



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

DANDARA MARTINS MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS
DE GASOLINA C E ETANOL HIDRATADO PARA TECNOLOGIA *FLEX-
FUEL***

MOSSORÓ

2016

DANDARA MARTINS MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS
DE GASOLINA C E ETANOL HIDRATADO PARA TECNOLOGIA *FLEX-
FUEL***

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA Delgado, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Prof^a Dra. Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

MOSSORÓ

2016

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

M734a Monteiro, Dandara Martins.

Avaliação das propriedades físico-químicas de misturas de gasolina C e etanol hidratado para a tecnologia flex-fuel / Dandara Martins Monteiro. - 2016.

48 f. : il.

Orientadora: Regina Célia de Oliveira Brasil Delgado.

Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia de Petróleo, 2016.

1. Gasolina tipo C. 2. Etanol hidratado. 3. Caracterização físico-química. 4. Tecnologia flex-fuel. I. Brasil Delgado, Regina Célia de Oliveira, orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

DANDARA MARTINS MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS
DE GASOLINA C E ETANOL HIDRATADO PARA TECNOLOGIA *FLEX-
FUEL***

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-árido ao Centro
de Engenharias para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

APROVADO EM: 10/11/2016

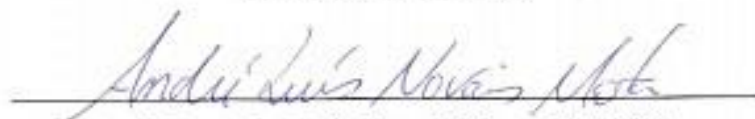
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA
Presidente



Prof. Dr Jardel Dantas da Cunha – UFERSA
Membro Examinador



Prof. Dr André Luis Novais Mota – UFERSA
Membro Examinador

Dedico ao meu avô Manoel Bezerra Martins, e
ao meu tio Valdinez Monteiro Maia (*In
memoriam*).

Dedico a Deus. Aos meus pais, aos meus
irmãos e ao meu sobrinho, por sempre
terem acreditado em mim e me dado
forças quando mais precisei. Eu amo
vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por toda força durante essa caminhada tão árdua, e por nunca ter desistido de mim.

Gostaria de agradecer aos meus pais, por todo amor, carinho e compreensão dedicados a mim durante toda essa caminhada.

Aos meus irmãos Lamarck Monteiro e Landara Monteiro, ao qual tenho um imenso amor por eles.

Aos meus avós, Manoel Bezerra Martins (*in memoriam*), Tereza Martins Gomes e Maria Monteiro Maia, que sempre me apoiaram.

Ao meu sobrinho Luiz Miguel, ao qual eu já amo muito.

As minhas primas/irmã: Brunna Samara, Janássia Gondim, Juliana Monteiro, Talita Monteiro, Mariana Monteiro, Andréa Monteiro, Valdianne Monteiro e Brotas Maria, que sempre torceram para o meu sucesso, e estiveram presente em cada conquista.

A pessoa que mais me atura, e que levarei para o resto da vida, Rute Amaral.

A minha orientadora Regina Célia, que se disponibilizou e se dedicou para a concretização desse sonho. Meu muito obrigado!

Aos professores Andréa Galindo e Leonardo Xavier que tive o prazer de conhecer desde Angicos, muito obrigado por tudo.

Ao melhor trio que a universidade me presenteou: Marcela Alencar, Bruno Noronha e Wlardon Dantas.

Aos meus tios e tias, por todo apoio.

A minha amiga/irmã Mayara Medeiros que foi um dos melhores presente que UFERSA me deu. Obrigado por esta comigo sempre, e por tudo que fez por mim.

A todos os meus professores/mestres que contribuíram para que eu me tornasse o que sou hoje.

A Lady Dayane por toda força e alegria que nos ofereceu.

A Daiane, técnica do laboratório por todo aprendizado e ajuda durante o curso.

A todos os meus amigos que contribuíram, e de certa forma fizeram parte da realização desse sonho. A existência de vocês é essencial para mim.

RESUMO

Devido a crescente necessidade de estudo sobre combustíveis alternativos, visando a redução de emissão de poluentes e do consumo de combustíveis derivados de petróleo surgiu a tecnologia *flex-fuel*, que permite a utilização do etanol hidratado, da gasolina tipo C ou de qualquer mistura entre os dois, em um mesmo tanque de combustível. As principais vantagens da tecnologia *flex-fuel* são: a liberdade de escolha do consumidor do tipo de combustível a usar e a possibilidade de uma troca gradual no uso de combustíveis fósseis, para combustíveis renováveis. Diante disso, este trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação das características físico-químicas de mistura de gasolina tipo C e etanol hidratado visando compreender o comportamento dessas misturas para a Tecnologia *flex-fuel*. Para isso, amostras de gasolina tipo C comum e de etanol hidratado foram coletadas em um posto revendedor da cidade de Mossoró-RN no mês de agosto/2016 e as misturas foram preparadas com concentrações volumétricas de 10%, 30%, 50%, 70% e 90% de etanol na gasolina. Os resultados obtidos, nas análises realizadas nas amostras de gasolina comum e etanol hidratado coletados no posto revendedor, mostraram-se em conformidade com as especificações estabelecidas atualmente pela ANP, para todas as características avaliadas. Da caracterização físico-química realizada nas misturas entre os dois combustíveis é possível afirmar que misturas com concentrações de no máximo 50% de etanol hidratado, apresentaram resultados conformes para as características analisadas com as especificações atuais da gasolina tipo C e do etanol hidratado.

Palavras-chave: Gasolina tipo C. Etanol hidratado. Caracterização físico-química. Tecnologia *flex-fuel*.

ABSTRACT

Due to the growing need for study on alternative fuels and aiming a reduction of the emission of pollutants and the consumption of fuels derived from petroleum came the flex-fuel technology, which allows the use of hydrous ethanol, type C gasoline or any mixture between the two, in a same tank of fuel. The main advantages of flex-fuel technology are the freedom of the customer to choose the type of fuel to use and the possibility of a gradual shift in the use of fossil fuels to renewable fuels. Furthermore, the aim of this study was to evaluate the physico-chemical characteristics of a mixture of gasoline type C and hydrated ethanol in order to understand the behavior of these mixtures for flex-fuel technology. For this, a sample of common C gasoline and hydrous ethanol were collected at a gas station service of the city of Mossoró-RN in August 2016 and the mixtures of ethanol were prepared in volumetric concentrations of 10%, 30%, 50%, 70% and 90% in the gasoline. The results obtained in the analyzes of samples of regular gasoline and hydrous ethanol collected in the gas station, is shown in accordance with the specifications currently established by the ANP, for all traits. The physicochemical characterization conducted in mixtures of the two fuels it is possible to affirm that it is more appropriate to use gasoline with concentrations no more than 50% of hydrous ethanol, what presented compatible results for the characteristics analyzed with the current specifications of type C gasoline and hydrated ethanol.

Keywords: Gasoline type C. Ethanol hydrated. Physic-chemical characterization. Flex-fuel technology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma do princípio de funcionamento de um veículo Flex-fuel.....	16
Figura 2 - Distribuição de veículos na frota do ciclo Otto	16
Figura 3 - Ensaio da cor e aspecto das amostras de etanol e gasolina C	30
Figura 4 - Equipamento utilizado na determinação da massa específica das amostras.....	31
Figura 5 - Ensaio de determinação do teor de etanol anidro combustível nas amostras	32
Figura 6 - Equipamento para determinação da condutividade elétrica nas amostras	33
Figura 7 - Equipamento utilizado na determinação do pH das amostras	34
Figura 8 - Ensaio de determinação do teor de hidrocarbonetos na amostra de etanol	35
Figura 9 - Misturas de gasolina C e etanol hidratado apresentando aspecto homogêneo.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados dos ensaios físico-químicos realizados na Gasolina C comum ..	36
Tabela 2- Resultados dos ensaios físico-químicos realizados na amostra de etanol hidratado.	37
Tabela 3- Determinação da cor e aspecto das misturas de gasolina C e etanol hidratado.	39
Tabela 4 – Resultados da massa específica das misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.	39
Tabela 5 - Resultados do teor de etanol + água nas misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.	40
Tabela 6 - Resultados do pH das misturas de gasolina C comum e etanol hidratado. ...	40
Tabela 7 - Resultados de condutividade elétrica das misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.	41

