

DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA GASOLINA E ÁLCOOL

Isaac Porfírio de Oliveira¹ (UFRN), Rogério Pitanga Santos² (UFRN), Rafael Hernandez Damascena dos Passos (UFRN), Thiago César Pimenta de Macêdo (UFRN), Josinira Antunes Amorim (UFRN), Osvaldo Chivavone-Filho³ (UFRN)

¹Campus Universitário UFRN, NUPEG/CT, Lagoa Nova, 59072-970, Natal-RN, porfirio@nupeg.ufrn.br

²Campus Universitário UFRN, NUPEG/CT, Lagoa Nova, 59072-970, Natal-RN, rogerioeq@nupeg.ufrn.br

³Campus Universitário UFRN, NUPEG/CT, Lagoa Nova, 59072-970, Natal-RN, osvaldo@nupeg.ufrn.br

Este trabalho consiste na determinação experimental de uma série de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para a mistura gasolina, álcool e água. Com a crescente popularização dos motores “Flex-Power”, surge a preocupação em avaliar o comportamento dessa mistura nos tanques-combustíveis, já que existem variações do teor de água em cada combustível e, também, a presença de umidade no ar, o que pode gerar acúmulo de água. Isso pode intensificar a corrosão e provocar a formação de duas fases líquidas. A metodologia consiste no uso de gasolina e álcool de postos de abastecimento nos experimentos de Equilíbrio. O teor de água nas amostras foi determinado pelo método Karl-Fischer. Foi utilizado o ebulliômetro de Fischer com controle digital (Modelo 602) para determinação de dados de ELV para o sistema gasolina-álcool-água à pressão constante de 700 mmHg. Trata-se de uma célula de recirculação das duas fases possibilitando amostragens das mesmas, obtendo-se desta forma dados de equilíbrio completo, isto é, pressão, temperatura e composições das fases (PTxy). Este aparato está acoplado a um banho termostático com refrigeração, que tem por finalidade condensar os vapores provenientes da ebulição da amostra e retornarem à câmara de mistura, de maneira controlada. As curvas de pressão de vapor dos combustíveis álcool, gasolina e gasolina pura (livre de álcool) foram determinadas assim como as respectivas constantes de Antoine. Com o objetivo de avaliar o efeito da água e da temperatura nas várias proporções de álcool e gasolina, foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) do sistema com o método visual de titulação. Três temperaturas foram estudadas, i.e. 10, 30 e 50°C. Esta avaliação foi feita adicionando-se água gradativamente à mistura gasolina-álcool em diferentes proporções até formar duas fases.

Equilíbrio Líquido-Vapor, solubilidade, gasolina, álcool, ebulliômetro Fischer, motor Flex-Power

1. INTRODUÇÃO

Com o advento e popularização dos motores bicombustível, mais conhecidos como motores “Flex-Power”, surge a necessidade de analisar o comportamento da mistura gasolina-álcool em diferentes proporções nos tanques combustíveis, de modo a prever o comportamento da mistura e os possíveis danos causados ao motor. Tais danos referem-se à variação de teor de água nos combustíveis e à presença de umidade no ar, que podem gerar acúmulo de água no tanque. Este é um problema a ser estudado, já que o módulo que controla o funcionamento Flex não reconhece água, podendo causar falhas no motor. Além disso, o acúmulo de água intensifica a corrosão.

Desse modo, um dos objetivos do trabalho é a determinação da solubilidade da água na mistura gasolina-álcool, quando submetida a várias proporções e temperaturas, i.e. dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). A determinação de dados de ELL foi feita através do método visual da titulação, em várias proporções da mistura gasolina-álcool e na faixa de temperatura de 10 a 50°C.

Foram também realizados experimentos para caracterização do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) da mistura gasolina-álcool e água, obtidos através de um ebulliômetro Fischer.

Com a determinação experimental dos dados de pressão de vapor e solubilidade, foram realizadas correlações e simulações para fins de modelagem e análise dos resultados.

O modelo para correlação de pressão de vapor foi a equação de Antoine, e para prever os dados de solubilidade para as fases líquida e vapor em equilíbrio, foi utilizado o UNIFAC original, representando a gasolina como o composto 3,3-dimetil-pentano, pois o mesmo possui alta octanagem e pressão de vapor condizente com o valor obtido da gasolina em laboratório.

