,4
G25TOL	7,3	0,3
G210TOL	7,4	0,1
G215TOL	7,5	0,1

A Figura 4.14 expõe de modo gráfico o efeito das adituações com etanol, isooctano e tolueno nos percentuais já citados acima; com todos os pontos obtidos no ensaio. Observa-se que a gasolina base G2 apresenta valores para trabalho específico que variam de 6,8 a 7,5 kJ mL^{-1} . A medida que aumenta-se o teor de etanol na gasolina base G2 o trabalho específico apresenta uma leve tendência a aumentar durante os ensaios realizados. Além da densidade da mistura aumentar a medida que aumenta-se o teor de etanol, ocorre uma diminuição em torno de 22 % na temperatura do T50, conforme Tabela 4.14. A adição de isooctano à gasolina base G2 mostra tendência à diminuição do trabalho específico. Conforme tabela 4.1 a densidade da gasolina base G2 é mais baixa que a apresentada pela gasolina base G1 e ao ser adicionado isooctano que possui densidade menor e igual a $0,6918^{107}$ diminui ainda mais a densidade da mesma, conforme pode ser visto na Tabela 4.9, ocasionando uma diminuição no percentual volumétrico evaporado e conseqüentemente o trabalho específico. Já com o tolueno, observa-se tendência ao aumento do trabalho específico a medida que seu percentual é aumentado na composição da gasolina base G2, visto que sua densidade é maior e com isso aumenta o percentual volumétrico evaporado.

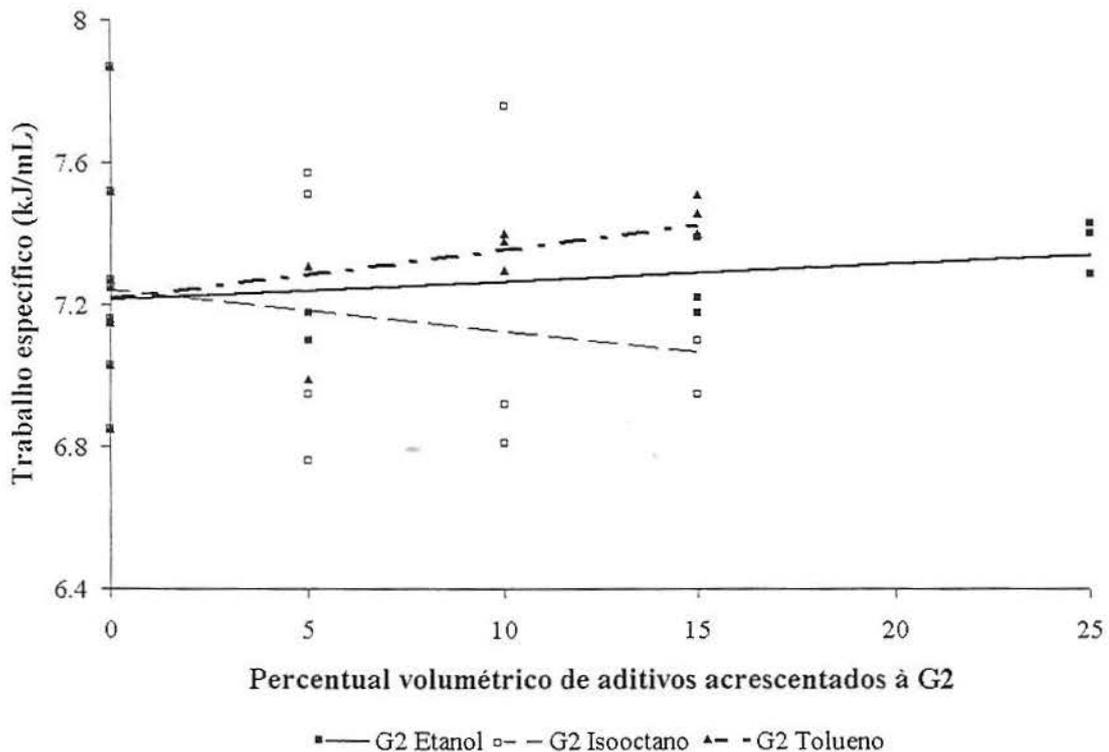


Figura 4.14 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro obtido com a gasolina base G2 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

4.4.3. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G3 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR

Na Tabela 4.24, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do trabalho específico em kJ mL^{-1} para a gasolina base G3 e suas formulações, realizados conforme já descrito para as gasolinas base G1, G2 e suas formulações.

Tabela 4.24 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} (média e desvio padrão, onde $n=3$) realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro e obtido com a gasolina base G3 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	Trabalho Específico (kJ mL^{-1})	
	Média	Desvio Padrão
G3	7,2	0,1
G35ETOH	7,6	0,2
G315ETOH	7,6	0,2
G325ETOH	7,6	0,1
G35ISO	7,1	0,2
G310ISO	7,1	0,1
G315ISO	7,3	0,1
G35TOL	7,3	0,1
G310TOL	7,4	0,3
G315TOL	7,5	0,1

Observa-se que a gasolina base G3 apresenta os menores valores para desvio padrão, conforme Tabela 4.24, com relação ao trabalho específico caracterizando a uniformidade dos resultados. De acordo com a Tabela 4.4, a gasolina base G3 apresenta uma composição distribuída nos grupos de hidrocarbonetos; sendo aproximadamente 21 % molar em n-parafinas, 34 % molar em isoparafinas, 15 % molar em naftênicos, 11 % molar em olefinicos e 17% molar em aromáticos o que pode colaborar para menor dispersão dos resultados.

A Figura 4.15 expõe de modo gráfico o efeito das adituições com etanol, isooctano e tolueno nos percentuais já citados acima; com todos os pontos obtidos no ensaio. Observa-se que a gasolina base G3 apresenta valores para trabalho específico que variam de 7,0 a 7,3 kJ mL^{-1} . O etanol apresenta tendência ao aumento do trabalho específico a medida que é adicionado nos percentuais de 5, 15 e 25 % em volume na gasolina base G3. O trabalho específico mantém-se praticamente constante quando se adiciona 5, 10 e 15 % em volume de

isooctano à G3. A adição de tolueno apresenta tendência ao aumento do trabalho específico quando adicionado em percentuais iguais ao do isooctano.

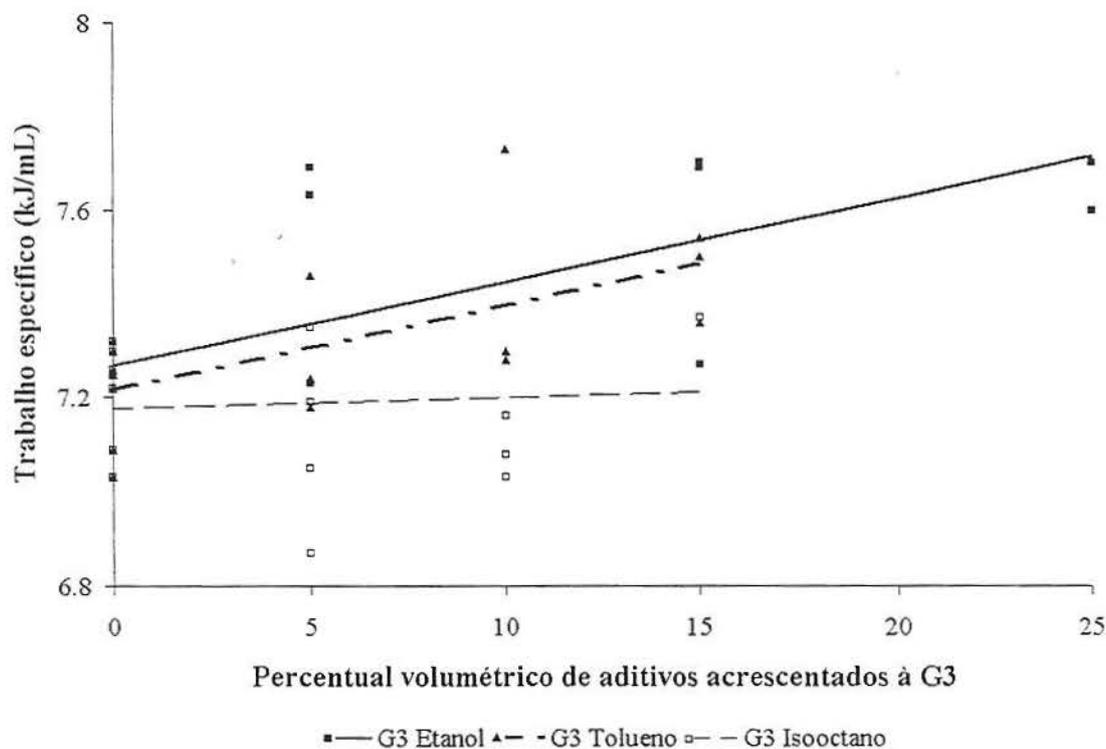


Figura 4.15 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilindro obtido com a gasolina base G3 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

4.4.4. EFEITO DAS FORMULAÇÕES COM ETANOL ANIDRO, ISOOCTANO E TOLUENO NA GASOLINA BASE G4 PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO COMBUSTÍVEL EM ENSAIOS COM MOTOR

Na Tabela 4.25, encontra-se a média e o desvio padrão dos resultados do trabalho específico em kJ mL^{-1} da gasolina base G4 e suas formulações, realizados conforme já descrito para a gasolina base G1 e suas formulações.

