

DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ETANOL NA PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO EM GASOLINAS AUTOMOTIVAS

Renato Cataluña* e Rosângela Silva

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500,91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 17/1/05; aceito em 16/9/05; publicado na web em 14/3/06

DEVELOPMENT OF A DEVICE TO VALUATE THE EFFECT OF ETHANOL ON THE VAPOR PRESSURE AND VAPORIZATION ENTHALPY OF FUEL GASOLINES. The quality of the gasoline utilized for fueling internal combustion engines with spark ignition is directly affected by the gasoline's properties. Thus, the fuel's properties must be in perfect equilibrium to allow the engine to perform optimally, not only insofar as fuel consumption is concerned, but also in order to reduce the emission of pollutants. Vapor pressure and vaporization enthalpy are important properties of a gasoline determining the fuel's behavior under different operating conditions in internal combustion engines. The study reported here involved the development of a device to determine the vapor pressure and the vaporization enthalpy of formulations containing volumes of 5, 15 and 25% of ethanol in four base gasolines (G1, G2, G3 and G4). The chemical composition of these gasolines was determined using a gas chromatographer equipped with a flame ionization detector (FID).

Keywords: gasoline; vapor pressure; vaporization enthalpy.

INTRODUÇÃO

A qualidade da gasolina utilizada para abastecimento dos motores de combustão interna é diretamente influenciada pela composição da mesma, a qual vai afetar as demais propriedades, como volatilidade, número de octanos, densidade, conteúdo de enxofre, teor de goma e corrosividade. Desta forma, a gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos de qualidade, visando garantir que o produto apresente condições de satisfazer as exigências dos motores e permitir que a emissão de compostos contaminantes seja mantida em níveis adequados, como manda a legislação¹⁻⁶.

A pressão de vapor e a entalpia de vaporização são importantes propriedades físicas da qualidade das gasolinas e fornecem indicações do comportamento do combustível sob diferentes condições de operação, em motores com ignição por centelha. Combustíveis com elevada pressão de vapor apresentarão altas taxas de emissões de compostos voláteis. Entretanto, existe um mínimo necessário para partida a baixas temperaturas. Combustíveis com baixas pressões de vapor e elevadas entalpias de vaporização apresentam dificuldade para vaporização completa no coletor de admissão, dificultando o processo de combustão e diminuindo o rendimento do motor. Quanto maior a entalpia de vaporização menor será a temperatura resultante no coletor de admissão, aumentando o rendimento volumétrico do êmbolo. Atualmente existe uma forte tendência na redução dos parâmetros da volatilidade, entre estes a pressão de vapor na gasolina. Isto porque combustíveis com altas pressões de vapor favorecem as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por automóveis com motores por combustão interna⁷⁻¹⁹. O comportamento do veículo com relação à volatilidade das gasolinas em baixas temperaturas pode causar vaporização incompleta do combustível e um descontrole na relação ar/combustível. Progressos consideráveis têm ocorrido nesta área, como a substituição do carburador pelo sistema de injeção multiponto². Os

parâmetros de volatilidade, que têm efeito na performance em baixa temperatura, têm sido determinados testando-se veículos em altas rotações. As altas temperaturas, os fenômenos mais comuns que afetam os sistemas de combustíveis em veículos são, principalmente vapor "lock" e percolação. Vapor "lock" é a ocorrência de uma bolsa de combustível vaporizado entre o tanque de combustível e o carburador ou sistema de injeção. Percolação é o resultado de uma vaporização descontrolada de combustível, que pode acontecer quando o veículo pára, depois de um longo período operando a altas temperaturas.