Na determinação de dados de ELV, foi utilizado o ebulliômetro Fischer, mantendo a pressão constante de 700 mmHg, e variando a composição da mistura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O estudo de fases em equilíbrio é o principal tópico da Termodinâmica de Soluções. Tal importância se deve à sua aplicação na indústria química, principalmente nos processos de separação, como a destilação. O conhecimento das fases líquida e vapor em equilíbrio é imprescindível para eliminar operações onerosas no desenvolvimento industrial, e assim economizar energia e capital.

Para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio, algumas condições devem ser satisfeitas: as pressões das fases devem ser iguais (equilíbrio mecânico), assim como as temperaturas (equilíbrio térmico) e os potenciais químicos (equilíbrio composicional). O potencial químico de uma espécie i em uma mistura é definido pela relação matemática que se segue (Van Ness *et al.*, 2000):

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

Onde G é energia de Gibbs e n é o número de moles. O subscrito fora do colchete especifica as propriedades mantidas constantes, nesse caso, a temperatura, a pressão, e o número de moles de todas as espécies exceto a espécie i .

Porém, é difícil trabalhar com os potenciais químicos para solução de problemas práticos. Como explicitado pela equação anterior, o potencial químico é função da energia de Gibbs, que por sua vez é definida em relação à energia interna e à entropia, duas grandezas fundamentais para as quais valores mensuráveis experimentalmente são desconhecidos. Logo, não há valores concretos evidentes para o potencial químico. Além disso, o potencial químico é de difícil manipulação matemática. Por essas razões, é preferível expressar o equilíbrio termodinâmico em função da fugacidade, uma grandeza que toma o lugar do potencial químico, e que pode ser considerada uma pseudo-pressão (Prausnitz *et al.*, 1986).

A origem do conceito de fugacidade vem da seguinte equação, válida somente para espécies puras no estado de gás ideal (gi):

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln P$$

Para um fluido real, pode-se escrever a equação análoga:

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

Na qual a pressão é substituída pela fugacidade, termo corretivo para pressão devido a não idealidade do sistema, que possui unidades de pressão. A fugacidade no estado de gás ideal da espécie pura i é igual à sua pressão:

$$f_i^{gi} = P$$

As fugacidades podem ser expressas através de coeficientes de fugacidade (ϕ), preferencialmente para a fase vapor, ou de coeficientes de atividade (γ), somente usado para a fase líquida. Então, em uma abordagem gama-phi, a equação de isofugacidade para o Equilíbrio Líquido-Vapor, pode ser escrita como:

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

Onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, $\hat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i , x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i puro, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro, V_i^L é o volume do líquido saturado do componente i puro, e R é a constante universal dos gases. O termo exponencial é chamado fator de Poynting, e expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão. Para pressões baixas ou próximas à pressão de vapor, esse termo pode ser desprezado.

O coeficiente de fugacidade do componente puro, ou de misturas, pode ser calculado por equações de estado.

Quanto ao coeficiente de atividade da fase líquida, a prática usualmente empregada para o seu cálculo faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs de excesso G^E , que se relacionam com a composição e a temperatura através da expressão:

$$\ln \gamma_i \equiv \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Existem vários modelos para a energia livre de Gibbs excedente na literatura. A uma certa temperatura, a energia livre de Gibbs de excesso é função da composição do sistema, e em menor grau, da pressão, sendo que para pressões baixas e moderadas, a dependência da pressão pode ser desprezada. Assim, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida ficam em função da temperatura e composição do sistema. Esses modelos levam em conta a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros binários. Alguns exemplos de modelos são Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC (Sandler, 2006).

Quanto à pressão de vapor, existem várias correlações na literatura para o cálculo da mesma. A correlação utilizada neste trabalho foi a equação de Antoine, que é visualizada da seguinte forma:

$$\log P^{sat} (mmHg) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}C)}$$

As constantes de Antoine A, B e C, podem ser determinadas a partir de um conjunto de dados experimentais de pressão de vapor e temperatura tanto para um componente puro como uma mistura.