A Figura 4.16 expõe de modo gráfico o efeito das aditivações com etanol, isooctano e tolueno nos percentuais já citados acima; com todos os pontos obtidos no ensaio. Observa-se que a gasolina base G4 apresenta valores para trabalho específico que variam de 6,8 a 7,2 kJ mL^{-1} . Observa-se que o acréscimo dos aditivos mencionados acima apresentam a tendência ao aumento do trabalho específico das respectivas formulações.

Tabela 4.25 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} (média e desvio padrão, onde $n=3$) realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro e obtido com a gasolina base G4 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

Formulações	Trabalho Específico (kJ mL^{-1})	
	Média	Desvio Padrão
G4	7,0	0,1
G45ETOH	7,2	0,2
G415ETOH	7,3	0,1
G425ETOH	7,2	0,1
G45ISSO	7,1	0,1
G410ISSO	7,1	0,1
G415ISO	7,2	0,1
G45TOL	7,1	0,1
G410TOL	7,1	0,1
G415TOL	7,1	0,1

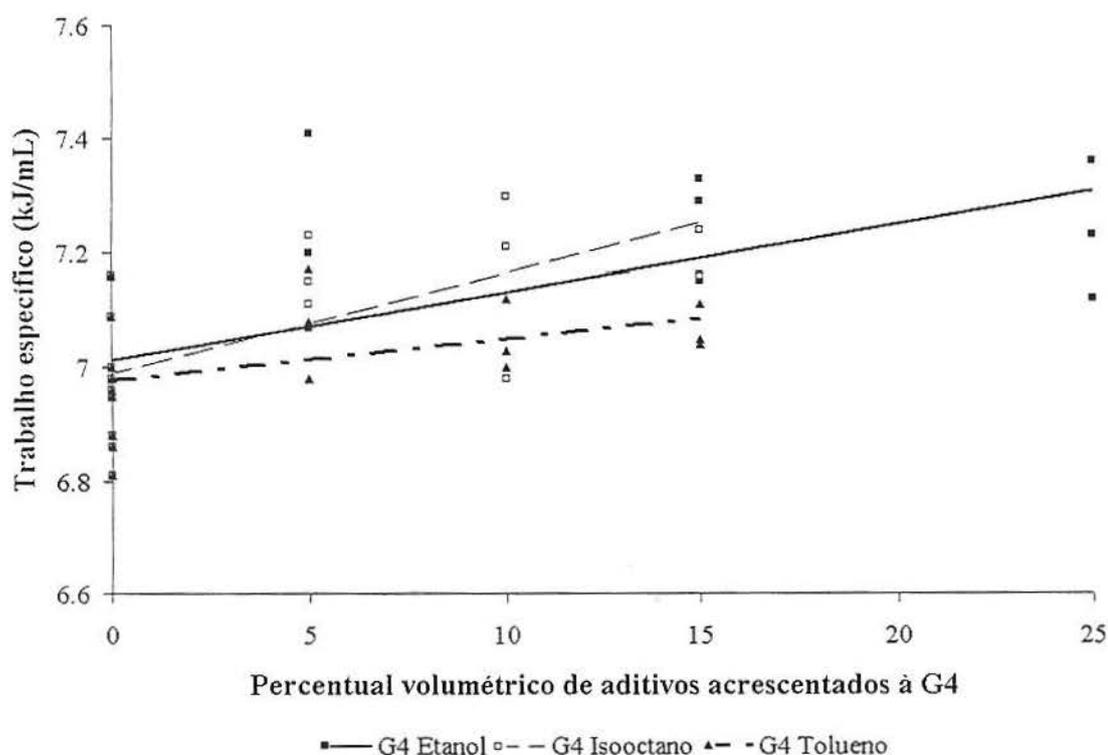


Figura 4.16 - Trabalho específico em kJ mL^{-1} realizado em teste com motor ciclo Otto carburado mono-cilíndro obtido com a gasolina base G4 e suas formulações com 5, 15 e 25 % em vol. de etanol; 5, 10 e 15 % em vol. de isooctano e tolueno.

4.5 ANÁLISE DE ERROS

Neste estudo, os ensaios foram realizados em triplicata e em dias alternados. Para a análise de erros utilizou-se como ferramenta estatística o cálculo do desvio padrão. Pelos resultados apresentados nas tabelas expostas ao longo deste capítulo observa-se que as medidas realizadas não variaram mais que 10 % em relação a média aritmética quanto ao maior valor observado.

Os erros sistemáticos influenciaram em sua maior totalidade nos ensaios de desempenho em teste com motor no que diz respeito aos resultados de trabalho específico, uma vez que não foi possível controlar as condições ambientais devido ao local disponível para o seu acondicionamento e também por falhas na regulação do mesmo, durante o processo de operação.

5. CONCLUSÕES

O protótipo 3 apresentou a menor variação no resultado da pressão de vapor e entalpia de vaporização para hidrocarbonetos puros tornando-se viável os testes com gasolina.

Através dos ensaios de cromatografia gasosa com detector com ionização de chama identificou-se quatro gasolinas bases. A gasolina base G1 é aromática (cerca de 42 % molar), a G2 é olefinica (cerca de 21 % molar), a G3 é parafínica (cerca de 59 % molar) e G4 é naftênica (cerca de 37 % molar).

As gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 apresentaram como massas moleculares médias os valores de $101,5 \text{ g mol}^{-1}$; $98,8 \text{ g mol}^{-1}$; $99,0 \text{ g mol}^{-1}$ e $96,6 \text{ g mol}^{-1}$ respectivamente.

A formulação com etanol, pela formação de azeótropos, causa uma mudança na curva de destilação pela formação de um patamar, o qual vai aumentando a medida que o percentual aumenta em todas as gasolinas bases nas quais foram utilizados o aditivo.

As formulações com isooctano e tolueno praticamente não alteram o perfil das curvas de destilação, a não ser nos primeiros 10 % iniciais para a G1, pois ela já possui um alto teor em tolueno e isooctano. As gasolinas bases G2, G3 e G4 apresentam uma alteração significativa devido ao efeito da aditivação com isooctano e tolueno por serem constituídas de frações mais leves.

Os resultados obtidos para pressão de vapor e entalpia de vaporização indicaram tendências reais do comportamento das formulações com etanol, isooctano e tolueno; bem como a comprovação da análise cromatográfica. Em todas as gasolinas bases o etanol apresentou um aumento da pressão de vapor nos primeiros 5 % de aditivação tendendo a estabilização para os percentuais 15 e 25 % em volume. Constatou-se o mesmo efeito para a entalpia de vaporização. As formulações com isooctano e tolueno apresentaram a tendência a diminuir a pressão de vapor das misturas, entretanto apresentam a tendência a aumentar a entalpia de vaporização das formulações, uma vez que são compostos que apresentam maior entalpia de vaporização.

Também foi avaliado a eficiência de queima através da energia entregue no eixo por unidade de volume (trabalho específico). Apesar dos resultados encontrados apresentarem-se muito próximos, variando de 6,5 a $7,7 \text{ kJ mL}^{-1}$, foi possível observar-se uma tendência ao aumento do mesmo nas gasolinas bases formuladas com tolueno. Isto porque ocorreu um aumento da densidade, ao mesmo tempo que a entalpia de vaporização apresentou tendência crescente.

A formulação com isooctano também apresentou tendência ao aumento do trabalho específico para as gasolinas bases G1 e G4.

A formulação com etanol acarretou uma leve tendência ao aumento do trabalho específico, sendo melhor observado em G3; embora saiba-se que na prática isto não reflete a realidade uma vez que o etanol ao ser acrescentado a gasolina diminui o poder calorífico da mesma, aumentando, na maioria das vezes, o consumo do combustível. Isto pode ter sido favorecido, provavelmente, pelo aumento da entalpia de vaporização. A entalpia de vaporização influencia na potência do motor, pois quanto maior seu valor, maior será a quantidade de energia retirada do coletor de admissão e, conseqüentemente, menor a temperatura da mistura admitida. Esta diminuição da temperatura aumenta a densidade da mistura e com isto a massa de combustível, admitida por ciclo, é maior, melhorando o desempenho do motor. Outro fator a ser considerado é provável falhas na regulagem do motor.