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
EAC	Etanol Anidro Combustível
EHC	Etanol Hidratado Combustível
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IAD	Índice Anti-Detonante
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade do Combustíveis Líquidos
PMQL	Programa de Monitoramento da Qualidade de Lubrificantes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 GESTÃO DO CONHECIMENTO (GC)	15
2.1 TECNOLOGIA FLEX-FUEL	15
2.2 GASOLINA.....	17
2.2.1 Composição Química e Principais Processos para Obtenção da Gasolina	18
2.2.2 Características Específicas da Gasolina	19
2.2.3 Qualidade, Especificações e Tipos de Gasolina.....	21
2.2.3.1 Gasolina Tipo A	21
2.2.3.2 Gasolina Tipo C.....	21
2.2.3.3 Características Físico-químicas Utilizadas na Avaliação da Qualidade da Gasolina	22
2.3 O ETANOL	25
2.3.1 O Programa Proálcool.....	25
2.3.2 Processo de Produção do Etanol	26
2.3.3 Qualidade, Especificações e Tipos de Etanol	27
2.3.3.1 Características Físico-químicas Utilizadas na Avaliação da Qualidade do Etanol	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.2.1 Cor e Aspecto	29
3.2.2 Massa Específica a 20° C.....	30
3.2.3 Teor de Etanol Anidro (EAC)	31
3.2.4 Condutividade Elétrica	33
3.2.5 Potencial Hidrogeniônico (pH)	34
3.2.6 Teor de Hidrocarbonetos	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE GASOLINA COMUM E ETANOL HIDRATADO	36
4.2 ANÁLISE DA HOMOGENEIDADE DAS MISTURAS.....	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MISTURAS	38
5 CONCLUSÃO	42

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que tem origem na decomposição de matéria orgânica, principalmente o plâncton, causada pela ação de bactérias em meios com baixo teor de oxigênio (ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2008). Pode ser encontrado em profundidades variáveis, tanto no subsolo terrestre, como no marítimo.

Através do refino do petróleo são obtidos vários componentes, como: gasolina, combustível de aviação, gás de cozinha, óleo diesel, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos e tintas.

A gasolina é um combustível derivado do petróleo. É constituída por uma mistura bastante complexa, com mais de uma centena de diferentes hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, do tipo, líquidos, inflamáveis e voláteis. Em geral, esses hidrocarbonetos são mais leves do que aqueles que compõem o óleo diesel, sendo a maioria saturada (somente com ligações simples) e contendo de 4 a 12 átomos de carbono por molécula (SCHUETZL *et al.*, 1994). Além dos hidrocarbonetos, a gasolina contém em menor quantidade, compostos de oxigênio, enxofre e nitrogênio (GIBBS, 1994).

O etanol produzido de cana-de-açúcar surgiu, no Brasil, basicamente por duas razões: a necessidade de amenizar as sucessivas crises do setor açucareiro e a tentativa de reduzir a dependência do petróleo importado. Nesse sentido, no início do século XX ocorreram às primeiras ações de introdução do etanol na matriz energética brasileira (LEITE e CORTEZ, 2008).

No Brasil, o etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar, através da fermentação da garapa (extraída por meio de difusores ou moendas). Entretanto, ele pode ser obtido industrialmente, como um subproduto da destilação do petróleo. O eteno, por exemplo, em condições de hidratação, pode dar origem ao etanol (BRASIL DELGADO, 2006).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), tem como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e biocombustíveis no Brasil.

A qualidade dos combustíveis e biocombustíveis é definida por um conjunto de características físicas-químicas através de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). As especificações estabelecidas pela ANP, conforme a Lei nº 9.478/1997 determina valores-limites para essas características, de modo a assegurar o desempenho adequado dos combustíveis e biocombustíveis.

A ANP dispõe-se de dois programas para acompanhar constantemente a qualidade da gasolina, etanol e óleo diesel, e dos óleos lubrificantes comercializados nos postos revendedores do Brasil: o Programa de Monitoramento da Qualidade do Combustíveis Líquidos- PMQC e o Programa de Monitoramento da Qualidade de Lubrificantes- PMQL (ANP, 2016).

A poluição atmosférica urbana, causada principalmente pelas emissões de veículos automotores, é considerada um dos problemas ambientais mais significativos tanto em países em desenvolvimento como também, nos desenvolvidos.

Alguns dos principais produtos da combustão dos veículos são o dióxido de carbono (CO_2), a água (H_2O), o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos oxidados ou parcialmente oxidados (HC), os aldeídos (R-CHO), o óxido de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x) e, material particulado (MP). O ozônio troposférico (O_3), tem a sua formação associada à presença de HC e NO_x (MENDES, 2004).

Diante da tendência mundial para o desenvolvimento de tecnologia automotiva voltada para a redução de emissões de poluentes e de consumo de combustíveis derivados de petróleo, e para o estudo de combustíveis alternativos, surgiram os veículos *flex-fuel* ou bicombustíveis (BRASIL DELGADO, 2006).

O sistema *flex-fuel* obteve bastante sucesso, e tem sido um exemplo de substituição do combustível fóssil por fontes renováveis de energia, e ao mesmo tempo em que reduz o dano de emissões de gases ao meio ambiente. Este tipo de sistema permite a utilização do etanol em mistura com a gasolina e no ajuste automático da operação do motor para as condições mais favoráveis do uso dessas misturas. Essa tecnologia transformou o motor convencional em um motor inteligente.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo geral, realizar uma avaliação das características físico-químicas de mistura de gasolina tipo C e etanol hidratado para a Tecnologia *flex-fuel*.

2 GESTÃO DO CONHECIMENTO (GC)

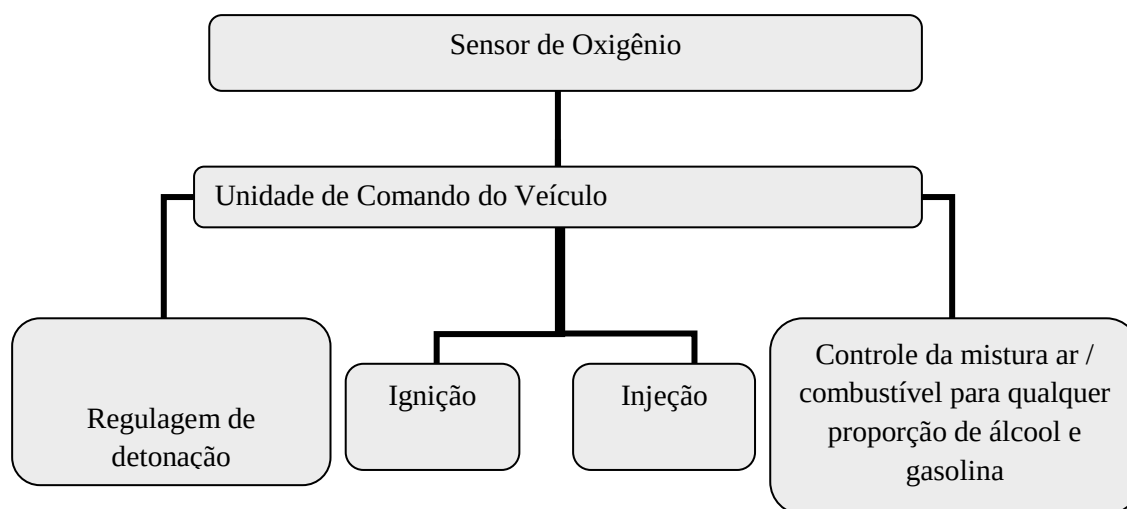
2.1 TECNOLOGIA FLEX-FUEL

A Tecnologia *Flex-fuel* nasceu de pesquisas realizadas nos Estados Unidos, Europa e Japão no final da década de 80. Surgiu da necessidade de se buscar combustíveis menos poluentes e menos agressivos para o meio ambiente, causando grande impacto tecnológico, devido a permitir a utilização de álcool, gasolina ou de diferentes misturas entre esses dois combustíveis em um mesmo tanque (BRASIL DELGADO, 2006).

O sistema é composto por um motor que opera no ciclo termodinâmico Otto, ou seja, mesmo ciclo do sistema convencional. Isso se dá devido a componentes capazes de reconhecer (através de sensores) as misturas de álcool e gasolina, não requerendo qualquer interferência do motorista. Para que isso ocorra foi necessário realizar algumas modificações nos motores convencionais, como por exemplo: uso de material mais resistente (para se evitar a corrosão diante a presença do álcool), mudança no tempo de abertura e fechamento das válvulas e nos componentes do sistema de injeção eletrônica e adequação do sistema de partida e das velas de ignição ao uso dos dois combustíveis (SIQUEIRA, 2004).

A Figura 1, apresenta o princípio de funcionamento de um veículo *flex-fuel*, onde o sensor de oxigênio faz o reconhecimento da quantidade de álcool presente na gasolina e envia informação para unidade de comando, que ajusta de forma automática o funcionamento do motor, alterando o ponto de ignição, o tempo de injeção de combustível e a abertura e o fechamento das válvulas. Para compensar o menor poder de detonação do álcool, a unidade de comando adianta o ponto de ignição. Um sensor detecta o combustível utilizado e a proporção da mistura álcool-gasolina no tanque, a partir de variáveis como temperatura e velocidade de rotação. A central memoriza a última proporção utilizada e se encarrega de acionar a partida a frio, caso o tanque contenha mais de 80% de álcool e a temperatura externa seja inferior a 20°C (BRASIL DELGADO, 2006).