3. METODOLOGIA

3.1. Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

A determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) foi realizada pelo método visual de titulação. Nesses experimentos, testou-se a solubilidade da água em diferentes proporções da mistura gasolina-álcool. As misturas preparadas foram: gasolina combustível (GC); 25% de álcool combustível (AC) e 75% de GC; 50% de AC e 50% de GC; 75% de AC e 25% de GC. As frações dos componentes são dadas em base mássica. Para preparação das misturas, foram determinadas as densidades dos constituintes (GC e AC) utilizando o picnômetro. As densidades das substâncias são, respectivamente, 0,73937 g/mL e 0,80274 g/mL a 25°C. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 10, 30 e 50 °C.

Para o cálculo das proporções, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\begin{aligned}\rho_{amostra} &= w_{GC} \rho_{GC} + w_{AC} * \rho_{AC} \\ m_{amostra} &= \rho_{amostra} V_{amostra} \\ m_{GC} &= w_{GC} m_{amostra} \\ V_{GC} &= \frac{m_{GC}}{\rho_{GC}}\end{aligned}$$

Onde V é o volume, ρ é a densidade, m é a massa e w_i é a fração mássica. As mesmas equações mostradas para a GC valem também para o AC. Assim, calculam-se os volumes referentes às proporções mássicas dos constituintes.

Nos experimentos, foi utilizada uma célula de vidro, conectada a um banho termostático que mantém a temperatura constante. A célula de vidro permite o acondicionamento e agitação magnética da amostra na parte interna e a circulação de água do banho na parte externa para uma adequada termostatização. A mistura de GC e AC (amostra) foi então preparada volumetricamente, transferida para a parte interna da célula, deixada em repouso por cerca de 15 minutos para estabilização da temperatura, e então titulada com água tri-distilada, até formação de duas fases. Os experimentos foram realizados em duplicata para confirmação dos resultados e minimização dos erros. O resultado final é a média dos dois resultados obtidos.

3.2. Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

A determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor foi realizada utilizando um sistema Fischer, que é composto de um ebulliômetro Fischer modelo 602, controlador digital Fischer System 101, bomba de vácuo Edwards E2M1, controlador de pressão modelo Edwards 600 Barocel e Banho termostático TE-184. O ebulliômetro Fischer opera com recirculação das fases líquida e vapor, que são mantidas em contato até que se atinja o estado de equilíbrio. As temperaturas de equilíbrio foram medidas através de termômetro PT-100 com resolução de 0,1 °C. Um esquema do ebulliômetro Fischer é mostrado a seguir. A operação do ebulliômetro se dá da seguinte maneira: a mistura líquida é colocada no frasco (1.1), e aquecida até entrar em ebulição na câmara (1.3). O vapor desprendido carrega gotículas da fase líquida. Ambas as fases (vapor e gotículas do líquido) sobem juntas através do tubo (1.2), denominado de “bomba Cotrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. Um termopar (7), localizado no final da “bomba Cotrell” registra a temperatura de “equilíbrio” naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (1.19) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura através do tubo (1.14). Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras da fase líquida (frasco 5) e vapor (frasco 5.1) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (11) e (12). Essas amostras são analisadas, por exemplo, através de um cromatógrafo para que sejam determinadas suas composições. Dessa maneira, têm-se todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão, a temperatura de equilíbrio, dada pelo termopar (7), e as composições das fases líquida e vapor (Oliveira, 2003).

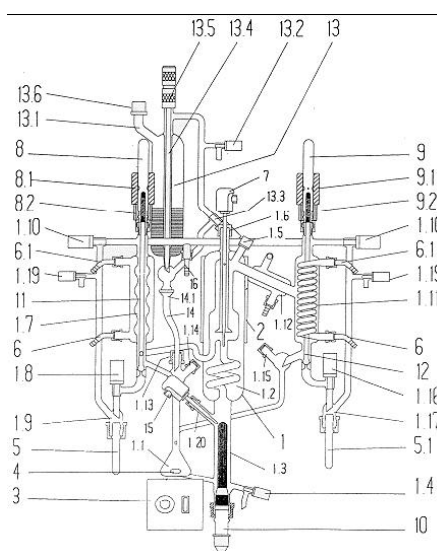


Figura 1 – Esquema do ebulliômetro Fischer

3.3. Análise das amostras

As amostras das fases líquida e vapor obtidas no ebulliômetro de Fischer contêm gasolina, álcool e água. O teor de água foi determinado pelo método Karl Fischer.