A formulação com etanol causa uma diminuição na emissão de monóxido de carbono a medida que aumenta-se o seu percentual em todas as gasolinas bases utilizadas neste estudo.

A presença do monóxido de carbono nos gases da descarga é devido principalmente a combustão de uma mistura rica, entretanto a adição de etanol favorece a formação de misturas pobres.

Nas formulações com isooctano e tolueno observou-se efeito contrário havendo tendência ao aumento da concentração de monóxido de carbono.

Com relação a presença de oxigênio, deve-se levar em conta que para se obter combustão completa em combustíveis que apresentam proporções elevadas de oxigênio na molécula, como o etanol, necessita-se de menor relação ar/combustível, pois parte do oxigênio necessário para a oxidação do combustível já está presente na molécula. Para as gasolinas bases aditivadas com etanol observou-se uma maior concentração do oxigênio e menor concentração de monóxido de carbono nos gases da descarga, indicando que para o mesmo valor de ar admitido, a combustão ocorre de forma mais completa. O mesmo não aconteceu quando se utilizou isooctano e tolueno.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento das características físico – químicas dos combustíveis através do acréscimo de outros aditivos;
- Avaliar o desempenho do motor com auxílio de um sistema de controle da relação ar/combustível;
- Determinar outros compostos provenientes do processo de combustão como óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados, assim como enxofre total ou na forma de seus compostos.
- Utilização de catalisadores em ensaios com motor para avaliação do seu desempenho com relação ao nível de emissões.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Walters, C. C.; Qian, K.; Mankiewicz, P.; *Organic Geochemistry*, **2004**, 35, 863-880.
2. www.cepa.if.usp.br/energia1999/Grupo
3. Campos, A. C.; Leontsiinis, E.; *Petróleo & Derivados-Obtenção-Especificações-Requisitos de Desempenho*, Editora Técnica Ltda, Rio de Janeiro, **1990**.
4. Guibet, J.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*. Editions Technip, Paris, **1999**.
5. www.flaviorpereira.sites.uol.com.br
6. www2.petrobras.com.br/minisite/sala_de_aula/processo/destilacao_primaria_imp.stm
7. www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp
8. Mata, T.; Smith, R. L.; Young, D. M.; Costa, C. A. V.; Environmental analysis of gasoline blending components through their life cycle. *Journal of Clear Production*. **2004**. "no prelo"
9. Weyda, H.; Köhler, E.; Modern refining concepts-na update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture, *Catalysis Today*, **2003**, 81, 51-55.
10. Marcilly, C.; Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 47-62.
11. Singh, A.; Forbes, J. F.; Vermeer, P. J.; Woo, S. S.; Model-based real-time optimization of automotive gasoline blending operations, *Journal of Process Control*, **2000**, 10, 43-58.
12. Carriconde, E. P.; Análise da Influência dos Pontos T10%, T50% e T90% Evaporados na Destilação ASTM D 86 da Gasolina nas Performances Dinâmicas de Motores Ciclo Otto Equipados com Injeção Eletrônica Multiponto de Combustível. Dissertação de Mestrado PPGEM, Porto Alegre, RS,
13. Al Hasan, M.; Effect of ethanol unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission, *Energy Conversion and Management*, **2003**, 44, 1547-1561.
14. Rossel, M.; Lacorte, E.; Ginebreda, A.; Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalonian groundwater by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **2003**, 995, 171-184.
15. Seddon, D.; Reformulated gasoline, opportunities for new catalyst technology, *Catalysis Today*, **1992**, 15, 1-21.
16. Tadé, M. O.; Tian, Y.; Conversion inference for ETBE reactive distillation, *Separation and Purification Technology*, **2000**, 19, 85-91.
17. Nadim, F.; Zack, P.; Haag, G. E.; Liu, S.; United State experience with gasoline additives, *Energy Polity*, **2001**, 29, 1-5.
18. Poupoulos, S.; Philippoulos, C.; Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exxhaust emissions, *Atmospheric Environmental*, **2000**, 34, 4781-4786.
19. Hong, S.; Duttweiler, C. M.; Lemley, A.; Analysis of methyl tert-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems. *Journal of Chromatography A*, **1999**, 205-216.
20. Fernandez, L.; Keller, A. A.; Cost-benefit analysis of methyl tert-butyl ether and alternative gasoline formulations, *Environmental Science & Policy*, **2000**, 3, 173-188.
21. Linnekoski, J. A.; Krause, A. O.; Rihko, L. K.; Kinetics of Hetrogeneously Catalysed Formation of Ter-Amyl Ethyl Ether, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 310-316.

22. Reich, R.; Cartes, M.; Wisniak, J.; Segura H. Phase equilibria in the ternary system hexane + ethyl 1,1-dimethylethyl ether + heptane, *Fluid Phase Equilibria*, **1999**, 154, 99-108.
23. Al-Hasan, M.; Effect of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission, *Energy Conversion and Management*, **2003**, 44, 1547-1561.
24. Santos dos, M. A. E.; Fontes, S. A. M.; A Petrobrás e o álcool combustível, *B.téc. Petrobrás*, **1987**, 30, 151-159.
25. Moreira, J. R.; Goldemberg, J.; The alcohol program, *Energy Policy*, **1999**, 27, 229-245.
26. Wheals, A. E.; Basso, L. C.; Alves, D. M. G.; Amorim, H. V.; Fuel ethanol after 25 years, *Focus*, **1999**, 17, 482-487.
27. Portaria nº 554, de 27 de maio de **2003**, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
28. Neecomb, T. P.; Spurr, R. T.; A technical history of the motor car. Editions Adam Hilger, Bristol and New York.
29. Giacosa, D.; Motores Endotérmicos, Editora Científico-Médico, Barcelona, 3ª Edição, **1986**.
30. Heywood, J. B.; Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill, **1988**.
31. Atkins, P. W.; Físico Química, 1, 6ª Edição, **1997**.
32. www.geocities.yahoo.com.br/saladefisica3/laboratorio/carnot/carnot.htm
33. Souza de, Z.; Elementos de Máquinas Térmicas, Editora Campus Ltda Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Rio de Janeiro, **1980**.
34. www.tamarugo.ccc.uchile.cl/~roroman/cap_10/mot-ott.htm
35. Chollet, H. M.; O Motor e seus acessórios, Hemus Editora Ltda, São Paulo, **1996**.
36. Abu-Qudais, M.; Asfar, K. R.; Al-Azzam, R.; Engine performance using vaporizing carburetor, *Energy Conversion and Management*, **2001**, 42, 755-761.
37. Rahde, S. B.; Motores de combustão interna, PUC, Depto Engenharia Mecânica.
38. Portaria Agência Nacional do Petróleo nº 309, de 27 de dezembro de **2001**.
39. Periago, J. F.; Zambudio, A.; Prado, C.; Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service by gas chromatography, *Journal of Chromatography*, **1997**, 778, 263-268.
40. ASTM, American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation, ASTM D 381, **1999**.
41. NBR 14525, Determinação de goma por evaporação, **2000**.
42. Ho, K. F.; Lee, S. C.; Identification of atmospheric volatili organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong, *The Science of the Total Environment*, **2002**, 289, 145-158.
43. Blomberg, J.; Schoenmakers, P. J.; Brinckman, U. A. Th.; Gas chromatographic methods for oil analysis, *Journal of Chromatography A*, **2002**, 972, 137-173.
44. Jeennings, W.; Presented at the Chromatographic, Chem. Eng. Sci., 1956, 5, 271.
45. McWilliam, I. G.; Dewar, R.A.; Destry, D. H.; Gas Chromatography, Ed. Butter Worths, London, **1958**.
46. Rubinson, K. A.; Rubinson, J.; Análisis Instrumental, Prentice Hall, Spain, **2001**.
47. Ciola, R.; Introdução a cromatografia em fase gasosa, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, **1973**.
48. Smith, F. J.; Chromatografic Methods, 5ª Edição, Kluwer Academic Publishers, **1999**.
49. Lanças, F. M.; Cromatografia em fase gasosa, São Carlos, Acta, **1993**.
50. Schwartz, R. D.; Mathews, R. G.; Roderic, G.; Bresseaux, D. J.; *Journal Gas Chromatography*, **1967**, 5, 251.
51. Grob, K.; Voellmin, J. A.; *Beitr. Tabakforsch*, **1969**, 5, 52.