Existem três métodos principais padronizados para determinação de pressão de vapor: Método Reid²⁰, Método Grabner²¹ e razão líquido-vapor, o qual é mais utilizado na Europa, mas também é popular no Japão e nos Estados Unidos da América². No entanto, muitos autores têm utilizado métodos numéricos e experimentais para prever a pressão de vapor de hidrocarbonetos²². Nos EUA, Barker²³ desenvolveu o índice de dirigibilidade determinado a partir dos pontos T10, T50 e T90% evaporados obtidos da curva de destilação. Um trabalho na França²⁴ indicou que a melhor correlação global com a dirigibilidade foi através da expressão contendo duas variáveis, pressão de vapor Reid e percentual de evaporados a 100 °C. Estes estudos têm confirmado que a performance satisfatória do veículo depende de uma volatilidade mínima do combustível. A volatilidade está diretamente relacionada com pressão de vapor e entalpia de vaporização. A entalpia de vaporização é definida como a diferença entre a entalpia da fase vapor e a entalpia da fase líquida, à mesma pressão e temperatura. É uma das propriedades termodinâmicas mais importantes para muitos componentes com múltiplos estágios de vapor em equilíbrio²⁵. A regulamentação da qualidade da gasolina não contempla um intervalo específico para a entalpia de vaporização, entretanto para o projeto adequado de motores a ciclo Otto é necessário estabelecer um intervalo no valor da entalpia de vaporização para determinar a temperatura resultante no coletor de admissão. A entalpia de vaporização tem uma forte influência na potência do motor, pois quanto maior seu valor, maior será a quantidade de calor retirado do coletor de admissão e, com isso,

*e-mail: rcv@ufrgs.br

menor a temperatura da mistura admitida. Esta diminuição da temperatura na câmara de combustão aumenta a densidade da mistura ar/combustível e com isto, a massa de combustível a ser oxidada é maior, favorecendo o aumento da potência do motor. De modo geral, a pressão de vapor de um líquido volátil é a pressão exercida pelos vapores do mesmo em espaço confinado. Em outras palavras, é a força por unidade de área exercida sobre a superfície do líquido. Para hidrocarbonetos puros, a pressão de vapor depende da temperatura e da entalpia de vaporização. Para as gasolinas, que são misturas de hidrocarbonetos, depende das concentrações relativas e das interações dos constituintes das misturas.

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

Existem muitos equipamentos disponíveis comercialmente para determinação da pressão de vapor em misturas complexas, porém como a regulamentação da qualidade da gasolina não contempla um intervalo para a entalpia de vaporização, não existe no mercado nenhum equipamento comercial para obtenção deste parâmetro. Diante da importância da pressão de vapor e entalpia de vaporização como requisitos para o bom desempenho dos motores a ciclo Otto, este trabalho descreve a construção de um equipamento para determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização e avalia o efeito do etanol na formulação de gasolinas em diferentes proporções volumétricas. Adicionalmente, foram realizados testes utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama para determinação da composição das gasolinas objetivando obter maiores informações a respeito das mesmas, possibilitando a avaliação dos resultados das propriedades de entalpia de vaporização e pressão de vapor em função das composições.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os reagentes utilizados nas formulações das gasolinas, padrões empregados na determinação da composição química por cromatografia e pressão de vapor das misturas foram os seguintes: Etanol – 99,2% molar; Nuclear, Isooctano – 99,0% molar; Nuclear, Gasolina Base (G1) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobrás S.A., Gasolina Base (G2) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobrás S.A., Gasolina Base (G3) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobrás S.A., Gasolina Base (G4) – Fração de hidrocarbonetos –Petrobrás S.A. Foram preparadas formulações com 5, 15 e 25% em volume de etanol anidro.

Composição química

Para estudo da composição química das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 juntamente com suas formulações empregando-se etanol

foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (DIC), sistema de aquisição de dados, sistema automático de introdução da amostra e coluna capilar de sílica fundida de 100 m (0,25 mm de diâmetro interno) com fase estacionária de metilsilicone com espessura do filme de 0,5 µm da Supelco. Como gás carreador utilizou-se hélio 99,99% de pureza, gás combustível hidrogênio 99,9% de pureza e ar sintético grau analítico como oxidante. O sistema injetor permitiu a introdução da amostra no modo “split” (divisor de amostra). As condições de operação do cromatógrafo a gás estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama para análise de hidrocarbonetos

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

Equipamento para avaliação da pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas

Para avaliar a entalpia de vaporização e medir a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido em função da temperatura das gasolinas foi desenvolvido um equipamento que permite a introdução da amostra líquida no sistema sob vácuo, minimizando a introdução de gases inertes. O sistema é constituído de duas câmaras de aço inox, uma para líquido, com capacidade de 20 mL (6,37 cm de altura e 1,00 cm de d.i.) e outra para vapor, com capacidade de 55 mL (9,92 cm de altura e 2,41 cm de d.i.), conectadas através de uma válvula de três vias. Na parte superior da câmara de vapor encontra-se uma válvula conectada ao sistema de vácuo. Com a câmara de vapor sob vácuo e a câmara de líquido alinhada para o meio ambiente é possível a introdução de líquido no sistema através da válvula de três vias, minimizando a introdução de gases inertes. A válvula de três vias permite interligar as duas câmaras, vapor e líquido, e alinhar a câmara de líquido para o ambiente, para que esta seja completamente preenchida. O conjunto completo, constituído das duas câmaras de vapor e líquido, sensores de temperatura e sensor de pressão, foi montado no interior de um banho termostatizado com controle eletrônico de temperatura da Novus N1100 com precisão de ± 1 °C. A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático do protótipo. A medida de temperatura do líquido e vapor em equilíbrio é efetuada através de dois termopares do tipo K, cujo erro é cerca de 0,2% de fundo de escala e sua faixa de trabalho é de -10 a 150 °C, um para a fase líquida e outro para a fase vapor. A medida da pressão no interior da câmara de vapor é

feita utilizando-se um sensor de pressão diferencial do tipo membrana entre o ambiente e o sistema (Huba Control) apresentando uma pressão dinâmica de 1 bar s⁻¹, situado na parte superior da câmara de vapor. Os sinais de temperatura e pressão são digitalizados através de um sistema de aquisição de dados "FieldChart Novus".

A calibração do sensor de pressão, no intervalo de 0,2 a 101 kPa, é realizada utilizando-se uma coluna de mercúrio. Os sensores de temperatura são calibrados, entre 30 e 90 °C, com um banho termostático utilizando termômetro de bulbo de mercúrio calibrado.

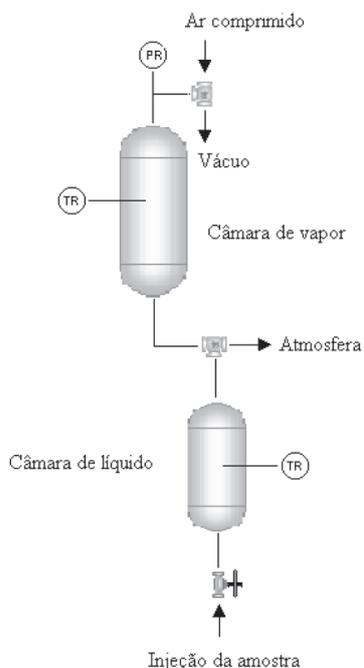


Figura 1. Esquematização do protótipo para determinação de pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 aditivadas com 5, 15 e 25% em volume de etanol. PR - sensor de pressão e TR - sensor de temperatura

Antes da introdução da amostra, o sistema é purgado com ar comprimido e colocado sob vácuo até sua estabilização. Após estabilização, com a válvula de três vias, que interliga as duas câmaras, alinhada para o meio externo a amostra previamente ambientada na temperatura de 0 °C, é introduzida na câmara de líquido. A introdução do líquido é efetuada com auxílio de uma seringa de vidro através da válvula situada na parte inferior da câmara de líquido, até que esta esteja completamente preenchida. No passo seguinte as duas câmaras são interligadas e colocadas em um banho com água, onde o aquecimento é iniciado com uma taxa de 2 °C min⁻¹, de modo a garantir que a diferença de temperatura entre

a fase líquida e vapor não seja superior a 1 °C. Simultaneamente com o início do aquecimento procede-se à aquisição de dados das temperaturas e pressão via computador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição das gasolinas base G1, G2, G3 e G4

Nas Tabelas 2 a 5 estão apresentados os resultados da análise cromatográfica gasosa relativos a G1, G2, G3 e G4, respectivamente, para as frações de hidrocarbonetos em função do número de carbonos e dos grupos das n-parafinas (normal parafinas), isoparafinas, naftênicos, olefínicos e aromáticos em função do percentual molar.

A gasolina base G1 caracteriza-se por ser praticamente isenta de olefinas e possuir um alto percentual de tolueno, aproximadamente 51% molar de tolueno. As isoparafinas representam 35% com cerca de 23% molar do 2,2,4 trimetilpentano (isooctano). Tanto o tolueno como o isooctano conferem à gasolina alto poder antidetonante. O tolueno apresenta os valores de 120,0 para RON ("Research Octane Number") e 103,5 para MON ("Motor Octane Number"), enquanto o isooctano apresenta para RON e MON o valor de 100,0⁴. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina base G1 encontram-se basicamente na faixa de sete e oito carbonos, representando 89% molar.