O método de Karl Fischer é um método volumétrico que se baseia na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo em presença de substâncias que reajam com os íons hidrogênio. Esta determinação pode ser feita tanto diretamente (método direto) quanto por retorno (método indireto) e o ponto final pode ser obtido pela mudança de coloração ou potenciometricamente. O equipamento utilizado foi o Mettler Toledo D139 Karl Fischer Coulometer. As amostras do condensado e do reciclo líquido foram diluídas em álcool anidro a uma razão de 1 para 50 antes de serem analisadas. Este método foi utilizado pela grande precisão de suas análises (Patel, 1988).

A estimativa do comportamento da composição dos outros constituintes foi realizada por cálculo Flash, caracterizando a gasolina como 3,3-dimetil-pentano, com base no valor do ponto de ebulição normal determinado experimentalmente para a gasolina sem álcool. Entretanto, o sistema caracterizado pelo 3,3-dimetil-pentano apresentou comportamento azeotrópico e formação de duas fases líquidas, fenômeno não observado experimentalmente.

3.3.1. Reagentes

No texto do presente trabalho, foram usados os termos gasolina combustível (GC), álcool combustível (AC), gasolina e álcool. Esses termos não foram usados indistintivamente. Os termos GC e AC se referem aos reagentes coletados diretamente de um posto de gasolina da cidade do Natal. Na GC, de acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo (ANP), possui um teor de álcool e de água, e o AC possui um determinado teor de água em sua composição. Já os termos gasolina e álcool referem-se aos constituintes puros, ou seja, álcool anidro e gasolina pura.

Os teores de álcool e água na GC foram determinados respectivamente por métodos volumétricos com solução aquosa salina e pelo método Karl Fischer. O teor de água no AC foi também determinado pelo método Karl Fischer.

As caracterizações dos combustíveis estão apresentadas na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Caracterização dos combustíveis		
	Teor de álcool (% mássica)	Teor de água (% mássica)
Gasolina Combustível (GC)	25,53	0,7
Álcool Combustível (AC)	92	8

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Os volumes de água tri-destilada utilizados nas titulações são mostrados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Volume de água (mL) usado nas titulações até formação de duas fases para o sistema gasolina combustível-álcool combustível (limites de solubilidade)

Composição/Temperatura	10 °C	30 °C	50 °C
$w_{(GC)} = 1$; $w_{(AC)} = 0$	0,1	0,2	0,2
$w_{(GC)} = 0,75$; $w_{(AC)} = 0,25$	0,25	0,45	0,6
$w_{(GC)} = 0,5$; $w_{(AC)} = 0,5$	0,45	0,7	1,1
$w_{(GC)} = 0,25$; $w_{(AC)} = 0,75$	1,25	1,65	2,35

Pode-se observar pela Figura 2 que a solubilidade de água aumenta com a temperatura e com a fração de álcool na mistura gasolina-álcool. A solubilidade da água na gasolina combustível (GC) é muito baixa, mesmo a temperaturas relativamente elevadas.

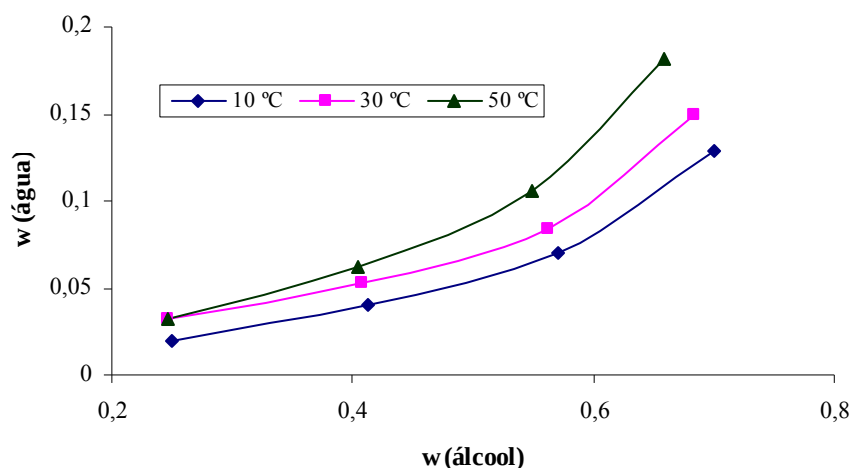


Figura 2 – Diagrama de solubilidade da água em misturas de álcool e gasolina.