52. Dandeneau, R. D.; Zerenener, E. H.; *Journal High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **1979**, 6, 351.
53. Miki, Y.; Sugimoto, Y.; GC/FID and GCIMS analysis on the compositions of coal-liquid naphtha and petroleum gasoline, *Fuel and Energy*, **1998**, 39, 13.
54. Smallwood, B. J.; Philp, R. P.; Allen, J. D.; Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry, *Organic Geochemistry*, **2002**, 33, 149-159.
55. Varian Detailed Hydrocarbon Analysis, Version 5.x.
56. Petrocol TM DH Columns Catalog N°2-4160, SUPELCO.
57. Durand, J. P.; Boscher, Y.; Petroff, N.; Automatic gas chromatography determination of gasoline components, *Journal of Chromatography*, **1987**, 395, 229-240.
58. Dietz, W. A.; Response factors for gas chromatographic analyses, *Journal of Gas Chromatographic*, 1967, February, 68-71.
59. ASTM, American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphtas through n-Nonane by Capillary Gas Chromtography – ASTM D 5134, **1998**.
60. Miller, R. L.; Ettore, L. S.; Quantitative Analysis of Hydrocarbons by Strutural Group Type in Gasolines and Distillates, *Journal of Chromatography*, **1983**, 259, 393-412.
61. Wherli, A.; Kováts, E.; *Helv. Chim. Acta*, **1959**, 42, 2709.
62. Harris, D. C.; Quantitative Chemical Analyses, 5ª Edição, W. H. Freeman and Company, New York, **1999**. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken,
63. McNair, H. M.; *Am. Lab*, **1980**, 33.
64. Agência Nacional do Petróleo, Laboratório de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis do Estado do Rio Grande do Sul, **2004**.
65. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard test Method for Distillation of Petroleum Products, ASTM D 86, **2003**.
66. NBR 9616, Produtos de Petróleo-Determinação das propriedades de destilação, 1998.
67. Apostila de Capacitação e Assistência Técnica a Lboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para o Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis, 2001.
68. Oliveira, F. S.; Teixeira, L. S. G.; Araujo, M. C. U.; Korn, M.; Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves, *Fuel*, **2004**, 83, 917-923.
69. Lappas, A. A.; Iatridis, D. K.; Vasalos, I. A.; Production of reformulated gasoline in the FCC unit. Effect of feedstock type on gasoline composition, *Catalysis Today*, **1999**, 50, 73-85.
70. Jüttner, F.; Backhaus, D., Matthias, U.; Essers, U.; Greiner, R.; Mahr, B.; Emissions of Two- and Four-Stroke Outboard Engine-I. Quantification of Gases and VOC, *Wat. Res.*; **1995**, 29, 1976-1982.
71. Leong, S. T.; Muttamara, S.; Laortanakul, P.; Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3495-3503.
72. Watson, J. G.; Chow, J.C.; Fujita, E. M.; Rewiew of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 1567-1584.
73. Perry, R.; Gee, I. L.; Vehicle emissions in relation to fuel composition, *The Science of the Total Environment*, **1995**, 169, 149-156.

74. Bravo, H.; Sosa, R.; Sanchez, P.; Bueno, E.; González, L; Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3843-3849.
75. Kirshstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, R. A.; Kendal, G. R.; Hesson, J. M.; Impact of reformulated gasoline's California vehicle emissions, *Environmental Science & Technology*, **1999**, 33, 329-336.
76. Wang, X.; Sheng, G.; Fu, J.; Chan, C.; Lee, S.; Chan, I. Y.; Wang, Z.; Urban roadside aromatic hydrocarbons in there cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 5141-5148.
77. Chao, H.; Lin, T.; Wu, T.; Emission characteristics of VOCs in the exhaust of a gasoline-powered engine using additives, *J Aerosol Sci.*, **1997**, 28, 853-854.
78. Colón, M.; Pleil, J. D.; Hartlage, T. A.; Guardani, M. L.; Martins, M. H.; Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 4017-4031.
79. Na, K.; Kim, Y.; Moon, I.; Moon, K.; Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere, *Chemosphere*, **2004**, 55, 585-594.
80. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxigenate Blends - Dry Method, ASTM D 4953, **1993**.
81. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products – Automatic Method, ASTM-D 5190, **1996**.
82. Pumphrey, J. A.; Brand, J. I.; Scheller, W. A.; Vapour pressure measurements and prediction for alcohol – gasoline blends, *Fuel*, **2000**, 79, 1405-1411.
83. Barker, D. A.; Gibbs, L. M.; Steinke, E. D.; The development and proposed implementation of the ASTM Driveability Index for motor gasoline, **1988**, SAE 881668.
84. Le Breton, M. D.; Hot and cold fuel volatility indexes of french cars. A study by the GFC volatility group, **1984**, SAE 952393.
85. Fang, W.; Lei, Q.; Lin, R.; Enthalpies of vaporization of petroleum fractions from vapor pressure measurements and their correlation along with pure hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, **2002**, 5131, 1-13.
86. Diogo, H. P.; Santos, R. C.; Nunes, P. M.; Piedade, M. E. M.; Ebulliometric apparatus for the measurement of enthalpies of vaporization, *Thermochimica Acta*, **1995**, 249, 113-120.
87. Piacente, V.; Scardala, P.; Vaporization enthalpies and entropies of some n-alkanes, *Thermochimica Acta*, **1990**, 159, 193-200.
88. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor and Aviation Furels by Reaserch Method, ASTM 2699, **1986**.
89. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor and Aviation Furels by Motor Method, ASTM 2700, **1986**.
90. Stickers, D. E.; Octane and the environment, *The Science of Total Environment*, **2002**, 37-56.
91. Andrade, J. M.; Muniategui, S.; Prada, D.; Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT –m.i.r. and PLS, *Fuel*, **1997**, 11, 135-1042.
92. Lopes, C.V. M.; Kruger, V.; Propostas para o Ensino de Química: Poluição do Ar e Lixo, Porto Alegre, SE/CECIRS, **1997**.
93. Eizat, P.; Guibet, J.C; A new look at nitrogen oxides formation in internal combustion engines, SAE paper 680124.

94. Newhall, H. K.; Starkman, E. S.; Direct spectroscopic determination of nitric oxide in reciprocating engine cycles, SAE paper 670122.
95. Newhall, H.K.; Ibrahim, A. E.; A combustion chamber concept for control of engine exhaust air pollutant emissions, combustion and flame, **1970**.
96. Resolução CONAMA nº18, de 6 de maio de **1986**.
97. Dauzacker, E. R.; Palombo, F.; Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira, Bol. téc. Petrobrás, Rio de Janeiro, **2003**, 46, 256-269.
98. Boubel, R. W.; Fox, D. L.; Turner, D. B.; Stern, A. C.; Fundamentals of AirPollution, 3ªEd. Academic Press, **1994**.
99. Industrial Pollution, Ed. N. Irving Sax. New York, **1974**.
100. Reuter, R. M.; Benson, J. D.; Burns, V. R.; Gorse, R. A.; Hochheuser, A. M.; Koehl, W. J.; Painter, L. J.; Rippon, B. H.; Rutherford, J. A.; Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions-auto/oil quality improvement program, SAE Technical Paper 920326, **1992**, 391-412.
101. Pouloupoulos, S. G.; Samaras, D. P.; Philippopoulos, C. J.; Regulated and unregulated from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels, *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 4399-4406.
102. Magnusson, R.; Calle, N.; Barbro, A.; Emission of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel, *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36, 1656-1664.
103. Rice, R.W; Sanyal, A. K.; Elrod, A. C.; Bata, R. M.; Exhaust gas emissions of butanol, ethanol, and methanol gasoline blends. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, **1991**, 113, 377-381.
104. Harrison, R. M.; Pollution: Causes, Effects, and Control, 2ªEdition, The Royal Society of Chemistry, Grã Bretanha, **1990**.
105. Pilla, L.J.; Físico-Química, 2, Rio de Janeiro, **1979**.
106. Atkins, P.; Jones, L.; Princípios de Química-Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente,
107. Perry, R. H.; Chilton, C. H.; Manual de Engenharia Química, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, **1973**.
108. www2.petrobras.com.br/portal/produtos.htm
109. NBR 14065, Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, **1998**.
110. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken, Standard Test Method for Density and Relative of Liquids by Digital Density Meter, ASTM D 4052, **1996**.
111. Appendix E: Density Tables of the Instruction Handbook DMA 4500/5000, Anton Paar.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

Neste período foi gerada a seguinte produção científica, correlacionada, direta ou indiretamente, a este trabalho:

8.1. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

8.1.1. **Silva, R.**; Veses, R. C.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas, In: XXVI Congresso Latino Americano e 27 Congresso Brasileiro da Sociedade de Química, Salvador, BA, 2004, resumo publicado nos Anais da Reunião.

8.1.2. Menezes, E. W. ; **Silva, R.**; Veses, R. C.; Samios, D.; Síntese do etil terc-butil éter (ETBE) em escala semi-piloto e avaliação dos parâmetros da reação, In: XXVI Congresso Latino Americano e 27 Congresso Brasileiro da Sociedade de Química, Salvador, BA, 2004, resumo publicado nos Anais da Reunião.

