



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

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

MEDIÇÃO EXPERIMENTAL DA VOLATILIDADE DE UM FLEX FUEL

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

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

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

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

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

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

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

Keywords: flex fuel, gasoline, vapor pressure.

1. Introdução

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

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

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

2. Experimental

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

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

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

As amostras de gasolina A, o etanol anidro, etanol hidratado e frascos vazios de vidro âmbar para preparação das amostras de gasolina aditivada foram acondicionados em um freezer a uma temperatura de 0°C antes de serem usados, com o objetivo de minimizar as perdas de frações leves durante a preparação da gasolina aditivada. As amostras de gasolina aditivada foram preparadas gravimetricamente com o auxílio de uma balança de precisão PB3002-S, da marca Mettler Toledo. A transferência da gasolina tipo do frasco de coleta para o frasco de preparação foi feita em circuito fechado com o dispensador Dispensette Organic de 50 mL, marca Brand. Depois das amostras terem sido preparadas, os frascos foram imediatamente vedados e mantidos resfriados a 0°C até o momento da medição da pressão de vapor. Essas análises foram efetuadas em até dois dias após a preparação, no máximo.

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

etanol hidratado. A temperatura analisada foi de 37,8°C. Portanto, a pressão de vapor foi medida em função do teor de oxigenado.

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

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

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

3. Resultados e Discussão

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

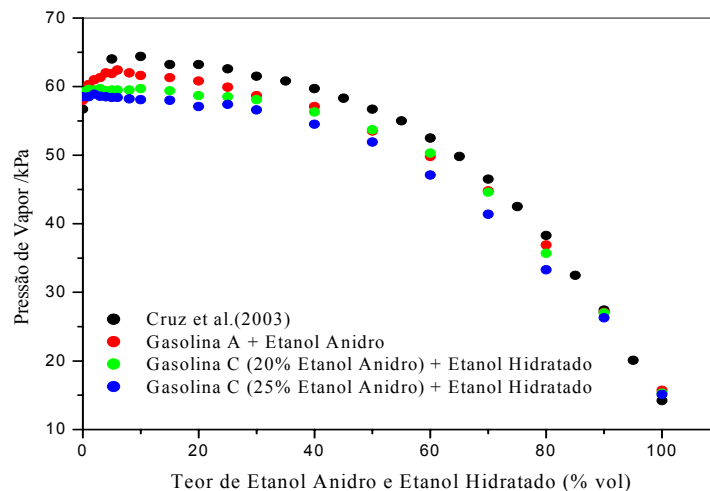


Figura 1. Efeito do teor de etanol anidro e hidratado sobre a pressão de vapor da gasolina, a 37,8°C.

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

Analisando a figura 2 pode-se perceber que a temperatura do ponto inicial de ebulição (PIE) aumenta de 37,1°C para 76,8°C (etanol puro) com o aumento da concentração de etanol na mistura (0 a 100%). Portanto, para

misturas com concentrações de etanol elevadas o ponto inicial de ebulição (PIE) ocorrerá numa temperatura bem mais alta, podendo chegar a 76°C, se comparado com o PIE da gasolina pura que ocorre numa temperatura próxima a 34°C.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A temperatura de destilação de 10% dos componentes das misturas de gasolina C e etanol varia de 53,7°C até 58,9°C para as misturas 0% ate 40%, nas misturas de 50%, 60% e 70% as temperaturas são: 61°C, 64,2°C e 66,6°C, e nas misturas de 80%, 90% e 100% a temperatura ficou entre 71,9°C e 77,4°C. A temperatura máxima que pode ser atingida de evaporado na destilação de 10% é de 65°C pela portaria da ANP 309, com isso ate 70% da mistura de gasolina C (25% etanol anidro) e etanol hidratado fica dentro das especificações da ANP. A temperatura dos 50% evaporados variou na faixa de 72,6°C a 77,4°C para as misturas de 0% a 100%, ficando dentro das especificações da anp que o máximo de 80°C. A temperatura de destilação necessária para que 90% dos componentes das misturas de gasolina e etanol fossem evaporados foi entre 162,8°C e 152,9°C para as misturas com concentrações de 0% até 30% de etanol. Para as misturas com concentrações maiores, ou seja, entre 40 e 100% de etanol esta temperatura permaneceu mais baixa, variando entre 92,6°C e 77,4 °C. A faixa de temperatura da gasolina C pela portaria da ANP 309 ficou entre 145,0°C a 190,0°C.