4.2. Curvas de Pressão de Vapor dos Constituintes Puros

Utilizando o ebuliômetro Fischer, foram determinadas as curvas de pressão de vapor da GC, do AC e da gasolina. Para cada constituinte, medições foram realizadas em duplicata. As curvas representam a média dos valores determinados. A faixa de pressão utilizada foi de 300 mmHg até a pressão atmosférica (760 mmHg).

Com as curvas de pressão de vapor, pode-se determinar as constantes da correlação de Antoine.

A Tabela 3 apresenta os valores experimentais de pressão de vapor para os constituintes em estudo.

Tabela 3 – Dados de Pressão de Vapor dos Constituintes Estudados

Álcool Combustível		Gasolina Combustível		Gasolina	
Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)
300	56,45	375	52,5	300	55,7
400	62,65	500	59,5	400	64,9
500	67,8	525	61	500	72
600	71,8	600	64,65	600	78,3
700	75,5	700	68,6	700	84
760	77,55	760	70,9	760	87,2

As constantes de Antoine foram determinadas através do programa *Antoine* (Andersen, 1983), vide Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes de Antoine dos constituintes estudados, desvios e temperatura de ebulição normal

Constituinte	Constantes de Antoine			R ²	σ (mmHg)*	T _{b,n} (°C)**
	A	B	C			
Álcool Combustível	7,32554	1123,908	175,332	0,9999	0,733	77,53
Gasolina Combustível	7,78142	1536,014	242,521	0,9997	3,255	70,91
Gasolina	5,76841	737,120	168,122	0,9999	2,114	87,15

$$* \sigma = \sqrt{\frac{\sum (P_c - P_e)_i^2}{n-3}} \text{ (desvio-padrão)}$$

**T_{b,n} = Temperatura normal de ebulição (estimada com a correlação a pressão atmosférica)

O desvio-padrão é uma medida comum da dispersão estatística, e será tanto maior quanto mais variabilidade houver entre os dados. Se $\sigma = 0$, então não existe variabilidade, isto é, os dados são todos iguais. O desvio-padrão nos dá uma medida do erro experimental. Nos resultados apresentados, percebe-se que o desvio-padrão do AC é bem menor que os do GC e gasolina. Isto representa que a variabilidade entre as pressões de vapor experimentais e calculadas é baixa, enquanto que na gasolina essa variabilidade é maior. Isto pode ser explicado observando que a gasolina é uma mistura de muitos componentes, o que favorece esse tipo de comportamento.

O parâmetro R² representa a qualidade do ajuste dos valores calculados pela equação de Antoine em relação aos dados experimentais. Os resultados demonstram que a equação de Antoine representa adequadamente os dados de experimentais de pressão de vapor e temperatura dos constituintes estudados.

A Figura 3 a seguir mostra as curvas de pressão de vapor experimentais e teóricas (construídas através das constantes de Antoine):

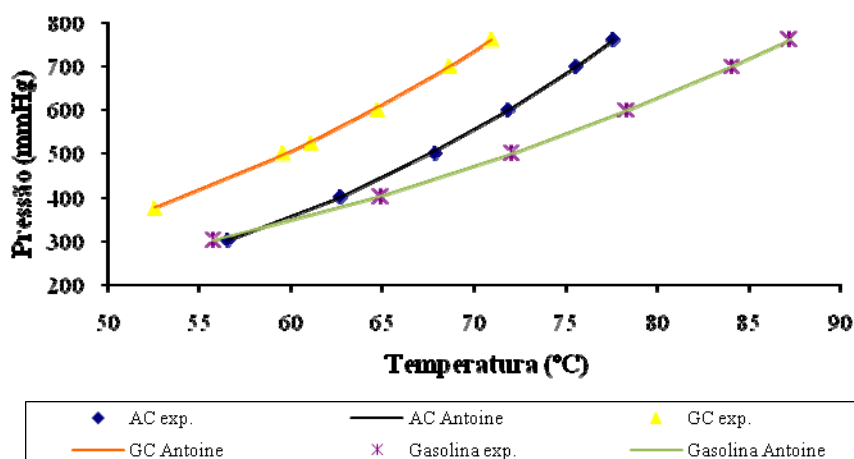


Figura 3 – Curvas de pressão de vapor experimentais e teóricas (Antoine)