8.1.3. Silva, R.; Veses, R. C.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Características da qualidade da gasolina automotiva formulada com aditivos oxigenados e não oxigenados, In: 26 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, , Poços de Caldas, MG, 2003, resumo publicado nos Anais da Reunião.

8.1.4. Vilar, R. B. C.; **Silva, R.**; Muhlen, C. V.; Veses, R. C.; Samios; D.; Piatnicki; M. S.; Caramão, E. B.; Schossler, P.; Uso da extração em fase sólida para comparação entre o álcool etílico combustível anidro e hidratado, In: 12 Encontro Nacional de Química Analítica, São Luis, MA, 2003, resumo publicado nos Anais do Congresso.

8.1.5. Vilar, R. B. C.; **Silva, R.**; Veses, R. C.; Samios; D.; Piatnicki; M. S.; Caramão, E. B.; Schossler, P.; Preliminary characterization of anhydrous ethylic alcohol used for automotive purposes in Brazil, In: 25th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Itália, 2002.

8.2. ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS INDEXADAS

8.2.1. Vilar, R. B. C.; **Silva, R.**; Veses, R. C.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Caramão, E. B.; Schossler, P.; Preliminary characterization of anhydrous ethanol used in Brazil as automotive fuel. *Journal of Chromatography A*, 985, 367-373, 2003.

8.2.2. Veses, R. C.; Silva, R.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Thermal conductivity of gas by pulse injection techniques using specific thermal conductivity detector (TCD). *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004. No prelo.

8.2.3. Silva, R.; Veses, R. C.; Menezes, E. W.; Samios, D.; Piatnicki, M. S.; Effect of gasoline additives in the antiknock characteristics and Reid vapor pressure. (Artigo submetido a revista *Fuel* em Fevereiro, revisões em Agosto 2004).

ANEXOS

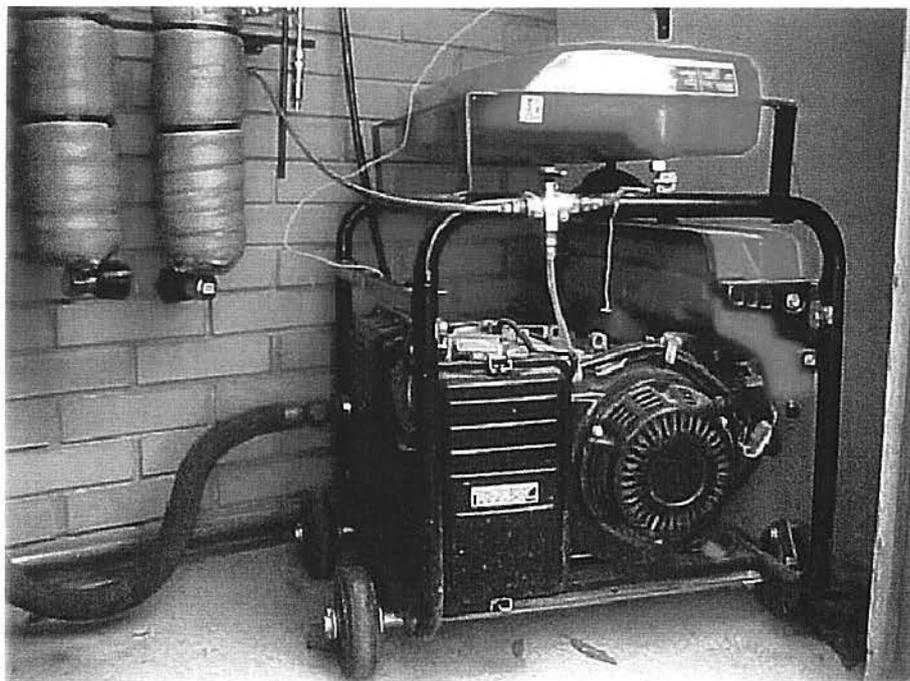
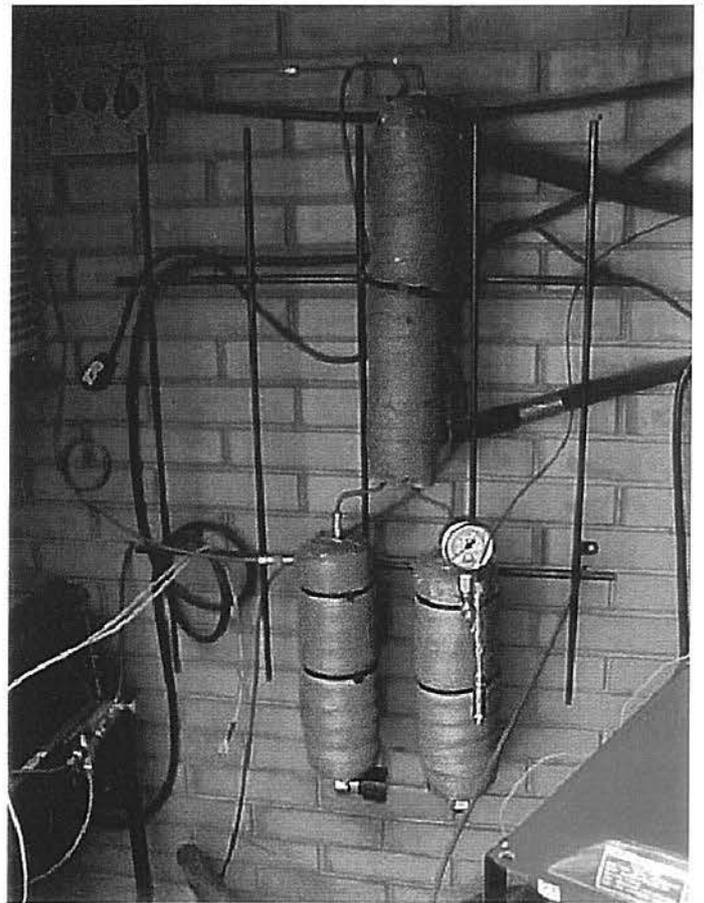
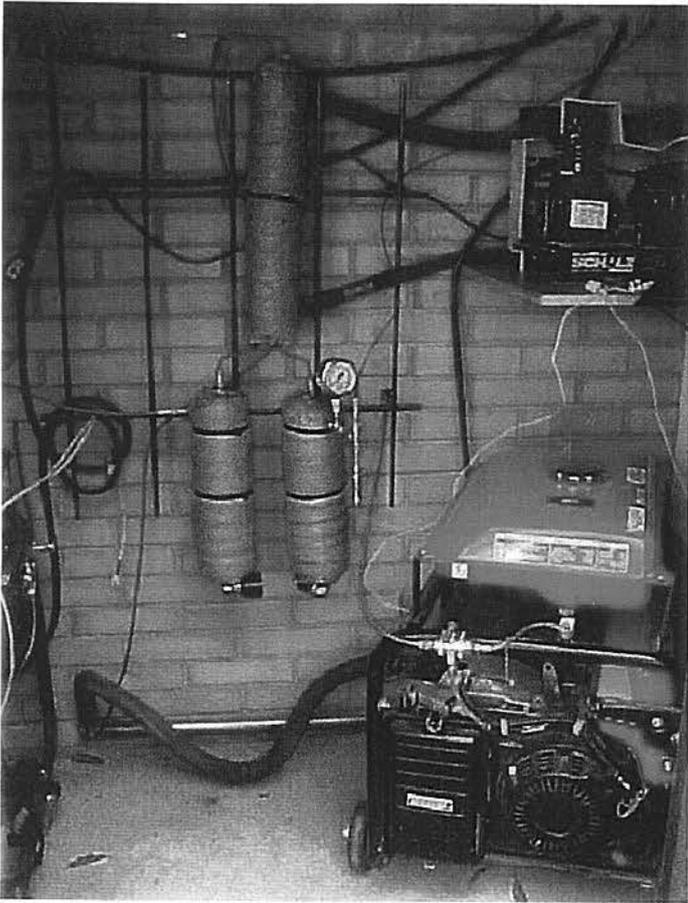
ANEXO I

TABELA 1 - Tempos de retenção e Índice de Kovats da amostra padrão de nafta.