De maneira geral, conforme Tabela 3, a gasolina base G2 apresenta 21% molar de olefinas, 17% molar de tolueno, 13% molar de isooctano, 12% molar de naftênicos e 17% molar de n-parafinas. Apresenta um perfil mais homogeneamente distribuído entre os grupos de hidrocarbonetos. O composto 1-hexeno é o principal constituinte do grupo das olefinas com cerca de 20% molar. Comparando-se com a gasolina base G1, a gasolina base G2 possui um maior percentual molar em n-parafinas. O grupo dos naftênicos está representado com aproximadamente 12% molar. A gasolina G2 caracteriza-se também por apresentar 43% molar de hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos, o que lhe confere maior fração de hidrocarbonetos com maior volatilidade que G1. A gasolina base G2 é constituída por aproximadamente 29% molar de compostos com sete carbonos, 26% molar com oito carbonos e 1% molar com nove carbonos.

De acordo com a Tabela 4, a gasolina base G3 apresenta 21% molar em n-parafinas, 34% em isoparafinas sendo 10% molar em isooctano, 15% molar em naftênicos, 11% molar em olefínicos e 17% molar em tolueno. É constituída por aproximadamente 39% molar em compostos que possuem entre quatro e seis carbonos e 58% molar são constituídos por compostos com sete e oito carbonos.

A gasolina base G4, como se observa na Tabela 5, apresenta cerca de 22% molar em n-parafinas, 37% molar em isoparafinas sendo 12% molar em isooctano, 37% molar em naftênicos, 3% molar de aromáticos e é praticamente isenta de olefinas. Caracteri-

Tabela 2. Composição da gasolina base G1 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar)

| G1 | n-Parafinas | Isoparafinas | Naftênicos | Olefínicos | Aromáticos | Total p/igual n° Carbono |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|------------|--------------------------|
| C4 | 1,94 | - | - | - | - | 1,94 |
| C5 | 1,61 | 3,60 | 0,29 | 0,05 | - | 5,55 |
| C6 | 0,27 | 2,00 | 0,21 | 0,04 | 0,04 | 2,56 |
| C7 | 0,05 | 1,74 | 0,14 | - | 50,9 | 52,8 |
| C8 | 6,41 | 27,6 | 2,29 | - | 0,08 | 36,4 |
| C9 | - | 0,4 | - | - | - | 0,4 |
| C10 | - | 0,01 | 0,02 | - | 0,02 | 0,052 |
| C11 | - | 0,01 | - | - | - | 0,01 |
| Total Grupo | 10,28 | 35,4 | 2,95 | 0,09 | 51,04 | - |

Tabela 3. Composição da gasolina base G2 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar)

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

Tabela 4. Composição gasolina base G3 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar)

| G3 | n-Parafinas | Isoparafinas | Naftênicos | Olefínicos | Aromáticos | Total p/igual nº Carbono |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|------------|--------------------------|
| C4 | 1,07 | - | - | 0,04 | - | 1,11 |
| C5 | 5,07 | 5,1 | 0,65 | 0,06 | - | 11,0 |
| C6 | 5,10 | 6,5 | 4,3 | 10,5 | 0,51 | 27,1 |
| C7 | 4,4 | 5,2 | 7,2 | - | 16,6 | 33,4 |
| C8 | 5,2 | 16,65 | 3,15 | 0,01 | 0,41 | 25,4 |
| C9 | 0,12 | 0,6 | 0,3 | 0,07 | - | 1,0 |
| C10 | - | - | - | - | - | - |
| C11 | - | - | - | - | - | - |
| Total Grupo | 21,0 | 34,2 | 14,6 | 10,7 | 17,5 | - |

Tabela 5. Composição da gasolina base G4 por tipo de grupo e número de carbonos (em percentual molar)

| G4 | n-Parafinas | Isoparafinas | Naftênicos | Olefínicos | Aromáticos | Total p/igual nº Carbono |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|------------|--------------------------|
| C4 | 1,31 | - | - | - | - | 1,36 |
| C5 | 5,3 | 5,7 | 0,82 | 0,1 | - | 11,9 |
| C6 | 7,84 | 11,70 | 27,74 | 0,23 | 0,42 | 47,94 |
| C7 | 3,2 | 4,22 | 5,30 | 0,01 | 2,57 | 15,3 |
| C8 | 4,4 | 14,7 | 2,52 | 0,02 | 0,21 | 21,8 |
| C9 | 0,07 | 0,59 | 0,264 | 0,14 | - | 1,12 |
| C10 | - | - | 0,01 | - | - | 0,01 |
| C11 | - | - | - | - | - | - |
| Total Grupo | 22,1 | 36,9 | 36,65 | 0,50 | 3,20 | - |