4.3. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Os resultados de ELV para o sistema gasolina+álcool+água foram obtidos no ebuliômetro Fischer de recirculação das duas fases. As amostras das fases líquida e vapor foram apenas analisadas com respeito à concentração de água pelo método Karl-Fischer. No sentido de avaliar o comportamento do ELV deste sistema ternário foram realizados cálculo do tipo Flash usando o modelo UNIFAC original para descrever as não-idealidades da fase líquida. A gasolina foi caracterizada pelo 3,3-dimetil-pentano com base nos resultados de pressão de vapor. A Figura 4 apresenta os resultados experimentais de temperatura de equilíbrio verso composição global obtidos, considerando a gasolina como o 3,3-dimetil-pentano e o eixo da composição sendo a fração molar livre de água. Observa-se que diferentemente dos valores calculados pelo modelo UNIFAC, os valores experimentais não apresentaram formação de duas fases líquidas, contudo observou-se um comportamento de mínimo da temperatura ao longo da composição. Os valores experimentais de composição global foram portanto assumidos como valores de composição da fase líquida. Essa é uma consideração experimentalmente aceitável, pois as quantidades que são vaporizadas são bem menores. O comportamento de ELV complexo desses sistemas requerem informação experimental e também modelos termodinâmicos avançados para o coeficiente de atividade, como o UNIFAC, bem como métodos de cálculo (Magnussen, 1981).

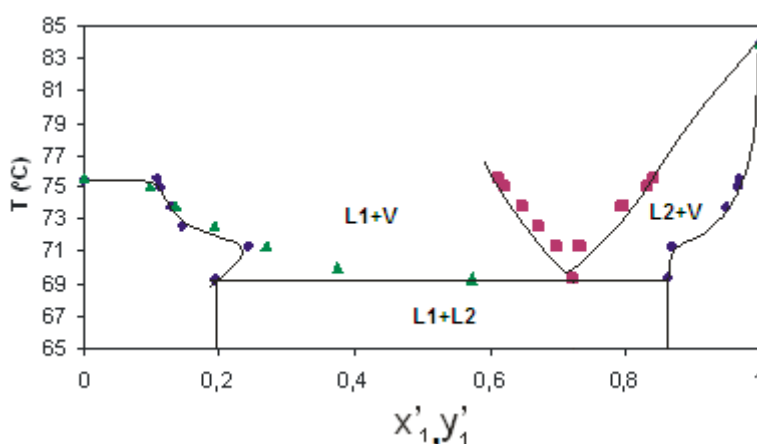


Figura 4 – Diagrama Temperatura-composição para o sistema pseudo-binário gasolina+álcool a 700 mmHg. O sistema é 3,3-dimetil-pentano(1)+etanol(2)+água(3) onde na abscissa a fração molar do constituinte 1 livre de água. ▲ valores experimentais de T- x (líquida); ◆ valores calculados (UNIFAC) de T-x (líquida); ■ valores calculados (UNIFAC) de T-y (vapor).

A Figura 5 apresenta o comportamento da composição da água nas fases líquida e vapor. A concentração máxima de água no AC é de 8%, vide Tabela 1, portanto nosso sistema ternário apresentou este limite. A concentração da água na fase vapor é maior do que na líquida e este comportamento está de acordo com os resultados calculados do tipo Flash.