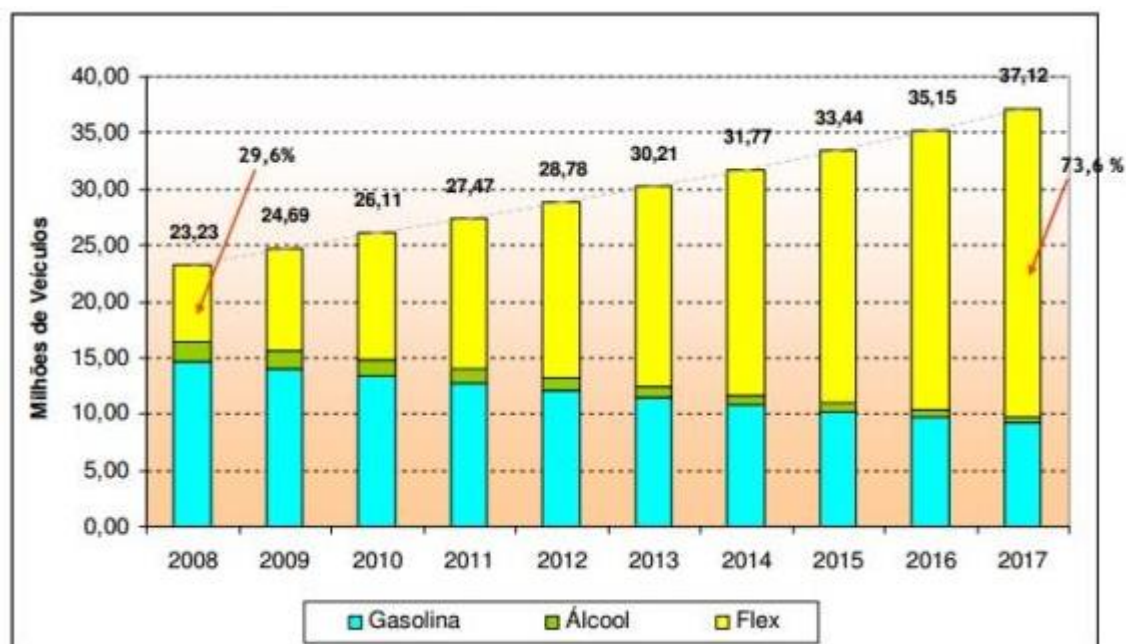
Figura 1 - Organograma do princípio de funcionamento de um veículo Flex-fuel



Fonte: Brasil Delgado (2006).

A Empresa de Pesquisa Energética- EPE (2007) fez uma previsão sobre o crescimento na demanda dos veículos *flex-fuel* no cenário nacional (Figura 2), passando de 29,6% em 2008 para 73,6% em 2017.

Figura 2 - Distribuição de veículos na frota do ciclo Otto



Fonte: EPE (2007).

As características de miscibilidade de etanol hidratado e gasolina foram estudadas por Rajan e Sanie (1983), que determinaram em qual limite os componentes, água/etanol/gasolina, seriam capazes de se misturar completamente, sem separação de fases. Inicialmente, eles adicionaram concentrações variando de 0 a 30% de água em etanol e posteriormente foi realizada a mistura com gasolina. Os autores observaram que misturas contendo por exemplo 23,3% de etanol, 1,4% de água e 75,3% de gasolina, bem como, outras contendo, 74% de etanol, 11,1% de água e 14,9% de gasolina mostraram-se homogêneas, por longos períodos de tempo.

2.2 GASOLINA

A gasolina é um dos principais produtos derivado do petróleo. É constituído basicamente por hidrocarbonetos contendo de 4 a 12 carbonos e produtos oxigenados numa menor quantidade. É considerado um dos combustíveis mais populares em nosso país, e a sua demanda aumenta a cada dia (DIAS et al., 2007).

A indústria automotiva foi se desenvolvendo e crescendo e atrelado a ela também se aumentou a produção de gasolina. De início o principal produto do século XX era o querosene, e a gasolina era apenas um subproduto que tinha um processamento mais leve do petróleo cru, e por ser muito volátil era usado em lamparinas. Com o aumento de demanda por eletricidade, a procura por gasolina aumentou e aos poucos superou a venda de querosene no ano de 1911 (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

A gasolina era um produto indesejado no refinamento do petróleo. As refinarias, que estavam interessadas principalmente no querosene, desprezavam toda a gasolina obtida. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi logo eleita a melhor opção como combustível, devido a algumas de suas características, como alta energia de combustão, alta volatilidade e sua compressibilidade. Com a evolução da indústria automobilística, as gasolinas passaram a sofrer modificações em suas composições para adequação aos motores à explosão, que foram continuamente projetados para adquirirem maior potência e desempenho.

No Brasil, a gasolina disponibilizada para o consumidor final e comercializada pelos postos revendedores é, aquela que possui compostos oxigenados (etanol anidro combustível - EAC), em sua composição. O teor de etanol na gasolina é definido por

Lei Federal, cuja especificação é de responsabilidade da Agência nacional de Petróleo – ANP.

Intensas mudanças nas propriedades físico-químicas são causadas pela adição de etanol à gasolina, levando ao aumento da octanagem, variação na densidade e pressão de vapor e transformação do perfil da curva de destilação (OLIVEIRA et al., 2004).

2.2.1 Composição Química e Principais Processos para Obtenção da Gasolina

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis onde sua composição e características dependem da natureza do petróleo que a gerou, dos processos de refino e da finalidade para qual foi produzido (TAKSHEMINA, 2006).

De acordo com PETROBRAS (2016), a gasolina surge através do refino do petróleo, e possui uma faixa de destilação que varia de 30° a 215°C sob pressão atmosférica.

Os processos para obtenção da gasolina são:

- Destilação: É o processo básico para separar o petróleo, que consiste em vaporizar e depois condensar devido à ação de temperatura e pressão os componentes do óleo cru (petróleo), baseia-se na diferença de seus pontos de ebulição. Este processo é bastante versátil, e é utilizado em larga escala no refino. Pode ocorrer em várias etapas, e em diferentes níveis de pressões, tudo irá depender do objetivo em que se deseja. A destilação que o óleo cru é submetido pode ser atmosférica ou a vácuo (MOTA,1995).
- Craqueamento catalítico: Este é considerado o principal processo de produção de gasolina automotiva. Constitui-se em reduzir o peso molecular de hidrocarbonetos pesados a fim de gerar produtos nobres, como: gasolina, óleo diesel, e gás liquefeito de petróleo (GLP), onde é utilizado um catalisador ácido a base de zeólitos, alumina e sílica-alumina (MOTA,1995).
- Reformação Catalítica: Este processo ocorre através do uso de reações catalíticas para processar correntes com baixo teor de octanas (da coluna de destilação atmosférica, normalmente), ou seja, naftas (por exemplo, a nafta pesada que

deixa a unidade de hidrotratamento), transformando-as em gasolina com alta octanagem (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

- **Alquilação:** Este processo consiste em condensar os hidrocarbonetos leves, em geral os butanos e butenos, para formar hidrocarbonetos ramificados de maior cadeia hidrocarbônica e maior octanagem. São utilizados catalisadores ácidos. Um dos problemas oriundo desse processo são os dejetos ácidos que causam problemas ambientais (MOTA,1995).
- **Polimerização:** Este processo é bastante semelhante a alquilação. Consiste em produzir gasolina partindo de gases de refinaria. Porém, na polimerização, somente reagem os gases olefínicos, ligando suas moléculas para formar líquidos olefínicos (MENDES, 2012).
- **Isomerização:** Este processo é empregado para o rearranjo molecular sem adição ou remoção de átomos da molécula original. Geralmente, parafinas (butano ou pentano da destilação atmosférica) são convertidas em isoparafinas (produção de gasolina de alta qualidade, ou com alto índice de octanagem e baixo teor de contaminantes) (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

2.2.2 Características Específicas da Gasolina

Para melhor desempenho do motor de ignição por centelha, é necessário que a gasolina apresente algumas características, descritas a seguir:

- **Volatilidade**

A volatilidade é a tendência de um líquido de evaporar. A volatilidade da gasolina pode variar de acordo com a localização onde operam os motores do ciclo otto: em clima frio, o *blend* da gasolina deve vaporizar rapidamente, com a finalidade de facilitar a partida e a sua operação ainda a frio; em clima quentes, o *blend* da gasolina deve vaporizar mais lentamente prevenindo o chamado vapor *lock* do motor. (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012)

- **Resistência a Detonação**

A combustão de um motor Otto deve se originar por uma centelha, ou seja, uma faísca elétrica que é gerada pelas velas. Se a combustão for anormal, ocorre uma autoignição espontânea do combustível, que ocasiona um aumento súbito de pressão do cilindro do motor, denominado de “batida de pino”, onde o mesmo pode resultar em: ruído, perda de potência, sobreaquecimento e danos ao motor (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

A octanagem ou o índice de octano é uma propriedade que mostra a que limite máximo a mistura vapor de combustível mais ar pode ser comprimido dentro da câmara de combustão sem que aconteça detonação espontânea, ou seja, sem que a mistura entre em combustão antes da centelha da vela de ignição (BRASIL DELGADO, 2006).