za-se por apresentar o maior percentual molar, em torno de 62%, de hidrocarbonetos compreendidos entre quatro e seis carbonos, o que vai se refletir em suas características de volatilidade. G4 diferencia-se também por apresentar em torno de 37% molar em naftênicos distribuídos entre hidrocarbonetos com seis, sete e oito carbonos, dos quais o que se apresenta em maior proporção molar é o cicloexano, com aproximadamente 26%. Os hidrocarbonetos naftênicos caracterizam-se por terem número de octanas mais alto, ambos RON e MON, que os hidrocarbonetos com igual número de carbonos de cadeia aberta. Assim, conforme Guibet⁴, o RON do n-hexano é 24,8 comparado com 83 para o cicloexano. G4 é praticamente isenta de olefinas e possui, para o grupo dos aromáticos, aproximadamente 2,5% molar em tolueno.

Medidas de pressão de vapor e entalpia de vaporização utilizando o protótipo desenvolvido

Os resultados das pressões de vapor e entalpia de vaporização, utilizando o protótipo desenvolvido, foram obtidos através da Equação de Clausius/Clapeyron integrada:

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

A representação do $\ln(p)x1/T$ fornece uma reta com coeficiente angular $-\Delta H_{\text{vap}} R^{-1}$ e coeficiente linear $\ln(p^{\circ}) + \Delta H_{\text{vap}}/(R T^{\circ})^{28-29}$.

Para efeito de avaliação da propriedade de pressão de vapor das gasolinas automotivas, neste trabalho é utilizada a equação da curva obtida através dos dados do inverso da temperatura absoluta em função da pressão. De posse deste dado, calculou-se a pressão de vapor à temperatura de 37,8 °C, que é a temperatura utilizada pelo método padrão Pressão de Vapor Reid (PVR) da ASTM, ("American Society for Testing and Materials").

Os resultados da pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, juntamente com as médias e o desvio padrão (s) para análises em triplicata estão apresentados na Tabela 6.

A gasolina base G1 apresenta a menor pressão de vapor já que sua composição apresenta, conforme Tabela 2, aproximadamente 51% molar em aromáticos, sendo que somente cerca de 10% de hidrocarbonetos possuem de quatro a seis carbonos, faixa na qual se situam os hidrocarbonetos mais voláteis da gasolina. A gasolina base G2 apresenta a maior pressão de vapor, visto que em sua composição existe cerca de 43% molar em hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos.

As gasolinas bases G2 e G4 apresentam pressões de vapor altas

Tabela 6. Resultados obtidos da pressão de vapor e entalpia de vaporização das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, usadas nas formulações deste estudo

| Características | G1 | | G2 | | G3 | | G4 | |
|--|-------|------|-------|-----|-------|-----|-------|------|
| | Média | s* | Média | s* | Média | s* | Média | s* |
| Pressão vapor 37,8 °C (kPa) | 21,85 | 0,06 | 31,7 | 0,3 | 26,2 | 0,3 | 30,47 | 0,06 |
| Entalpia vaporização (kJ mol ⁻¹) | 31,5 | 0,1 | 29,6 | 0,1 | 29,7 | 0,2 | 29,8 | 0,1 |

* s = estimativa do desvio padrão

devido a possuírem em sua composição, conforme Tabelas 3 e 5, cerca de 43 e 62% molar em hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos, respectivamente.

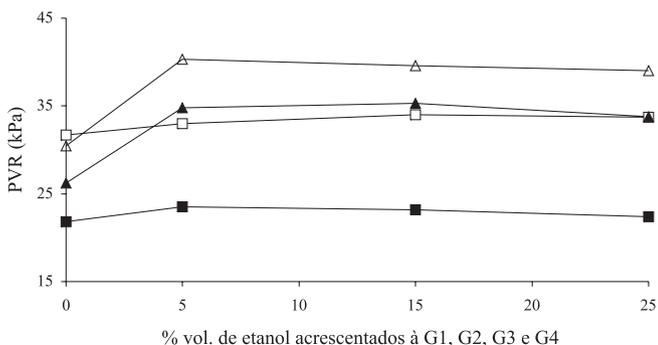
A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 constata-se que a entalpia de vaporização para o intervalo de temperatura analisado é muito similar para todas as gasolinas. A gasolina base G1 apresenta valor ligeiramente superior às demais, devido à maior concentração de aromáticos.