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

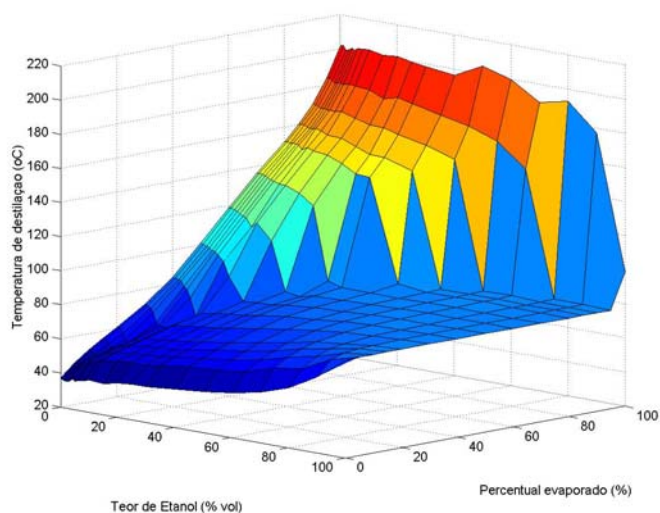


Figura 2. Efeito do teor de etanol anidro na curva de destilação ASTM da gasolina A.

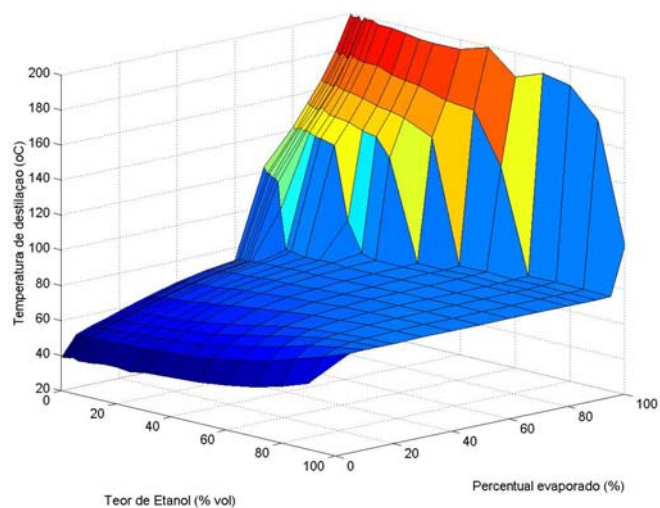


Figura 3. Efeito do teor de etanol hidratado na curva de destilação ASTM da gasolina C (20% etanol anidro).

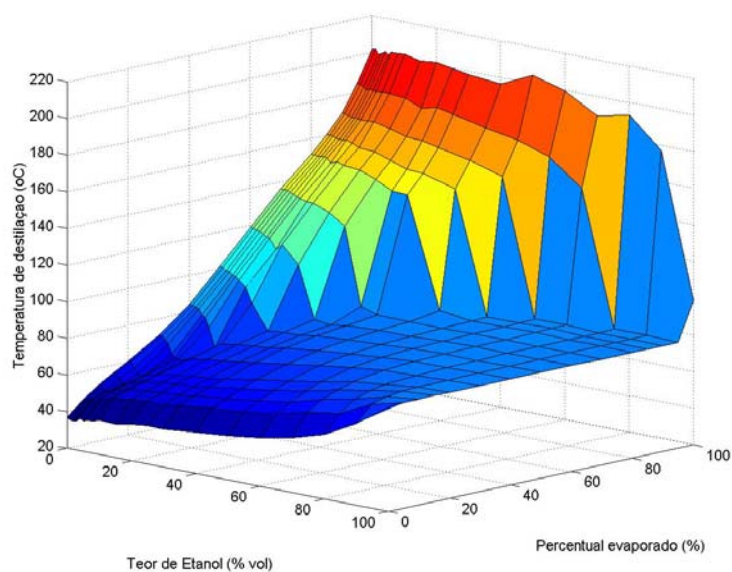


Figura 4. Efeito do teor de etanol hidratado na curva de destilação ASTM da gasolina C (25% etanol anidro).

4. Conclusões

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

5. Agradecimentos

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

8. Referências

- ASTM D 86. “Standard Test Method for Distillation of petroleum products at atmospheric pressure”, Annual Book of ASTM Standards. vol.05.01, p. 31-38, 2001.
- ASTM D 4057. “Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products”, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.02, p. 715-732, 2001.
- ASTM D 5191. “Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)”, Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.03, p. 200-204, 2001.
- ASTM D 6378. “Standard Test Method for Determination of Vapor pressure (VP_x) of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon-Oxygenate Mixtures (Triple Expansion Method)”, Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.04, p. 619-624, 2001.
- CARVALHO, L.C.C. *Mercado nacional e internacional do açúcar e do álcool*. AIAA, 1977.
- CRUZ, M. J. F., Determinação experimental e predição da pressão de vapor de gasolinas com aditivos oxigenados. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- FRENCH, R., MALONE P. Phase equilibria of ethanol fuel blends. *Fluid Phase Equilibria* 226, 97–110, 2004.
- GRABNER INSTRUMENTS MINIVAP VPS, Operation Manual. Viena, Version. 1.29, 2001.
- Agência Nacional do Petróleo (ANP). Available at: <http://www.anp.gov.br> ou [http://www.anp.gov.br/doc/portarias/2001/Portaria _ANP_309_2001.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/portarias/2001/Portaria_ANP_309_2001.pdf), Acesso: 19 Setembro , 2004.