A octanagem da gasolina é medida por dois métodos: O Método Motor (MON - *Motor Octane Number*), que avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais severas, em alta rotação e plena carga (Método regulamentado pela Norma ASTM D 2699 / MB 457) (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012) e o Método Pesquisa (RON - *Research Octane Number*), que avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais suaves, em baixa rotação (FODOR *et al*, 1996) (Método regulamentado pela Norma ASTM D 2700/ MB 457). O Índice Anti-Detonante (IAD), é calculado pela média entre os dois métodos $(MON + RON) / 2$, indica a capacidade da gasolina em resistir a detonação.

- **Poder Calorífico**

É a quantidade de energia química disponível no combustível. É medido pela quantidade de calor extraída durante a combustão, considerando a temperatura dos reagentes igualadas as temperaturas dos produtos da combustão. A gasolina apresenta cerca de 33 MJ/L em termos de poder calorífico, ficando à frente do etanol (21 MJ/L), por exemplo (SOUZA, 2016).

- **Pressão de Vapor Reid**

A pressão de vapor Reid é a pressão do vapor numa mistura de líquido e vapor a 37,8°C. Um arranque rápido de vaporização é necessário frente às temperaturas baixas, enquanto uma baixa pressão de vapor é esperada durante temperaturas altas. Estas diferenças justificam, por exemplo, comportamentos diferentes na gasolina de uma mesma distribuidora durante os períodos de inverno e verão (SOUZA, 2016).

2.2.3 Qualidade, Especificações e Tipos de Gasolina

As características de qualidade da gasolina são estabelecidas atualmente através do Regulamento Técnico ANP N° 3/2013, parte da Resolução ANP N° 40, de 25.10.2013 – DOU 30.10.2013, onde se especifica os seguintes tipos de gasolinas comercializadas em território nacional:

2.2.3.1 Gasolina Tipo A

É o combustível produzido a partir de processos utilizados nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado aos veículos automotivos dotados de motores de ignição por centelha, isento de componentes oxigenados. A gasolina do tipo A, pode ser de dois tipos:

- Gasolina tipo A comum: é a gasolina diretamente entregue às companhias distribuidoras. Esse tipo é constituído principalmente por compostos parafínicos, naftênicos, olefínicos, e aromáticos em proporções que enquadrem o combustível nas especificações exigidas pelo Regulamento Técnico da ANP. Deve possuir índice antidetonante mínimo de 87.
- Gasolina Tipo A Premium: essa gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras. Apresenta formulação especial sendo constituída de mistura de naftas craqueadas, alquilada (combinação de isobutano com hidrocarbonetos olefínicos, produzindo isoparafinas de elevada octanagem) e reformada (transformação dos compostos olefínicos em compostos aromáticos de maior octanagem). Essa composição balanceada fornece ao combustível maior resistência à detonação, ou maior octanagem, do que aquela fornecida pela gasolina comum tipo A. Deve possuir índice antidetonante mínimo de 91.

2.2.3.2 Gasolina Tipo C

É o combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível, nas proporções definidas pela legislação em vigor. A gasolina tipo “C” pode ser de dois tipos:

- Gasolina Tipo C Comum: é a gasolina comercializada nos postos revendedores e utilizada em veículos com motores do Ciclo Otto. É preparada pelas companhias distribuidoras, que adicionam o etanol anidro combustível (EAC) à gasolina comum tipo A nas porcentagens previstas pela legislação vigente. O álcool misturado com a gasolina aumenta a potência do motor (BRASIL DELGADO, 2006). De acordo com a Portaria MAPA N° 75 de 05.03.2015 o percentual obrigatório de EAC na gasolina C comum é $27\% \pm 1$.
- Gasolina Tipo C Premium: é a gasolina elaborada pela adição de etanol anidro combustível à gasolina premium tipo “A”, nas mesmas proporções que para a gasolina comum tipo A. Foi desenvolvida para atender aos veículos automotores nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho e que tenham a recomendação dos fabricantes de utilizar combustível de elevada resistência à detonação. Segundo a Portaria MAPA N° 75/.2015 o percentual obrigatório de EAC na gasolina C premium é $25\% \pm 1$.

Existem ainda mais dois tipos de gasolina utilizados no Brasil, que são empregadas para fins mais específicos, sendo elas: a gasolina de aviação, que é produzida para uso exclusivo em aeronaves que possuem motor de ignição por centelha, e a gasolina padrão, fabricada especialmente para uso na indústria automobilística, para ensaios de avaliação de consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamento e hidrocarbonetos, dos veículos por ela produzidos (BRASIL DELGADO, 2006).

2.2.3.3 Características Físico-químicas Utilizadas na Avaliação da Qualidade da Gasolina

De acordo com Souza Junior (2013), as características contidas no Regulamento Técnico ANP N° 3/2013 consideradas regulares na caracterização da gasolina são: aspecto e cor; massa específica a 20°C; destilação; índice antidetonante; composição (% de aromáticos, % de saturados, e % de olefínicos); teor de benzeno e teor de etanol anidro combustível, que estão abaixo descritas:

- Cor: a gasolina deve apresentar uma coloração variando de incolor a amarelada. Na gasolina tipo C é permitido o uso de corante em um teor máximo de 50 ppm, com exceção da cor azul, que é restrita para a gasolina de aviação.
- Aspecto: esta característica deve ser analisada de acordo com o método NBR 14954 ou ASTM D 4176 e a gasolina deve ser classificada como: Límpida e isenta de impurezas, Límpida com impurezas, Turva sem impurezas, ou Turva com impurezas. Para que a gasolina seja considerada de boa qualidade é necessária que ela se apresente com um aspecto límpido e isento de impurezas.
- Massa Específica a 20 °C: a determinação da massa específica (20°C/4°C) da gasolina pode ser realizada através das normas NBR 7148, NBR 14065, ASTM D 1298 ou ASTM D 4052. Esta característica não é específica no Regulamento Técnico, havendo apenas a orientação de anotar o resultado.

Através do teste de massa específica é possível verificar se a gasolina tem ou não indício de adulteração em sua composição. A gasolina comum deve ter uma massa específica variando de 0,72 a 0,78 g/cm³, já a gasolina adulterada, deverá possuir uma massa específica menor, e isso ocorre devido a adição de compostos orgânicos menos denso (TAKSHEMINA, 2006).

- Teor de Etanol Anidro Combustível (AEC): essa característica pode ser avaliada de acordo com norma NBR 13992 ou ASTM D 5501.

O percentual de etanol que pode ser adicionado a gasolina é definido atualmente pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) através da portaria nº 75 de 5 de março de 2015.

- Destilação: essa característica deve ser analisada conforme as normas ASTM D 86 e NBR 9619. Os pontos especificados e que visam a atender as diferentes condições de operação dos motores são: 10% de evaporados (máximo 65 °C), 50% de evaporados (máximo 80 °C), 90% de evaporados (máximo 190 °C) e ponto final de ebulição (PFE) no máximo 215 °C. O resíduo final obtido do ensaio deve ser no máximo 2% em volume.

De acordo com Brasil Delgado (2006), a destilação é um processo caracterizado por uma dupla mudança de estado físico. Inicialmente uma substância se encontra no estado líquido, posteriormente é aquecido até atingir a temperatura de ebulição, transformando-se em vapor, e novamente resfriado até que toda a massa volte ao estado líquido.

- Índice Antidetonante é a média aritmética dos valores de número de octano determinados pelos métodos MON e RON. São valores utilizados para expressar numericamente a resistência do combustível à detonação espontânea. O *Motor Octane Number* (MON) que é o número de octanas do motor avalia sua resistência à detonação em condições severas, de alta rotação. O *Research Octane Number* (RON) é o número de octanas de pesquisa, avaliando a resistência à detonação em condições mais suaves, baixa rotação. A norma utilizada na determinação MON é a ASTM D2700. Na determinação do índice antidetonante - IAD são utilizadas as normas ASTM D2699 e ASTM D2700 (SOUZA, 2016).
- Teor de Benzeno e Composição da Gasolina: o teor de benzeno é expresso em termos de porcentagem (%) na gasolina. Essa característica deve ser avaliada através de um dos seguintes métodos: ASTM D3606, ASTM D5443, ASTM D6277, ABNT NBR 15289 e ABNT NBR 15441. O teor máximo de benzeno aceito na gasolina é de 1,0% volume.