Composto	Tempo de retenção	Índice de Kovats
n-butano	6,195	400
Isopentano	7,199	465
n-pentano	7,744	500
Ciclopentano	9,864	552
2,3-dimetilbutano	9,929	554
2-metilpentano	10,108	558
3-metilpentano	10,812	576
n-hexano	11,794	600
Metilciclopentano	13,659	619
2,4-dimetilpentano	13,974	622
Benzeno	15,674	640
3,3-dimetilpentano	16,253	646
Ciclohexano	16,591	649
2-metilhexano	17,602	659
2,3-dimetilpentano	17,753	661
1,1-dimetilciclopentano	18,016	664
3-metilhexano	18,552	669
1-trans-3-dimetilciclopentano	19,219	676
1-cis-3-dimetilciclopentano	19,541	679
3-etilpentano	19,861	683
n-heptano	21,556	700
3-etil-2-penteno	22,662	707
Metilciclohexano	24,056	716
1,1,3-trimetilciclopentano	24,509	719
2,2-dimetil-cis-3-hexeno	25,184	723
2,4,4-trimetil-2-penteno	25,692	727
Etilciclopentano	26,020	729
2,5-dimetilhexano	26,279	730
4-metil-1-ciclohexeno	26,690	733
4-metilciclohexano	27,015	735
3,4-dimetil-1-hexeno	28,108	742
Tolueno	29,063	748
2,3-dimetilhexano	30,305	756
2-metilheptano	31,394	763
1-metilciclohexeno	31,615	765
3-metilheptano	32,619	771
1-cis-3-dimetilciclohexano	32,933	773
2-metil-1-hepteno	33,770	778
1-octeno	35,025	786
1,1-metiletilciclopentano	35,479	789
2,2,4-trimetilhexano	35,767	791
n-octano	37,129	800
2,2-dimetilheptano	40,953	817
1,3-octadieno	41,226	818
2,2-dimetil-3-etilpentano	41,679	820
1,4-dimetilciclohexano	41,965	821
2,4-dimetilheptano	42,473	824
cis,cis,cis-1,3,5-trimetilciclohexano	42,983	826
2,4-dimetilheptano	43,700	829
cis-1,3,5-trimetilciclohexeno	44,273	832
Etilbenzeno	45,452	837
2,5-dimetilheptano	46,025	839
1,3-dimetilbenzeno	47,377	845
1,4-dimetilbenzeno	47,594	846

Etilbenzeno	48,002	848
cis,trans,trans-1,2,4-trimetilciclohexano	48,391	850
2,3,3,4-tetrametilpentano	49,245	854
m-xileno	49,911	857
p-xileno	50,183	858
4-metiloctano	51,781	865
1,2-dimetilbenzeno	52,514	868
3-metiloctano	54,221	876
cis,trans,cis-1,2,4-trimetilciclohexano	54,487	877
o-xileno	54,800	878
1,1,2-trimetilciclohexano	55,070	879
Cicloocteno	56,774	887
1,3-ciclooctadieno	57,731	891
n-nonano	59,716	900
3,3,5-trimetilheptano	62,473	914
Ciclooctano	63,188	917
2,4-dimetiloctano	64,150	922
1,5-ciclooctadieno	64,852	925
2,6-dimetiloctano	65,303	928
2,3,5-trimetilheptano	65,953	931
n-butilciclopentano	66,553	934
3,3-dimetiloctano	67,517	938
3,6-dimetiloctano	68,503	943
n-propilbenzeno	68,868	945
1-metil-3-etilbenzeno	70,524	953
1-metil-4-etilbenzeno	70,876	955
3,3,4-trimetilheptano	71,360	957
1,3,5-trimetilbenzeno	72,051	961
5-metilnonano	72,457	963
1-metil-2-etilbenzeno	72,751	964
1-etil-2-metilbenzeno	73,622	968
2-metilnonano	73,891	970
3-etiloctano	74,369	972
3-metilnonano	74,789	974
1,9-decadieno	75,450	977
1,2,4-trimetilbenzeno	76,290	982
Ter-butilbenzeno	76,646	983
cis-hidroindan	77,062	985
n-decano	80,032	1000
1,2,3-trimetilbenzeno	80,401	1003
1-metil-3-isopropilbenzeno	80,887	1007
sec-butilciclohexano	82,647	1021
d-limoneno	83,404	1027
Dipenteno	83,747	1030
1-metil-3-n-propilbenzeno	84,921	1039
1,4-dietilbenzeno	85,407	1043
n-butilbenzeno	86,177	1049
Trans-decahidronaftaleno	88,099	1065
1-metil-2-npropilbenzeno	88,538	1068
1,3-dimetil-4-etilbenzeno	89,255	1074
n-undecano	92,515	1100
n-dodecano	102,301	1200

ANEXO II



ANEXO III

GASOLINA BASE G1

Normal parafinas			
Composto	Média	% molar	
		Desvio Padrão	
n-butano	1,944	0,006	
n-pentano	1,61	0,04	
n-hexano	0,27	0,07	
n-heptano	0,05	0,02	
n-octano	6,4	0,1	
Total	10,3	0,1	

Aromáticos			
Composto	Média	% molar	
		Desvio Padrão	
benzeno	0,043	0,002	
tolueno	50,9	0,3	
etilbenzeno	0,03	0,01	
m-xileno	0,034	0,002	
p-xileno	0,0195	0,0007	
Total	51,0	0,3	

Isoparafinas			
Composto	Média	% molar	
		Desvio Padrão	
Neopentano	0,009	0	
Isopentano	3,59	0,07	
2,2-dimetilbutano	0,179	0,004	
2,3-dimetilbutano	1,010	0,007	
2-metilpentano	0,561	0,006	
3-metilpentano	0,252	0,004	
2,4-dimetilpentano	0,966	0,010	
2,2,3-trimetilbutano	0,0335	0,0007	
2-metilhexano	0,083	0,004	
2,3-dimetilpentano	0,59	0,01	
3-metilhexano	0,068	0,004	
2,2,4-trimetilpentano	23,15	0,08	
2,5-dimetilhexano	2,005	0,005	
2,4-dimetilhexano	2,239	0,007	
2,3-dimetilhexano	0,022	0,001	
2-metilheptano	0,054	0,003	
3,4-dimetilhexano(D)	0,1695	0,0007	
3-metilheptano	0,062	0,003	
3-etilhexano	0,003	0,001	
2,2,5-trimetilhexano	0,364	0,006	
2,4,4-trimetilhexano	0,014	0,008	
Total	35,4	0,2	

Olefinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
cis-buteno-2	0,002		0
1-penteno	0,0035		0,0007
2-metil-1-buteno	0,011		0
trans-2-penteno	0,009		0,001
cis-2-penteno	0,005		0,001
2-metil-2-buteno	0,0225		0,0007
ciclopenteno	0,002		0
C6 olefina 1	0,0365		0,0007
1-hexeno	0,001		0
C6 olefina 7	0,002		0
2,4,4-trimetilpenteno-1	0,001		0
2,4,4-trimetilpenteno-2	0,001		0
Total	0,092		0,011

Naftenos			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
ciclopentano	0,268		0,004
metilciclopentano	0,136		0,001
ciclohexano	0,074		0,008
1,1-dimetilciclopentano	0,004		0,002
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,022		0,006
trans-1,3-dimetilciclopentano	0,01		0,01
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,030		0,004
cis-1,2-dimetilciclopentano	0,07		0,01
etilciclopentano	0,0085		0,0007
cis-1-trans-2-cis-4-trimetilciclopentano	0,005		0,001
cis-1-trans-2-cis-3-trimetilciclopentano	0,007		0,003
1,1,2-trimetilciclopentano	2,255		0,004
cis-1,3-dimetilciclohexano	0,0065		0,0007
1,1-dimetilciclohexano	0,003		0,003
cicloheptano	0,001		0
trans-1-etil-2-metilciclopentano	0,003		0,001
1-etil-1-metilciclopentano	0,003		0,003
trans-1,2-dimetilciclohexano	0,004		0,002
trans-1,3-dimetilciclohexano	0,01		0,01
isopropilciclopentano	0,04		0,03
Total	2,95		0,05

ANEXO IV

GASOLINA BASE G2

Normal parafinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
n-butano	1,1		0,1
n-pentano	3,9		0,2
n-hexano	3,51		0,06
n-heptano	3,04		0,05
n-octano	5,198		0,005
n-nonano	0,080		0,002
Total	16,9		0,2

Aromáticos			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
benzeno	0,372		0,006
tolueno	17,2		0,3
etilbenzeno	0,067		0,002
m-xileno	0,122		0,003
p-xileno	0,039		0,001
o-xileno	0,064		0,005
C10 aromaticos	0,007		0,001
Total	17,9		0,3

Olefinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
buteno_1	0,007		0
trans-buteno_2	0,0065		0,0007
cis-buteno-2	0,0035		0,0007
1-penteno	0,0038		0,0005
2-metil-1-buteno	0,0115		0,0006
trans-2-penteno	0,011		0,001
cis-2-penteno	0,006		0,002
2-metil-2-buteno	0,027		0,002
C6 olefina1	0,007		0,002
1-hexeno	20,6		0,3
C6 olefina 5	0,0033		0,0006
2-metilpenteno-2	0,0575		0,0006
C6 olefina 6	0,021		0,002
C6 olefina 8	0,02		0,01
vinilciclohexeno-1	0,012		0,007
1-noneno	0,043		0,001
Total	20,8		0,3

