

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
BRUNA COSTA ALMEIDA

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE SISTEMAS
BINÁRIOS CONTENDO GASOLINA E ÁLCOOIS**

São Bernardo do Campo

2023

BRUNA COSTA ALMEIDA

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE SISTEMAS
BINÁRIOS CONTENDO GASOLINA E ÁLCOOIS**

Dissertação apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.
Dr. Ricardo Belchior Torres.

São Bernardo do Campo

2023

Costa Almeida, Bruna.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE
SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO GASOLINA E ÁLCOOIS / Bruna
Costa Almeida. São Bernardo do Campo, 2023.

134 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

1. gasolina. 2. etanol. 3. butanol. 4. álcoois. 5. misturas combustíveis.
I. Belchior Torres, Ricardo, orient. II. Título.

Aluno(a): Bruna Costa Almeida

Matrícula: 420308-9

Título do Trabalho: Propriedades físico-químicas e espectroscópicas de sistemas binários contendo gasolina e álcoois

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador(a): Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Data da realização da defesa: 15/02/2023

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

--

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Prof. Dr. Rodrigo Cella

Prof. Dr. Luís Renato Bastos Lia

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos meus pais e amigos que me incentivaram e me deram o apoio necessário para concluí-lo.

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa sou grata aos meus pais que sempre me apoiaram profissionalmente e sempre estiveram dispostos a me ajudar com tudo que fosse necessário.

Aos meus amigos, que me incentivaram e me confortaram durante o ano que passei longe devido ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres, pelo apoio e paciência, assim como por todo conhecimento compartilhado necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Prof. Dra. Andreia de Araújo Morandim Giannetti, por todo conhecimento compartilhado necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Nivaldo Boralle, do Instituto de Química da UNESP, pela realização dos testes de espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Ao Centro Universitário FEI, por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

E por fim, à Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa (FUNDEP), pela concessão da bolsa de estudo.

“E ho’ohuli ka lima i lalo” – Este provérbio invoca a imagem de mãos plantadas no solo para representar a ação e a vontade de fazer acontecer. Essas, não estão apenas viradas para cima esperando que algo aconteça ou que outros intervenham. Elas tomam iniciativa e administram bem a responsabilidade e o privilégio que lhes foram dados.

Provérbio Havaiano

RESUMO

No Brasil, a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) estabelece regras por meio de portarias, instruções normativas e resoluções para garantir a qualidade de combustíveis e biocombustíveis e suas misturas. A Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020, realiza o controle de qualidade da gasolina de uso automotivo determinando especificações que devem ser atendidas pelos agentes econômicos que comercializarem o produto em todo o território nacional. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo obter dados experimentais de densidade, velocidade do som, viscosidade, MON, RON, curvas de destilação, pressão de vapor e calor de combustão de misturas binárias contendo gasolina-etanol e gasolina-butanol, em toda faixa de composição, à diferentes temperaturas. As temperaturas estudadas para obter valores das propriedades físicas das misturas variaram entre 20 e 35°C, em intervalos de 5°C, e os valores de pressão de vapor foram obtidos a uma temperatura fixa de 37,8°C. Buscando uma explicação molecular para tentar elucidar os principais fenômenos físicos e químicos que ocorrem nas misturas estudadas, foram realizadas também medidas de propriedades espectroscópicas por meio da obtenção de espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H -RMN) e de carbono (^{13}C -RMN). A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que o aumento da concentração dos álcoois nas misturas leva a valores das propriedades físicas e de vaporização menos satisfatórios no que diz respeito à legislação; com o etanol apresentando melhores características físicas e de detonação, e o butanol apresentando um melhor calor de combustão.

Palavras-chave: gasolina; álcoois; etanol; butanol; misturas combustíveis; propriedades físico-químicas; vaporização; espectroscopia.

ABSTRACT

In Brazil, the ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) establishes rules through ordinances, normative instructions and resolutions to guarantee the quality of fuels and biofuels and their mixtures. Resolution No. 807, of January 23, 2020, oversees the quality control of gasoline for automotive use, determining specifications that must be met by economic agents that market the product throughout national territory. In this context, the present study aimed to obtain experimental data on density, speed of sound, viscosity, MON, RON, distillation curves, vapor pressure and heat of combustion of binary mixtures containing gasoline-ethanol and gasoline-butanol at different temperatures and through the entire composition range. The temperatures studied to obtain the values of physical properties of the mixtures varied between 20 and 35°C in intervals of 5°C, and the values of vapor pressure were obtained at a fixed temperature of 37.8°C. Seeking a molecular structural explanation to elucidate the understanding of the main physical and chemical phenomena that occur in these mixtures, measurements of spectroscopic properties were also performed by obtaining their ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra. From the results obtained, it was possible to conclude that mixtures containing higher concentrations of alcohol present less satisfactory physical and vaporization characteristics; with ethanol presenting better physical and detonation characteristics, and butanol presenting a better heat of combustion.