A composição da gasolina em termos de porcentagem (%) de olefínicos, parafínicos e aromáticos deve ser obtida através da norma ASTM D1319 ou NBR 14932. A gasolina tipo C deve conter no máximo 35% em volume de aromáticos e 25% em volume de olefínicos.

2.3 O ETANOL

Através de uma perspectiva histórica, pode-se dizer que o Brasil iniciou sua inserção na produção e utilização do álcool combustível (etanol) a partir dos anos 1930, quando o Presidente da época Getúlio Vargas tornou obrigatória a mistura de etanol à gasolina, na proporção de 5%. Essa medida buscava atender ao interesse dos produtores de cana de açúcar em razão das oscilações do preço e oferta do açúcar no mercado internacional (LEME, 2004).

De acordo com Mesquita (2009), a utilização do álcool no Brasil, ocorreu a partir das crises do petróleo na década de 70. Devido a isso surgiu o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOL), onde seria implantado o etanol como matéria-prima nas indústrias, e em seguida como combustível nos veículos automotores.

A porcentagem de adição de álcool à gasolina variou ao longo dos anos devido às alterações promovidas nas diretrizes políticas energéticas, e devido ao preço do açúcar e do álcool no mercado externo, e também levando em consideração a expectativa de produção de álcool ou a disponibilidade do produto, tendo em vista a estabilidade do preço (MARJOTTA-MAISTRO, 2002).

As questões relacionadas à produção e o consumo de álcool ainda continuam sendo discutidas no Brasil, principalmente em períodos de crise de energia. Essas discussões se dão pela grande importância do álcool como uma fonte alternativa e renovável de energia frente ao combustível fóssil (MARJOTTA-MAISTRO, 2002).

De acordo com a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), se toda a frota do país fosse movida a álcool, a poluição tinha uma diminuição entre 20% e 40% nos grandes centros urbanos. Através do intenso uso do etanol como combustível veicular, as emissões de monóxido de carbono (CO) já foram significativamente reduzidas (DONATO, 2012).

2.3.1 O Programa Proálcool

Devido à crise mundial do petróleo, ocorrida na década de 70, e por meio de um decreto presidencial, o Brasil começava a fazer história no setor de biocombustíveis, com o Programa Nacional do Álcool (CAVALCANTE, 2014).

O Proálcool, como foi popularmente batizado, pretendia desenvolver técnicas e aperfeiçoamento de insumos para a produção de álcool etílico. Na primeira etapa os

esforços concentraram-se na produção de álcool etílico anidro para ser acrescentado à gasolina e isso ocorreu de 1975 a 1979. No ano de 1978 surgiram os primeiros carros movidos a álcool etílico hidratado, após passar por algumas modificações técnicas nos motores (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2009).

A implementação do ProÁlcool, tinha como objetivos: aumentar a produção de alimentos e exportáveis do setor rural, buscar a estabilidade interna e também equilíbrio nas contas externas, como também transferir para a agricultura a responsabilidade de tentar superar a crise do petróleo, onde esta afetou profundamente o Brasil, pois como sabemos nosso país era um grande importador de petróleo na época (DONATO,2012).

Na década de 80, o aumento da demanda do consumo de álcool no Brasil, contribuiu para o desenvolvimento do motor a álcool. No auge do Programa, 90% dos veículos comercializados no país eram movidos por estes motores, porém, a partir de 1986, ocorreu uma procura por este combustível, bem maior do que a oferta e, também o baixo preço do produto, gerou um descontrole no programa, trazendo como consequência, a falta do álcool combustível. No mesmo período, houve uma queda na produção de cana-de-açúcar, o que levou a estagnação do Programa. A partir de então, houve um declínio significativo nas vendas de veículos movidos exclusivamente a álcool.

2.3.2 Processo de Produção do Etanol

Normalmente esse biocombustível é gerado a partir da cana-de-açúcar, sorgo, beterraba ou do milho.

Primeiramente a matéria-prima é enviada para lavagem e em seguida vai para um triturador e esmagamento. Posteriormente ocorre o processo de separação, onde é utilizado enzimas para divisão dos açúcares presente na matéria-prima. Os açúcares separados são transformados em etanol por um processo de fermentação, utilizando-se micróbios específicos, e finalmente ocorre uma purificação em que o etanol é destilado, daí segue para o armazenamento e em seguida a distribuição (DONATO,2012).

2.3.3 Qualidade, Especificações e Tipos de Etanol

As características de qualidade do etanol são estabelecidas atualmente através do Regulamento Técnico ANP Nº 2/2015, parte integrante da Resolução ANP Nº 19/2015 que o define como um biocombustível proveniente do processo fermentativo de biomassa renovável, destinado ao uso em motores à combustão interna, o qual é especificado sob as seguintes formas:

- Etanol Anidro Combustível (EAC): destinado para mistura com gasolina A na formulação da gasolina C.
- Etanol Hidratado Combustível (EHC): destinado à utilização direta em motores a combustão interna.
- Etanol Hidratado Combustível Premium (EHCP): Etanol hidratado com massa específica a 20 °C variando de 799,7 a 802,8 kg/m³.

2.3.3.1 Características Físico-químicas Utilizadas na Avaliação da Qualidade do Etanol

As características físico-químicas utilizadas na avaliação da qualidade do etanol combustível são as seguintes:

- Cor: essa característica deve ser avaliada de forma visual. De acordo com o Regulamento Técnico Nº 2/2015, o etanol deve se exibir de forma incolor. Fica vedada a adição de corante que confira coloração azul ou laranja ao etanol hidratado combustível.
- Aspecto: essa característica é analisada pelo método visual. O etanol deve ser límpido e isento de impurezas.

- Massa Específica: o teste é definido como a relação entre a massa específica do etanol à 20°C e a massa específica da água a 4°C, de acordo com as normas ASTM D 4052, NBR 15639 ou NBR 5992. O EHC deve apresentar massa específica entre 805,2 a 811,2 kg/m³.
- Teor Alcoólico: é obtido em ° INPM através da utilização da norma NBR 5992 ou NBR 15639. O EAC deve apresentar um teor alcoólico mínimo de 99,3%. O EHC deve apresentar teor alcoólico variando entre 92,5 e 94,6% de pureza.
- Condutividade Elétrica: a determinação da condutividade elétrica do etanol combustível é realizada conforme a Norma NBR 10547. O teste é baseado na medida da condutância em função dos eletrólitos dissolvidos na amostra. A condutividade é o produto da condutância pelo fator da célula de medição. De acordo com a resolução em vigor da ANP, o etanol deve apresentar a condutividade elétrica de no máximo 300 µS/m.
- Potencial Hidrogeniônico (pH): a determinação do pH no etanol combustível é realizada de acordo com a Norma NBR 10891 e o valor é especificado em 6,0 a 8,0. A aparelhagem necessária ao ensaio é a seguinte: eletrodo de vidro combinado, sistema prata/cloreto de prata com eletrólito de referência e eletrólito de medição; medidor de pH com compensação de temperatura, impedância mínima de entrada 10¹³ ohm e resolução 0,1; termômetro com escala entre 10°C e 40°C e divisões de 0,5°C.
- Teor de Hidrocarbonetos: a determinação do teor de hidrocarbonetos no etanol é realizada conforme a norma NBR 13993. O etanol combustível pode possuir um percentual máximo de 3% em volume de hidrocarbonetos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram obtidos em um posto revendedor da cidade de Mossoró, Estado do Rio Grande do Norte no mês de agosto/2016, cerca de 5 litros de gasolina C comum e 5 litros de etanol hidratado, coletados em frascos apropriados para armazenar estes tipos de combustíveis, certificados pela ABNT.

Diferentes misturas dos combustíveis com valores de concentrações de etanol hidratado na gasolina tipo C de 10%, 30%, 50%, 70% e 90% em volume, foram preparadas.

As amostras provenientes das misturas dos combustíveis são designadas neste trabalho como: G90-E10, G70-E30, G50-E50, G30-E70, G10-E90, onde, o E, corresponde ao etanol hidratado, o G, a gasolina C e os números 10; 30; 50, 70 e 90 são relativos ao percentual em volume do combustível.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os seguintes experimentos foram realizados no Laboratório de Geologia e Combustíveis e no Laboratório de Fluidos do curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA):

3.2.1 Cor e Aspecto

As análises foram realizadas observando-se visualmente a cor e aspecto das amostras (Figura 3). No procedimento, inicialmente as amostras foram homogeneizadas e em seguida foram colocadas em proveta de 500 mL, onde foram cuidadosamente analisadas.