Isoparafinas		
Composto	% molar	
	Média	Desvio Padrão
Neopentano	0,0113	0,0005
Isopentano	4,4	0,2
2,2-dimetilbutano	0,406	0,006
2,3-dimetilbutano	0,96	0,01
2-metilpentano	2,28	0,03
3-metilpentano	1,36	0,01
2,2-dimetilpentano	0,096	0,002
2,4-dimetilpentano	0,683	0,004
2,2,3-trimetilbutano	0,0693	0,0005
3,3-dimetilpentano	0,082	0,001
2-metilhexano	1,13	0,02
2,3-dimetilpentano	0,643	0,008
3-metilhexano	1,18	0,02
3-etilpentano	0,095	0,002
2,2,4-trimetilpentano	12,6	0,2
2,2-dimetilhexano	0,226	0,006
2,5-dimetilhexano	1,21	0,03
2,4-dimetilhexano	1,34	0,03
2,3-dimetilhexano	0,024	0,001
2-metilheptano	0,91	0,02
4-metilheptano	0,37	0,03
3,4-dimetilhexano(D)	0,114	0,002
3,4-dimetilhexano(L)	0,021	0,007
3-metilheptano	1,32	0,03
3-etilhexano	0,299	0,006
2,2,5-trimetilhexano	0,256	0,006
2,2-dimetilheptano	0,037	0,002
2,4-dimetilheptano	0,047	0,002
4,4-dimetilheptano	0,047	0,001
2,5-dimetilheptano + 3,5-dimetilheptano(D)	0,062	0,002
2,3,4-trimetilhexano	0,030	0,001
2,3-dimetilheptano	0,054	0,002
3,4-dimetilheptano(D)	0,021	0,001
3-metiloctano	0,04	0,02
3,3,4-trimetilheptano	0,005	0,002
C10 Parafina 2(?)	0,008	0,005
C11 Parafina 4(?)	0,0033	0,0006
Total	32,4	0,2

Naftenos		% molar	
Composto	Média	Desvio Padrão	
Ciclopentano	0,55	0,02	
Metilciclopentano	1,56	0,01	
Ciclohexano	1,512	0,005	
1,1-dimetilciclopentano	0,230	0,002	
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,364	0,003	
trans-1,3-dimetilciclopentano	0,334	0,004	
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,613	0,008	
cis-1,2-dimetilciclopentano	3,28	0,05	
Etilciclopentano	0,213	0,002	
cis-1-trans-2-cis-4-trimetilciclopentano	0,189	0,004	
cis-1-trans-2-cis-3-trimetilciclopentano	0,210	0,005	
1,1,2-trimetilciclopentano	1,39	0,03	
1,1-dimetilciclohexano	0,120	0,003	
Cicloheptano	0,069	0,002	
trans-1-etil-2-metilciclopentano	0,134	0,005	
1-etil-1-metilciclopentano	0,028	0,001	
trans-1,2-dimetilciclohexano	0,291	0,008	
C9-naftenos 1	0,0113	0,0005	
cis-1,2-etilmetilciclopentano	0,011	0,002	
cis-1,2-dimetilciclohexano	0,02	0,01	
Etilciclohexano	0,342	0,009	
1,1,3-trimetilciclohexano	0,099	0,002	
1,1,4-trimetilciclohexano	0,021	0,003	
C9 nafteno 3	0,018	0,006	
C9 nafteno 4	0,017	0,006	
cis-1-trans-2-4-trimetilciclohexano	0,057	0,001	
cis-1-etil-4-metilciclohexano	0,062	0,006	
n-butilciclohexano	0,008	0,001	
Total	11,8	0,1	

ANEXO V

GASOLINA BASE G3

Normal parafinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
n-butano	1,07		0,06
n-pentano	5,1		0,3
n-hexano	5,10		0,09
n-heptano	4,4		0,2
n-octano	5,2		0,2
n-nonano	0,116		0,002
Total	20,9		0,8

Olefinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
buteno_1	0,018		0
trans-buteno_2	0,016		0
cis-buteno-2	0,006		0
3-metil-1-buteno	0,002		0
1-penteno	0,004		0,001
2-metil-1-buteno	0,0115		0,0007
trans-2-penteno	0,0105		0,0007
cis-2-penteno	0,007		0,001
2-metil-2-buteno	0,027		0,004
C6 olefina1	0,008		0,006
1-hexeno	10,5		0,2
C6 olefina 4	0,002		0
C6 olefina 5	0,002		0
trans-2-hexeno	0,0035		0,0007
2-metilpenteno-2	0,0295		0,0007
C6 olefina 6	0,007		0,006
C6 olefina 7	0,012		0,011
C6 olefina 8	0,01		0,02
C7 olefina 4	0,001		0
C8 olefina	0,0035		0,0007
vinilciclohexeno-1	0,0017		0,0009
C9 olefina 2	0,001		0
1-noneno	0,068		0,001
trans-4-noneno	0,04		0,01
cis-4-noneno	0,001		0
trans-3-noneno	0,005		0,004
cis-3-noneno	0,0015		0,0007
Total	10,8		0,1

Naftenos		% molar	
Composto	Média	Desvio Padrão	
Ciclopentano	0,65	0,05	
Metilciclopentano	2,2	0,1	
Ciclohexano	2,1	0,1	
1,1-dimetilciclopentano	0,33	0,02	
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,51	0,02	
trans-1,3-dimetilciclopentano	0,47	0,02	
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,85	0,03	
Metilciclohexano	4,6	0,2	
Etilciclopentano	0,298	0,008	
cis-1-trans-2-cis-4-trimetilciclopentano	0,27	0,01	
cis-1-trans-2-cis-3-trimetilciclopentano	0,292	0,009	
1,1,2-trimetilciclopentano	1,24	0,04	
cis-1,3-dimetilciclohexano	0,11	0,01	
1,1-dimetilciclohexano	0,15	0,04	
Cicloheptano	0,097	0,003	
trans-1-etil-2-metilciclopentano	0,186	0,006	
1-etil-1-metilciclopentano	0,001	0	
trans-1,2-dimetilciclohexano	0,41	0,01	
cis-1,4-dimetilciclohexano	0,0015	0,0007	
trans-1,3-dimetilciclohexano	0,0015	0,0007	
Isopropilciclopentano	0,01	0,01	
C9-naftenos 1	0,003	0,003	
cis-1,2-etilmetilciclopentano	0,010	0,006	
cis-1,2-dimetilciclohexano	0,0017	0,0006	
n-propilciclopentano	0,002	0	
cis-1-cis-3-cis-5-trimetilciclopentano + n propilciclopentano	0,0015	0,0007	
Etilciclohexano	0,481	0,008	
1,1,3-trimetilciclohexano	0,1375	0,0007	
1,1,4-trimetilciclohexano	0,031	0,001	
C9 nafteno 3	0,0155	0,0007	
C9 nafteno 4	0,011	0,006	
cis-1-trans-2-trans-4-trimetilciclohexano	0,092	0,004	
trans-1-etil-4-metilciclohexano	0,001	0	
Isobutilciclopentano	0,001	0	
Total	14,6	0,2	

Isoparafinas		
Composto	Média	Desvio Padrão
	% molar	
Neopentano	0,0133	0,0006
Isopentano	5,0	0,4
2,2-dimetilbutano	0,50	0,03
2,3-dimetilbutano	1,01	0,06
2-metilpentano	3,1	0,2
3-metilpentano	1,83	0,10
2,2-dimetilpentano	0,136	0,006
2,4-dimetilpentano	0,66	0,03
2,2,3-trimetilbutano	0,091	0,006
3,3-dimetilpentano	0,120	0,007
2-metilhexano	1,57	0,06
2,3-dimetilpentano	0,72	0,03
3-metilhexano	1,65	0,07
3-etilpentano	0,136	0,006
2,2,4-trimetilpentano	10,6	0,2
2,2-dimetilhexano	0,3	0,1
2,5-dimetilhexano	1,06	0,03
2,4-dimetilhexano	1,16	0,03
3,3-dimetilhexano	0,055	0,002
2,3,3-trimetilpentano	0,001	0
2,3-dimetilhexano	0,028	0,001
2-metil-3-etilpentano	0,001	0
2-metilheptano	1,26	0,04
3-metil-3-etilpentano	0,45	0,04
3,4-dimetilhexano(D)	0,108	0,005
3,4-dimetilhexano(L)	0,008	0,006
3-metilheptano	1,76	0,04
3-etilhexano	0,43	0,02
2,2,5-trimetilhexano	0,244	0,006
2,4-dimetilheptano	0,057	0,001
4,4-dimetilheptano	0,068	0,001
2-metil-4-etilhexano	0,001	0
2,6-dimetilheptano	0,173	0,004
2,5-dimetilheptano + 3,5-dimetilheptano(D)	0,06	0,03
3,3-dimetilheptano + 3,5-dimetilheptano(L)	0,006	0,004
3,3,4-trimetilhexano	0,005	0,006
2,3-dimetilheptano	0,0785	0,0007
3,4-dimetilheptano(D)	0,029	0,001
3,4-dimetilheptano(L)	0,005	0,005
3-metil-3-etilhexano	0,003	0,003
4-etilheptano	0,008	0,008
3,3-dietilpentano	0,069	0,002
trimetilhexano(1)	0,002	0
trimetilhexano(2)	0,0015	0,0007
Total	34,2	0,1