Efeito do etanol nas medidas de pressão de vapor e entalpia de vaporização da gasolina utilizando-se o equipamento desenvolvido

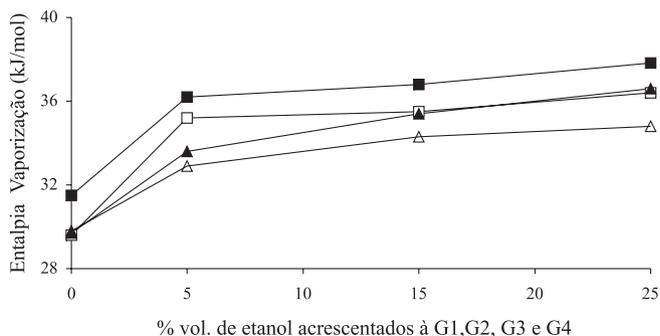
Nas Figuras 2 e 3, observa-se o efeito do aditivo oxigenado (etanol) sobre pressão de vapor e entalpia de vaporização sobre as gasolinas bases G1, G2, G3 e G4, respectivamente, com a utilização do equipamento desenvolvido.

De acordo com a Figura 2, observa-se que a adição de etanol causa um aumento na pressão de vapor das gasolinas bases G1, G2, G3 e G4. O etanol possui pressão de vapor em torno de 19,6 kPa²⁹; no entanto, quando misturado a esta, forma azeótropos de mínima com os hidrocarbonetos, os quais possuem temperatura de ebulição menor que a dos dois componentes isoladamente. Esse efeito tem como consequência o aumento da pressão de vapor da mistura. Isto é perfeitamente observado na Figura 2, onde G1, G2, G3 e G4 apresentam a maior influência nas misturas com teores de etanol a 5% em volume, enquanto que para teores 15 e 25% em volume o aumento da pressão tende a se estabilizar.

A gasolina base G1 apresenta um aumento na pressão de vapor em torno de 6% na pressão de vapor na mistura com 5% em volume de etanol, devido à formação de azeótropos/ hidrocarbonetos. G2 apresenta um aumento de 4% na pressão de vapor para a mistura com 5% volume de etanol. Esta gasolina apresenta a maior pressão de vapor, por apresentar 43% molar de hidrocarbonetos entre 4 e 6 átomos de carbonos. G3 apresenta em sua composição 39% molar em hidrocarbonetos entre quatro e seis carbonos contra 51% molar para G4; contudo, ambas apresentaram um aumento na pressão de vapor em torno de 30% na mistura com 5% em volume de etanol.

**Figura 2.** Efeito do aumento do teor de etanol causado nas gasolinas bases G1(■), G2(□), G3(▲) e G4(△) na pressão de vapor

A Figura 3 apresenta o efeito da aditivização com etanol nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 nos ensaios de entalpia de vaporização. A adição de etanol nos percentuais 5, 15 e 25% nas gasolinas bases G1, G2, G3 e G4 apresenta efeito semelhante aos da pressão de vapor nas curvas de entalpia de vaporização das misturas, devido à formação de azeótropos com o etanol. Observa-se que para a gasolina base G1 existe um aumento de aproximadamente 15% na entalpia de vaporização quando se adiciona etanol em percentual volumétrico igual a 5%. G2 apresenta um aumento de 18% na entalpia de vaporização nas misturas com etanol. G3 e G4 apresentam um aumento em torno de 10% na entalpia de vaporização das misturas.

**Figura 3.** Efeito do aumento do teor de etanol causado nas gasolinas bases G1(■), G2(□), G3(▲) e G4(△) na entalpia de vaporização

CONCLUSÕES

O equipamento proposto para determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização apresenta tendências esperadas para os resultados com relação aos ensaios com gasolinas formuladas com etanol, tornando-se uma ferramenta útil para avaliação destas propriedades nas gasolinas e suas formulações com etanol.

Através dos ensaios de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, constata-se que as gasolinas com maior pressão de vapor são as que apresentam maiores concentrações de hidrocarbonetos constituídos de quatro a seis átomos de carbono.