Figura 3 - Ensaio da cor e aspecto das amostras de etanol e gasolina C



Fonte: Autoria própria (2016).

3.2.2 Massa Específica a 20° C

Para realização desse teste foi utilizado um densímetro digital de bancada da marca *Rudolph Research Analytical* (Figura 4), de acordo com a norma ASTM D 4052, que abrange a determinação da densidade, densidade relativa e gravidade API. O equipamento é composto com um tubo oscilante em forma de U, onde ocorre a excitação eletrônica, sendo constituído também por um visor, banho circulante de temperatura constante e termômetro calibrado e uma seringa de 5 mL.

Figura 4 - Equipamento utilizado na determinação da massa específica das amostras



Fonte: Autoria Própria (2016).

No procedimento realizado, inicialmente o equipamento foi calibrado com o ar e posteriormente com água destilada. Após isso, com a utilização de uma seringa, foi introduzida uma pequena quantidade de amostra no tubo do densímetro. Em seguida foi feito um exame da amostra no tubo, com o propósito de evitar a ocorrência de bolhas. Depois de aproximadamente 2 minutos foi possível fazer a leitura da massa específica em g/cm^3 de cada amostra. Os resultados foram finalmente convertidos para kg/m^3 .

3.2.3 Teor de Etanol Anidro (EAC)

O teste de determinação do teor de etanol anidro combustível (EAC) foi realizado na amostra de gasolina e nas misturas de acordo com a norma NBR 13992, utilizando uma proveta volumétrica de 100 mL com boca esmerilhada e tampa. Foi adicionado inicialmente 50 mL de combustível e em seguida 50 mL de solução de cloreto de sódio a 10% na proveta, que foi devidamente tampada e invertida de maneira lenta por dez (10) vezes, com cautela e atenção a possíveis vazamentos. A mistura ficou em repouso por 15 minutos e finalmente foi feita à leitura do volume final da fase aquosa em mililitros (Figura 5).

O teor de EAC foi calculado utilizando-se a seguinte equação de acordo com a norma NBR 13992:

$$\text{EAC} = [(A - 50) \times 2] + 1 \quad [1]$$

Em que:

A = volume final da camada aquosa (mL);

-50= volume inicial da camada aquosa (mL);

x 2 = duplicação da variação de volume da camada aquosa, para que o mesmo seja expresso em 100 %;

+ 1 = Acréscimo ao resultado final, devido à redução de volume da fase aquosa, que ocorre na interação intra-molecular entre a água e o etanol.

Figura 5 - Ensaio de determinação do teor de etanol anidro combustível nas amostras

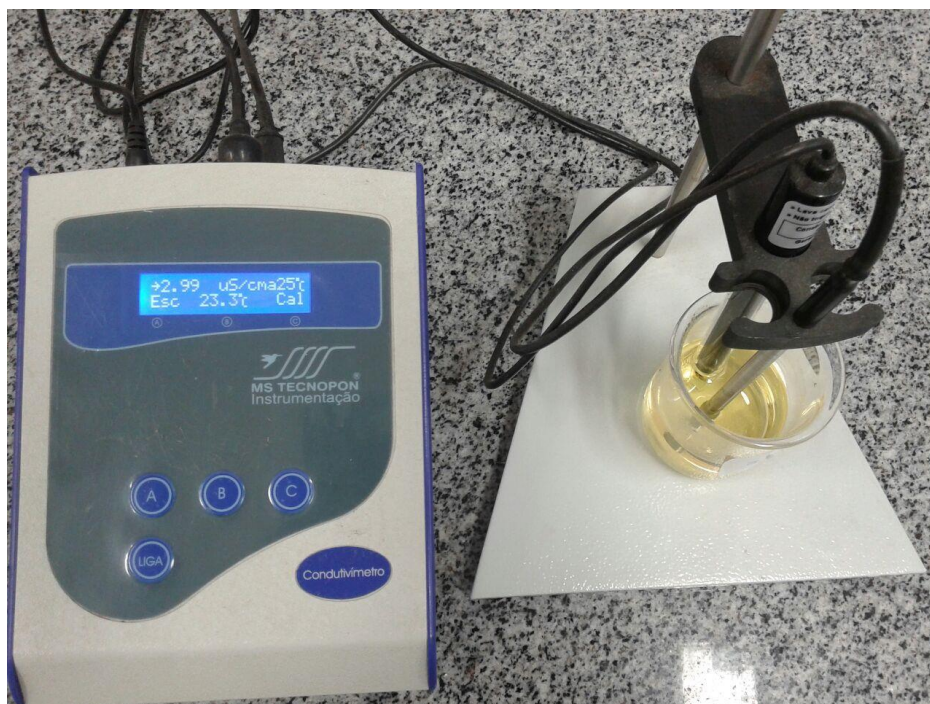


Fonte: Autoria Própria (2016).

3.2.4 Condutividade Elétrica

Para determinação da condutividade elétrica nas amostras foi utilizado um condutivímetro digital (Figura 6) com compensação de temperatura da MS *Tecnopon* instrumentação, composto por: uma célula de vidro para medição de condutividade e sensor de temperatura em aço inox. Inicialmente o equipamento foi calibrado com uma solução padrão de KCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), em seguida, mediu-se cerca de 50 mL de amostra, suficiente para cobrir o eletrodo da célula de medição em um béquer, onde o eletrodo foi imerso e lavado com a amostra. O conteúdo do béquer foi desprezado e substituído por nova quantidade de amostra, onde o eletrodo foi novamente imerso, sendo realizada a leitura da condutividade das amostras em $\mu\text{S/cm}$, que posteriormente foram convertidas para $\mu\text{S/m}$.

Figura 6 - Equipamento para determinação da condutividade elétrica nas amostras



Fonte: Autoria Própria (2016).

3.2.5 Potencial Hidrogeniônico (pH)

A análise de pH das amostras foi realizada de acordo com a norma NBR 10891, utilizando um pHmetro digital modelo Tec-3MP (Figura 7), com compensação de temperatura e equipado com eletrodo de vidro combinado, sistema prata/cloreto de prata com eletrólito de medição, além de um sensor de temperatura. Inicialmente, foi realizada a calibração do equipamento, utilizando-se soluções tampões (buffer) de pH 4,0+/- 0,02 e pH 7,0+/- 0,02.

No procedimento de análise, 100 *mL* de amostra foi colocada em um béquer e em seguida o eletrodo foi introduzido na mesma. O becker foi agitado suavemente, para proporcionar um melhor contato entre o eletrodo e a amostra. A leitura foi realizada diretamente no medidor de pH, após 2 minutos.

Figura 7 - Equipamento utilizado na determinação do pH das amostras



Fonte: Autoria Própria (2016).

3.2.6 Teor de Hidrocarbonetos

O ensaio foi realizado na amostra de etanol de acordo com a Norma NBR 13993. No procedimento foi utilizada uma proveta de 100 *ml*, com boca esmerilhada e tampa previamente limpa e seca, onde foi colocado 50 *ml* de etanol e, em seguida adicionou-se 50 *ml* de solução aquosa de NaCl (10% *m/v*) (Figura 8). Posteriormente, a proveta foi tampada e invertida por 10 vezes, deixando a mistura em repouso por 15 minutos. Em seguida foi realizada observação visual com o objetivo de verificar a presença de hidrocarboneto na amostra.

Figura 8 - Ensaio de determinação do teor de hidrocarbonetos na amostra de etanol



Fonte: Autoria Própria (2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE GASOLINA C COMUM E ETANOL HIDRATADO

A amostra de gasolina C comum (Tabela 1) coletada no posto revendedor, foi submetida a ensaios físico-químicos para verificação da qualidade como combustível automotivo nacional. Os resultados obtidos para as características avaliadas mostraram-se conformes com as especificações estabelecidas pelo Regulamento Técnico ANP N° 3/2013. O teor de EAC está de acordo com o valor estabelecido pela Portaria do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), nº 75 de 5 de março de 2015.

Tabela 1 - Resultados dos ensaios físico-químicos realizados na Gasolina C comum

ENSAIOS REALIZADOS	UNIDADE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÕES ANP
COR	-	Amarela	Incolor a Amarelada
ASPECTO	-	Límpido e Isento de impurezas	Límpido e Isento de Impurezas
MASSA ESPECÍFICA	kg/m ³	740,3	-
TEOR EAC	% volume	27	27 ± 1
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	µS/m	97	-

Fonte: Autoria Própria (2016).

Os resultados obtidos dos diversos ensaios físico-químicos realizados na amostra de etanol hidratado combustível estão em conformidade com as especificações estabelecidas no Regulamento Técnico ANP 2/2015 (Tabela 2).

Tabela 2- Resultados dos ensaios físico-químicos realizados na amostra de etanol hidratado.