Aromáticos			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
benzeno	0,51		0,03
tolueno	16,6		0,9
etilbenzeno	0,094		0,001
m-xileno	0,166		0,002
p-xileno	0,053		0,002
o-xileno	0,08		0,03
Total	17,5		0,8

ANEXO VI

GASOLINA BASE G4

Normal parafinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
n-butano	1,31		0,08
n-pentano	5,3		0,2
n-hexano	7,84		0,03
n-heptano	3,2		0,1
n-octano	4,4		0,2
n-nonano	0,07		0,01
Total	22,1		0,4

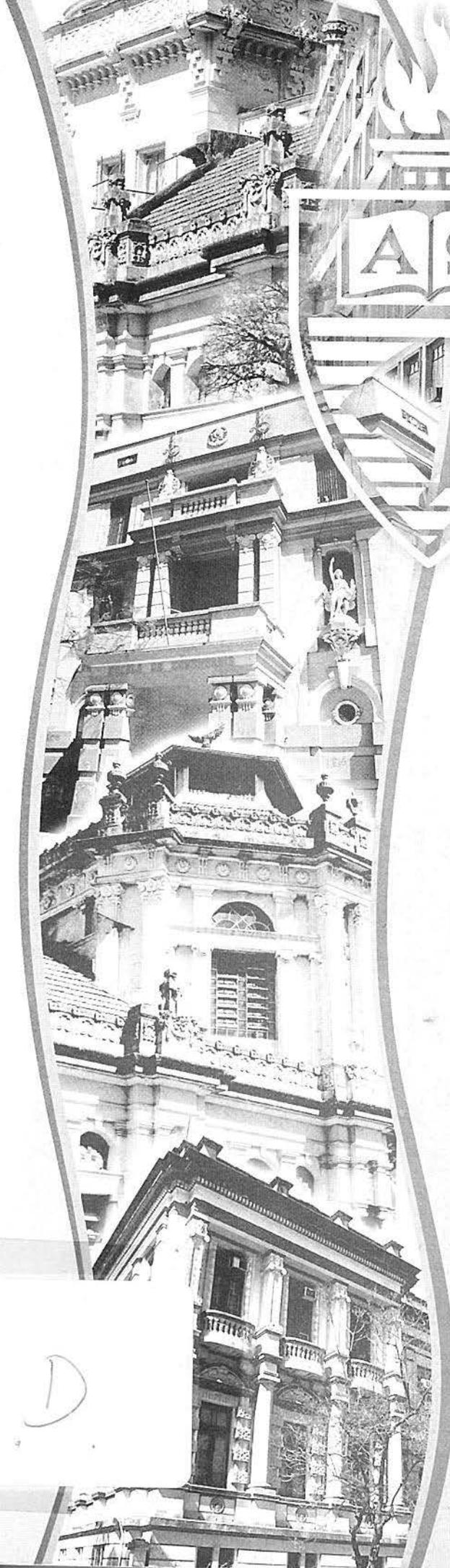
Olefinas			
Composto	Média	% molar	Desvio Padrão
cis-buteno-2	0,002		0
1-penteno	0,0065		0,0006
2-metil-1-buteno	0,0190		0,0008
trans-2-penteno	0,017		0,002
cis-2-penteno	0,010		0,001
2-metil-2-buteno	0,0413		0,0005
ciclopenteno	0,005		0,001
C6 olefina 1	0,007		0,002
1-hexeno	0,0238		0,0005
C6 olefina 4	0,011		0
C6 olefina 5	0,0038		0,0005
trans-2-hexeno	0,0298		0,0005
2-metilpenteno-2	0,051		0,001
C6 olefina 6	0,0055		0,0006
C6 olefina 7	0,033		0
cis-2-hexeno	0,0175		0,0006
C6 olefina 8	0,0488		0,0005
2,4,4-trimetilpenteno-1	0,0013		0,0006
vinilciclohexeno-1	0,016		0,003
C9 olefina 2	0,063		0,004
1-noneno	0,04		0,03
trans-4-noneno	0,03		0,01
cis-4-noneno	0,0013		0,0006
trans-3-noneno	0,004		0,002
cis-3-noneno	0,0018		0,0010
cis-2-noneno	0,0015		0,0007
Total	0,47		0,03

Naftenos			
Composto	% molar		
	Média	Desvio Padrão	
ciclopentano	0,82	0,02	
metilciclopentano	2,23	0,01	
ciclohexano	25,49	0,07	
1,1-dimetilciclopentano	0,239	0,004	
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,385	0,002	
trans-1,3-dimetilciclopentano	0,354	0,003	
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,643	0,005	
metilciclohexano	3,38	0,07	
etilciclopentano	0,224	0,005	
cis-1-trans-2-cis-4-trimetilciclopentano	0,197	0,004	
cis-1-trans-2-cis-3-trimetilciclopentano	0,220	0,004	
1,1,2-trimetilciclopentano	1,11	0,02	
1,1-dimetilciclohexano	0,127	0,002	
cicloheptano	0,073	0,002	
trans-1-etil-2-metilciclopentano	0,139	0,003	
1-etil-1-metilciclopentano	0,02	0,01	
trans-1,2-dimetilciclohexano	0,31	0,02	
trans-1,3-dimetilciclohexano	0,001	0	
isopropilciclopentano	0,02	0,01	
C9-naftenos 1	0,010	0,004	
cis-1,2-etilmetilciclopentano	0,012	0,004	
cis-1,2-dimetilciclohexano	0,034	0,002	
cis-1-cis-3-cis-5-trimetilciclopentano + n propilciclopentano	0,002	0,002	
etilciclohexano	0,352	0,007	
1,1,3-trimetilciclohexano	0,106	0,002	
1,1,4-trimetilciclohexano	0,024	0,002	
C9 nafteno 3	0,03	0,04	
C9 nafteno 4	0,02	0,01	
cis-1-trans-2-trans-4-trimetilciclohexano	0,04	0,01	
1,1,2-trimetilciclohexano	0,05	0,03	
trans-1-etil-4-metilciclohexano	0,005	0,006	
isobutilciclopentano	0,003	0,002	
Total	36,7	0,1	

Aromáticos			
Composto	% molar		
	Média	Desvio Padrão	
benzeno	0,418	0,007	
tolueno	2,57	0,04	
etilbenzeno	0,06	0,02	
m-xileno	0,121	0,002	
p-xileno	0,033	0,010	
isopropilbenzeno	0,001	0	
Total	3,20	0,05	

Isoparafinas

Composto	% molar	
	Média	Desvio Padrão
Neopentano	0,012	0,007
Isopentano	5,6	0,2
2,2-dimetilbutano	0,607	0,005
2,3-dimetilbutano	1,329	0,006
2-metilpentano	5,40	0,04
3-metilpentano	4,34	0,02
2,2-dimetilpentano	0,165	0,002
2,4-dimetilpentano	0,661	0,005
2,2,3-trimetilbutano	0,074	0,005
3,3-dimetilpentano	0,104	0,003
2-metilhexano	1,22	0,01
2,3-dimetilpentano	0,620	0,007
3-metilhexano	1,27	0,01
3-etilpentano	0,105	0,002
2,2,4-trimetilpentano	9,6	0,1
2,2-dimetilhexano	0,2	0,1
2,5-dimetilhexano	1,00	0,07
2,4-dimetilhexano	1,06	0,02
2,3-dimetilhexano	0,0228	0,0005
2-metil-3-etilpentano	0,001	0
2-metilheptano	0,91	0,01
3-metil-3-etilpentano	0,34	0,02
3,4-dimetilhexano(D)	0,096	0,003
3,4-dimetilhexano(L)	0,010	0,002
3-metilheptano	1,28	0,03
3-etilhexano	0,305	0,006
2,2,5-trimetilhexano	0,215	0,004
2,4-dimetilheptano	0,051	0,002
4,4-dimetilheptano	0,051	0,002
2,5-dimetilheptano + 3,5-dimetilheptano(D)	0,064	0,002
3,3,4-trimetilhexano	0,003	0,002
2,3-dimetilheptano	0,057	0,002
3,4-dimetilheptano(D)	0,016	0,009
Total	37,0	0,1



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
AVALIAÇÃO DAS GASOLINAS
AUTOMOTIVAS

Dissertação de Mestrado

Rosângela da Silva

Porto Alegre, 2004