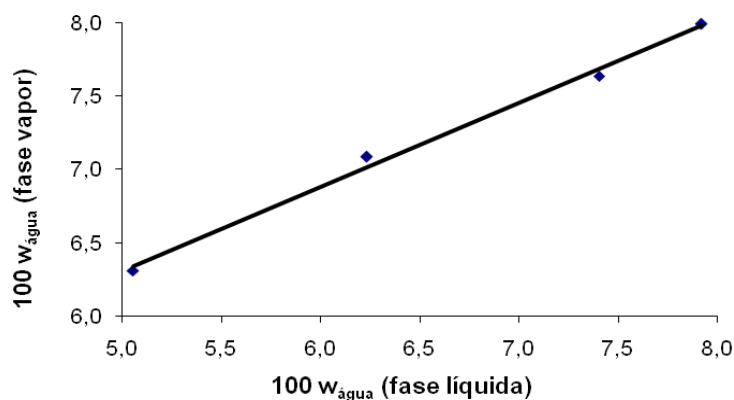


Figura 5 – Diagrama composição XY para a água em porcentagem mássica para o sistema gasolina+álcool+água a 700 mmHg; ◆ valores experimentais

5. CONCLUSÃO

Apesar da alta complexidade do sistema GC+AC estudado em termos de número de componentes, foi possível a determinação dos dados de ELL e ELV. Através dos resultados experimentais, observou-se que o sistema apresenta potencial de formação de uma segunda fase líquida, entretanto os dados de ELV revelaram que esta formação não ocorre para a GC e o AC em todas proporções e este fato pode ser explicado pela diversidade dos componentes presentes na gasolina.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFRN (Universidade Federal do Rio grande do Norte), PRH-ANP 14 (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- ANDERSEN, P.M. **Estimation of Parameters for the Antoine Equations**. IVC-SEP Program Package Manual 8302, Technical University of Denmark, DTU/IKT, Lyngby, 1983.
- MAGNUSSEN, T. **UNIFLASH: VLLE FLASH CALCULATION USING UNIQUAC/UNIFAC (VLE, LLE, MODIFIED) AND THE VIRIAL EQUATION OF STATE**. IVC-SEP Program Package Manual 8110, Technical University of Denmark, DTU/IKT, Lyngby, 1981.
- OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica**. Setembro de 2003. p.163. Tese de doutorado. PPGEQ/DEQ, UFRN, Natal, 2003.
- PATEL, J.G. **Analytical Method to Determine the Unwashed Gum Content in a Gasoline Boiling Hydrocarbon**. United States Patent, no. 4,783,416, Nov., 8, 1988.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **Properties of Gases and Liquids**, 4th Edition, McGraw-Hill. 1987.
- SANDLER, S.I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2006. P489-572;
- VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2000. p283-452;

DETERMINATION OF PHASE EQUILIBRIA FOR THE SYSTEM GASOLINE AND ALCOHOL

This paper consists of experimental work for the determination of vapor-liquid equilibrium (VLE) data for the system gasoline, alcohol and water. In this days, with the increasing and popularization of Flex-Power engines, appears the concern about evaluating the behavior of this system in tank-fuels, since variations of the water content exist in each fuel and, also, the presence of humidity in air, what it can generate accumulation of water. This can intensify the corrosion and provoke the formation of two liquid phases. The methodology consists of the use of commercial gasoline and alcohol in the experiments of equilibrium. The water content in the samples was determined by the method Karl-Fischer. Fischer's Ebulliometer with digital control (Model 602) was used for determination of VLE data for the system gasoline-alcohol-water at constant pressure of 700 mmHg. This equipment is about a recirculation cell of the two phases, making possible samplings of the same ones, getting of this form complete equilibrium data, that is, pressure, temperature and composition of the liquid and vapor phases (PTxy). This apparatus is connected to a thermostatic bath for refrigeration, that has for purpose to condense vapors proceeding from the boiling of the sample and to return to the mixture chamber, in controlled way. The curves of vapor pressure of fuels alcohol, gasoline and pure gasoline (free of alcohol) had been determined, as well as the respective constants of Antoine. With the objective to evaluate the effect of the water and the temperature in the some ratios of alcohol and gasoline, they had been determined by liquid-liquid equilibrium (LLE) data of the system with the visual method of titration. Three temperatures had been studied, i.e. 10, 30 and 50°C. This evaluation was made adding gradual water to the mixture gasoline-alcohol in different ratios until forming two phases.

Equilíbrio Líquido-Vapor, solubilidade, gasolina, álcool, ebulliômetro Fischer, motor Flex-Power

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.