ENSAIOS REALIZADOS	UNIDADE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÕES ANP
COR	-	Incolor	Incolor
ASPECTO	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	μS/m	274	máx. 300
MASSA ESPECÍFICA	kg/m ³	809,2	805,2 a 811,2
TEOR ALCÓOLICO	% massa	93,2	92,5 a 94,6
pH	-	7,0	6,0 a 8,0
TEOR HIDROCARBONETOS	% volume	0	máx 3,0%

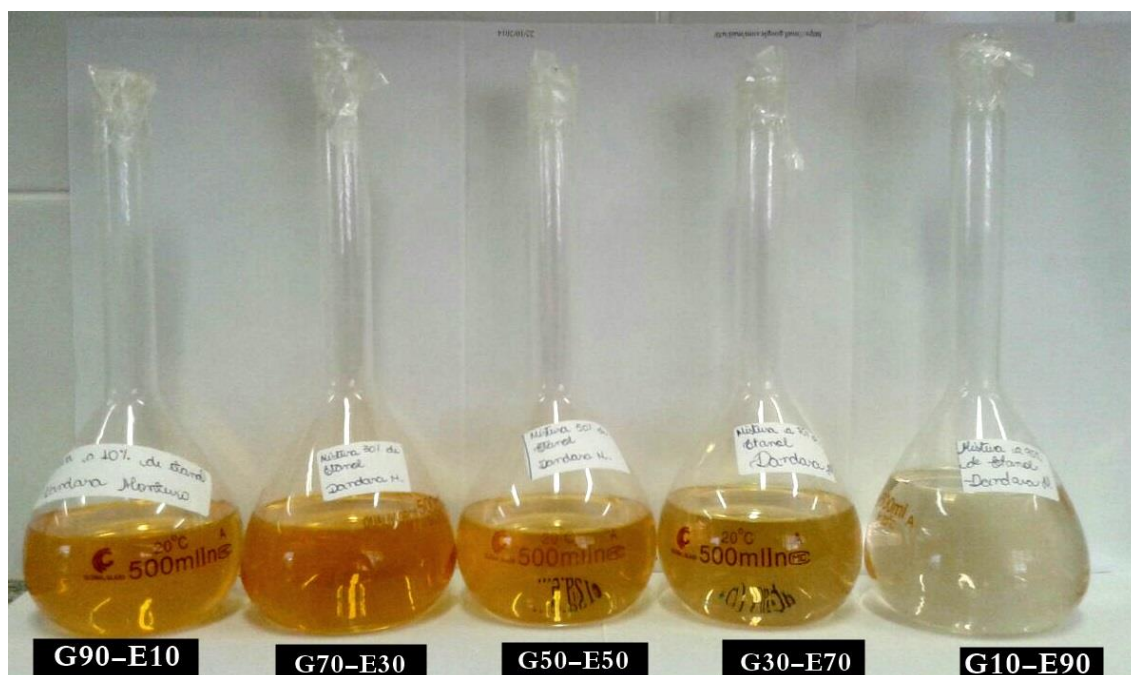
Fonte: Autoria Própria (2016).

4.2 ANÁLISE DA HOMOGENEIDADE DAS MISTURAS

De acordo com a revisão da literatura, observa-se que diversos trabalhos destacam o problema da separação de fases entre misturas etanol-gasolina, em presença de água e os problemas de dirigibilidade nos veículos devido a essa separação (BRASIL DELGADO, 2006). Devido a isso, foi realizado o estudo da miscibilidade das misturas dos combustíveis.

As amostras analisadas apresentaram misturas homogêneas (Figura 9), não ocorrendo separação de fases, por um período de dois meses, com isso é compreendido que se a gasolina e o etanol estivessem misturados em um tanque de combustível, não haveria uma separação de fases entre eles por pelo menos igual período.

Figura 9 - Misturas de gasolina C e etanol hidratado apresentando aspecto homogêneo.



Fonte: Autoria Própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MISTURAS

As análises de caracterização foram realizadas com o propósito de avaliar o comportamento físico-químico das misturas de gasolina C e etanol hidratado, visando à tecnologia *flex-fuel*.

As cinco amostras (Tabela 3) apresentaram cor variando de levemente amarelada a amarela e aspecto límpido e isento de impurezas, o que era esperado já que os combustíveis coletados no posto revendedor não apresentaram turbidez ou qualquer material sólido em suspensão.

Tabela 3- Determinação da cor e aspecto das misturas de gasolina C e etanol hidratado.

AMOSTRAS	COR	ASPECTO
G90-E10	Amarela	Límpido e Isento de Impurezas
G70-E30	Amarela	Límpido e Isento de Impurezas
G50-E50	Amarela	Límpido e Isento de Impurezas
G30-E70	Amarela	Límpido e Isento de Impurezas
G10-E90	Levemente amarelada	Límpido e Isento de Impurezas

Fonte: Autoria Própria (2016).

A Tabela 4 evidencia que a massa específica a 20 °C das misturas de gasolina tipo C comum e etanol hidratado estudadas aumenta com o acréscimo da concentração de etanol. Isto é devido à alta massa específica do etanol (809,2 Kg.m⁻³) em relação a da gasolina (740,3 Kg.m⁻³).

A massa específica dos combustíveis é uma característica que está relacionada ao seu potencial energético total, pois, quanto maior ela se apresentar, maior será a massa de combustível que estará sendo injetada no motor, para um mesmo volume considerado. Grandes variações na massa específica levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar combustível balanceada.

O etano hidratado combustível deve apresentar massa específica a 20°C entre 805,2 e 811,2 kgm³. Segundo Takeshima (2006), a gasolina comum deve apresentar uma massa específica variando de 720,0 a 780,0 Kg/m³. De acordo com os resultados expressos na tabela 4, as amostras com até 50% de etanol em mistura estão dentro desse intervalo considerado satisfatório para gasolina.

Tabela 4 – Resultados da massa específica das misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.

AMOSTRAS	MASSA ESPECÍFICA A 20 °C (Kg/m ³)
G90-E10	751,2
G70-E30	771,0
G50-E50	775,1
G30-E70	789,5
G10E90	803,2

Fonte: Autoria Própria (2016).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados do teor de etanol + água presente nas misturas. Essa característica foi determinada com base na norma NBR 13992 (Determinação do teor de etanol na gasolina).

Devido à gasolina “C” utilizada na preparação das misturas, já apresentar em sua composição, 27% de EAC, e o etanol ser do tipo hidratado, tornou-se importante conhecer a concentração real da fase água + álcool em cada amostra.

Tabela 5 - Resultados do teor de etanol + água nas misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.

AMOSTRAS	Teor de etanol + água (% volume)
G90-E10	35
G70-E30	49
G50-E50	63
G30-E70	79
G10-E90	93

Fonte: Autoria Própria (2016).

Os valores de pH obtidos das amostras (Tabela 6) estão de acordo com o intervalo especificado para o etanol hidratado, ou seja, entre 6,0 e 8,0.

Tabela 6 - Resultados do pH das misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.

AMOSTRAS	Ph
G90-E10	7,5
G70-E30	7,7
G50-E50	7,6
G30-E70	7,8
G10-E90	7,5

Fonte: Autoria Própria (2016).

Na Tabela 7, observa-se o resultado do efeito da concentração do etanol hidratado na condutividade das misturas. Percebe-se claramente, que a condutividade aumenta, à medida que aumenta a concentração de etanol.

De acordo com a legislação atual aplicada ao etanol hidratado, o valor máximo aceito para condutividade elétrica é de 300 $\mu\text{S/m}$, portanto, verifica-se que as misturas de gasolina com concentrações de até 50% de etanol, apresentaram condutividade em conformidade com a legislação atual.

Tabela 7 - Resultados de condutividade elétrica das misturas de gasolina C comum e etanol hidratado.

AMOSTRAS	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{S/m}$)
G90-E10	115
G70-E30	243
G50-E50	299
G30-E70	358
G10-E90	371

Fonte: Autoria Própria (2016).

O controle da condutividade elétrica e do pH de combustíveis automotivos é importante para evitar problemas de corrosão no motor. Analisando as duas características em conjunto, verificou-se que as misturas com concentrações de até 50% de etanol não acarretariam danos aos componentes do motor, entretanto, é importante ressaltar que os veículos *flex-fuel*, dispõem de componentes que devem suportar o ataque corrosivo causado pela água presente no etanol hidratado.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos, nas análises realizadas nas amostras de gasolina “C” e etanol hidratado, mostraram-se em conformidade com as especificações estabelecidas atualmente pela ANP, para todas as características avaliadas.

As misturas de gasolina C e etanol hidratado apresentaram-se homogêneas, sem separação de fases por um período de dois meses, e essa homogeneidade é importante para evitar problemas de dirigibilidade nos veículos do ciclo Otto.