O maior aumento observado na entalpia de vaporização das formulações com etanol é para a gasolina com maior teor de aromáticos. À medida que a concentração de aromáticos diminui, o efeito no aumento da entalpia de vaporização, devido à introdução de etanol, diminui. Após os 5% em volume de etanol a entalpia de vaporização tende a se estabilizar em um valor fixo de forma similar à pressão de vapor.

AGRADECIMENTOS

À Refinaria Alberto Pasqualini S.A. pela doação das quatro gasolinas bases, à CAPES e ao CNPq pelos auxílios financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS

1. Heywood, J. B.; *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill: New York, 1988.
2. Guibet, J.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*, Ed. Technip: Paris, 1999.
3. Giacosa, D.; *Motores Endotérmicos*, 3ª ed., Ed. Científico-Médico: Barcelona, 1986.
4. Campos, A. C.; Leontsiinis, E.; *Petróleo & Derivados-Obtenção-Especificações-Requisitos de Desempenho*, Ed. Técnica Ltda: Rio de Janeiro, 1990.
5. Neecomb, T. P.; Spurr, R. T.; *A technical history of the motor car*, Ed. Adam Hilger: Bristol and New York, 1988.
6. Newhall, H. K.; Ibrahim, A. E.; *A combustion chamber concept for control of engine exhaust air pollutant emissions, combustion and flame*, 1970.
7. Reuter, R. M.; Benson, J. D.; Burns, V. R.; Gorse, R. A.; Hochhheuser, A. M.; Koehl, W. J.; Painter, L. J.; Rippon, B. H.; Rutherford, J. A.; *SAE Technical Paper* 920326, **1992**, 391.
8. Lappas, A. A.; Iatridis, D. K.; Vasalos, I. A.; *Catal. Today* **1999**, 50, 73.
9. Jüttner, F.; Backhaus, D.; Matthias, U.; Essers, U.; Greiner, R.; Mahr, B.; *Water Res.* **1995**, 29, 1976.
10. Leong, S. T.; Muttamara, S.; Laortanakul, P.; *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 3495.
11. Watson, J. G.; Chow, J. C.; Fujita, E. M.; *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 1567.
12. Perry, R.; Gee, I. L.; *Sci. Total Environ.* **1995**, 169, 149.
13. Bravo, H.; Sosa, R.; Sanchez, P.; *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 3843.
14. Kirshstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, R. A.; Kendal, G. R.; Hesson, J. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 329.
15. Wang, X.; Sheng, G.; Fu, J.; Chan, C.; Lee, S.; Chan, I. Y.; Wang, Z.; *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 5141.
16. Chao, H.; Lin, T.; Wu, T.; *J. Aerosol Sci.* **1997**, 28, 853.
17. Colón, M.; Pleil, J. D.; Hartlage, T. A.; Guardani, M. L.; Martins, M. H.; *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 4017.
18. Na, K.; Kim, Y.; Moon, I.; Moon, K.; *Chemosphere.* **2004**, 55, 585.
19. Rangel, M. C.; Carvalho, M. F. A.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 265.
20. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken; *Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxigenate Blends - Dry Method*; ASTM D 4953, 1993.
21. ASTM, American Society for Testing and Material, ASTM Committee of Standards, West Conshohocken; *Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products - Automatic Method*; ASTM-D 5190, 1996.
22. Pumphrey, J. A.; Brand, J. I.; Scheller, W. A.; *Fuel* **2000**, 79, 1405.
23. Barker, D. A.; Gibbs, L. M.; Steinke, E. D.; *The development and proposed implementation of the ASTM Driveability Index for motor gasoline*, 1988, SAE 881668.
24. Le Breton, M. D.; *Hot and cold fuel volatility indexes of french cars. A study by the GFC volatility group*, 1984, SAE 952393.
25. Fang, W.; Lei, Q.; Lin, R.; *Fluid Phase Equilib.* **2002**, 5131, 1.
26. Diogo, H. P.; Santos, R. C.; Nunes, P. M.; Piedade, M. E. M.; *Thermochim. Acta* **1995**, 249, 113.
27. Piacente, V.; Scardala, P.; *Thermochim. Acta* **1990**, 159, 193.
28. Pilla, L. J.; *Físico-Química*, Rio de Janeiro, 1979, vol. 2.
29. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 6ª ed., Oxford University Press, 1998.