Todas as misturas apresentaram pH em conformidade com as especificações estabelecidas para o EHC, porém, apenas as misturas com concentrações de até 50% de etanol em gasolina apresentaram resultados de condutividade elétrica em conformidade com a especificação atual. Logo, presume-se que essas misturas não causariam problemas de corrosão aos componentes do motor, fabricados com material convencional (ex: cobre, latão), apesar de apresentarem em sua composição pequenas concentrações de água.

A massa específica das amostras aumentou com o aumento de etanol. As misturas com concentrações de até 50% de etanol hidratado apresentaram resultados dentro do limite citado na literatura como o ideal para uma gasolina com requisitos de qualidade. Apesar disso, é importante citar que os veículos *flex-fuel*, possuem uma central eletrônica que identifica a proporção da mistura etanol-gasolina e ajusta o funcionamento do motor.

Da revisão da literatura e com base nos resultados obtidos, conclui-se que as principais vantagens da tecnologia *flex-fuel* são: a liberdade de escolha do consumidor do tipo de combustível a usar; a maior participação do etanol em nossa matriz energética; possibilidade de uma troca gradual no uso de combustíveis fósseis, para combustíveis renováveis.

Finalmente, baseado nos resultados obtidos nesse trabalho foi verificado que as misturas com concentração de no máximo 50% de etanol hidratado apresentaram os melhores resultados em comparação com as especificações estabelecidas para o etanol combustível e para a gasolina tipo C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução Nº 40, de 25.10.2013-DOU 28.10.2013 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 3/2013 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Brasília, DF: Diário Oficial; 28.10.2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, Resolução ANP Nº 15, de 15 de abril de 2015. Estabelece as especificações do Etanol Anidro Combustível e do Etanol Hidratado Combustível, contidas no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo território nacional. Brasília, DF: Diário Oficial; 17.04.2015.

ANDRADE, E. T. de; CARVALHO, S. R. G. de; SOUZA, L. F. de. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**, Rio de Janeiro, p.127-136, dez. 2009.

ANP. **GLOSSÁRIO**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=582#g>>. Acesso em: 28 set. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 4052 Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas Brasileiras - NBR-10547, Álcool Etílico: Determinação da Condutividade Elétrica, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas Brasileiras - NBR-10891, Etanol Hidratado Combustível: Determinação do pH, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas Brasileiras – NBR 13992 Gasolina Automotiva – Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas Brasileiras – NBR 13993 Etanol Combustível – Determinação do Teor de Hidrocarbonetos, 2010.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. Ed; Parte III – Brasília : ANEEL, 2008.BRASIL.

DELGADO, R. C. O. B. **Preparação e Caracterização de mistura de gasolina e álcool etílico hidratado e, propriedades térmicas do resíduo de destilação das misturas para tecnologia flex-fuel.** 2006. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Eng. Química, Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

CATÁLOGO, ABNT. **NBR 7148: 2013: VERSÃO CORRIGIDA** 2014. Disponível em: <www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=315247>. Acesso em: 10 out. 2016.

CATÁLOGO, ABNT. **NORMA TÉCNICA.** Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=297560>>. Acesso em: 12 set. 2016.

CAVALCANTE, R. A. **Caracterização físico-química do etanol hidratado combustível comercializado no município de Mossoró -RN.** 2014. 42 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Petróleo, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas, Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró, 2014.

CERQUEIRA, P. **ANP determina redução no teor de enxofre da gasolina vendida no Brasil:** O teor de enxofre na gasolina vendida no Brasil vai diminuir muito a partir de janeiro. Saiba o que seu carro vai ganhar com a diminuição da substância fedorenta. 2013. Disponível em: <http://estadodeminas.vrum.com.br/app/noticia/noticias/2013/12/19/interna_noticias,48849/anp-determina-reducao-no-teor-de-enxofre-da-gasolina-vendida-no-brasil.shtml>. Acesso em: 24 out. 2016.

DIAS, J. A. et al. **Entendendo a adulteração de combustíveis**. 2007. Disponível em: <http://www.prsp.mpf.gov.br/sala-de-imprensa/adulteracao_combustiveis.pdf>. Acesso em: 27 out. 2016.

DONATO, V. **Logística para a indústria do petróleo, gás e biocombustíveis**. São Paulo: Érica, 2012. 256 p.

EBAH. **Relatório prático: controle da qualidade de combustíveis**. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfMRQAH/relatorio-pratico-controle-qualidade-combustiveis?part=2>>. Acesso em: 12 set. 2016.

EPE- Empresa de Pesquisa Energética. **Demanda de etanol no país crescerá 150% nos próximos dez anos. 2007.** Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 14 out. 2016.

FODOR, G. E.; KOHL, K. B.; MASON, R. L. Analysis of Gasoline by FT-IR Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 68, p.23-30, 1996.

GIBBS, L. M. Automotive fuels: gasoline, **Encyclopedia of Energy, Technology and the Environment**, New York, John Wiley & Sons, 1994.

LEITE. R. C. ; CORTEZ, L. A. B. O Etanol Combustível no Brasil. In: MINISTÉRIO DAS RELAÇÕES EXTERIORES. Biocombustíveis no Brasil: Realidades e perspectivas. Brasília, 2008. Livro em formato eletrônico, disponível em: <http://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/NovaDelhi/pt-br/file/Biocombustiveis_04-etanolcombustivelnobrasil.pdf>. Acessado em: 22/02/2016.

LEGISWEB. **Portaria MAPA nº 75 de 05/03/2015**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281775>>. Acesso em: 27 set. 2016.

LEME, R.M. **Álcool combustível de derivado da cana-de-açúcar e o desenvolvimento sustentável**. 2004. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022004000100007&script=sci_arttext>. Acesso em 27 out. de 2016.

MARJOTTA-MAISTRO, M.C. **Ajuste nos mercados de álcool e gasolina no processo de regulamentação.** 2002. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Bacharel em Ciências Econômicas, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

MENDES, F. E. **Avaliação de Programas de Controle de Poluição Atmosférica por Veículos Leves no Brasil.** Tese de doutorado em Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

MENDES, G. **Deteção de adulteração em gasolina e previsão de parâmetros físico-químicos a partir de curvas de destilação associadas a ferramentas quimiométricas.** 2012. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MESQUITA, D.L. **O processo de construção da tecnologia flex-fuel no Brasil: uma análise sob a ótica da "Plataforma de negócio" (Business Platform).** 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Administração, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

MOTA, C.J.A. **Química e Tecnologia para o desenvolvimento, aplicações e necessidades da Petrobras a produção de Gasolina.** Química Nova, 18(2). 2002-2009,1995.

NUNES, C; MALDONADO, R. R. **Avaliação da qualidade da gasolina comercializada em postos de combustíveis da região Mogi Guaçu. Foco,** São Paulo, p.71-82, 01 out. 2012.

OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. G. S; ARAUJO, M. C. U.; KORN, M. **Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. Fuel,** v. 83 p. 917-923, 2004

PETROBRAS. **Composição da gasolina básica.** Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQ4MgQ_2CbEdFAGTlInk!/?PC_7_9O1ONKG10GSIC025HDDRAB10F4000000_WC M_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/produtos/automotivos/gasolina/composicao+da+gasolina>. Acesso em: 04 out. 2016.

PUC-RIO. **Anexo I:** os processos de refinação do petróleo. Disponível em: <www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11898/11898_11.PDF>. Acesso em: 05 out. 2016.

RAJAN, S. ; SANIEE, F. F. Water-ethanol-gasoline blends as spark ignition engine fuels. **Fuel**, v. 62, p. 117-121, 1983.

SCHUETZLE, D. W. O.; SIEGL, T. E.; DEARTH, E. W.; KAISER, E. W.; GORSE, R.; KREUCHER, W.; KULIK, E. The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions: a review of current studies and future research needs. **Environmental Health Perspectives Supplements**, v.102, p. 3-12, 1994.

SIQUEIRA, D. A.; SIQUEIRA, A. A. **Estudo da avaliação da tecnologia *Flex-Fuel***. ABCM. Nova Friburgo. 2004.

SOUZA, V. G. O. **Análise Físico-Química de Gasolina Tipo C da Cidade de Mossoró-RN**. TCC, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2016.

SOUZA JÚNIOR, J. B. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível/ANP: Contribuição para um Desenvolvimento Sustentável e Regulação da Qualidade dos Combustíveis no Rio Grande do Norte**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, Universidade Potiguar – UnP, Natal, 2013.

SZKLO, A. S; ULLER, V. C; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do Refino do Petróleo: Tecnologia e Economia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 328 p.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análises dos parâmetros físico-químicos**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

UOL; Escola, Brasil. **Química: gasolina**. Disponível em: <brasilecola.uol.com.br/química/gasolina.htm>. Acesso em: 28 set. 2016.