Keywords: gasoline; alcohols; ethanol; butanol; fuel blends; physicochemical properties; vaporization; spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do processo de refino do petróleo em gasolina.....	12
Figura 2 – Estratégia para redução do estresse por uso intenso de combustíveis convencionais.....	17
Figura 3 – Representação de uma molécula de etanol.....	20
Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de produção do bioetanol.....	21
Figura 5 – Consumo mundial de etanol em 2020 por região.....	23
Figura 6 – Representação das moléculas dos 4 isômeros de butanol.....	24
Figura 7 – Fluxograma simplificado do processo de produção do biobutanol.....	25
Figura 8 – Desenho em corte de um MCI de ignição por centelha de quatro cilindros.....	28
Figura 9 – Operação do motor de 4 estágios.....	29
Figura 10 – Demonstração de uma curva de destilação para a gasolina e como cada parte da curva pode afetar o funcionamento do motor.....	37
Figura 11 – Os dois estados de <i>spin</i> permitidos para um próton.....	41
Figura 12 – Blindagem diamagnética de um núcleo causada pela circulação de elétrons de valência.....	42
Figura 13 – Direção da varredura da espectroscopia de RMN.....	43
Figura 14 – Deslocamentos químicos característicos para RMN de ¹ H.....	44
Figura 15 – Deslocamentos químicos característicos para RMN de ¹³ C.....	45
Figura 16 – Densímetro Anton Paar DSA 5000 M.....	50
Figura 17 – Viscosímetro rotativo Stabinger automatizado SVM 3000 da Anton Paar.....	51
Figura 18 – Aparelho Herzog HVP 972.....	52
Figura 19 – Destilador automático Herzog HDA 627.....	53
Figura 20 – Calorímetro IKA-C2000.....	54
Figura 21 – Espectrômetro de RMN Avance III 600 HD da Bruker.....	55
Figura 22 – Analisador de gasolina PetroSpec GS-PPA-I, modelo GS1000 plus VOC.....	56
Figura 23 – Valores de densidade (g·cm ⁻³) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes lineares.....	58
Figura 24 – Valores de densidade (g·cm ⁻³) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes lineares.....	59

Figura 25 – Valores de velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.....	61
Figura 26 – Valores de velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.....	61
Figura 27 – Valores de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.....	66
Figura 28 – Valores de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.....	66
Figura 29 – Valores de viscosidade dinâmica (mPa.s) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.....	67
Figura 30 – Valores de viscosidade dinâmica (mPa.s) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.....	67
Figura 31 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol em toda faixa de composição à temperatura de 37,8°C: ◆, Experimental; Linha sólida representa ajuste polinomial.....	69
Figura 32 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol em toda faixa de composição à temperatura de 37,8°C: ◆, Experimental; Linha sólida representa ajuste polinomial.....	70
Figura 33 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol e gasolina-butanol em todo espectro de composição na temperatura fixa de 37,8°C: ◆, experimental (etanol); ■, experimental (butanol); Linhas sólidas representam ajustes polinomiais.....	70
Figura 34 – Curvas de destilação obtidas para misturas contendo gasolina-etanol.....	73
Figura 35 – Curvas de destilação obtidas para misturas contendo gasolina-butanol.....	74
Figura 36 – Valores de calor de combustão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol em toda faixa de composição: ◆, Experimental; —, Ajuste polinomial.....	78

Figura 37 – Valores de calor de combustão ($J \cdot g^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol em toda faixa de composição: \blacklozenge , Experimental; —, Ajuste polinomial.....	79
Figura 38 – Espectro de 1H -RMN obtido para a gasolina pura.....	80
Figura 39 – Espectro de ^{13}C -RMN obtido para a gasolina pura.....	81
Figura 40 – Espectro de 1H -RMN obtido para o etanol puro.....	83
Figura 41– Espectros de 1H -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e etanol.....	84
Figura 42 – Espectros de 1H -RMN ampliados obtidos para todas as amostras contendo gasolina e etanol.....	84
Figura 43 – Espectro de ^{13}C -RMN obtido para o etanol puro.....	86
Figura 44 – Espectros de ^{13}C -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e etanol.....	87
Figura 45 – Espectro de 1H -RMN obtido para o butanol puro.....	88
Figura 46 – Espectros de 1H -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e butanol.....	89
Figura 47 – Espectros de 1H -RMN ampliados obtidos para todas as amostras contendo gasolina e butanol.....	90
Figura 48 – Espectro de ^{13}C -RMN obtido para o butanol puro.....	91
Figura 49 – Espectros de ^{13}C -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e butanol.....	92
Figura 50 – Valores de RON e MON obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol em todo espectro de composição: \blacklozenge , RON; \blacksquare , MON. Linhas sólidas representam ajustes polinomiais.....	94
Figura 51 – Valores de RON e MON obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes composições: \blacklozenge , RON; \blacksquare , MON. Linhas sólidas representam ajustes polinomiais.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo permitido de etanol na gasolina de motor para diversos países.....	22
Tabela 2 – Amostras preparadas de álcool-gasolina com adição de etanol e butanol.....	49
Tabela 3 – Valores de densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$) obtidos para as amostras analisadas.....	57
Tabela 4 – Valores de velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para as amostras analisadas.....	60
Tabela 5 – Valores do módulo de elasticidade volumétrica (MPa) obtidos para as amostras nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.....	62
Tabela 6 – Valores de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para as amostras a diferentes temperaturas e composições.....	64
Tabela 7 – Valores de viscosidade dinâmica ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) obtidos para as amostras a diferentes temperaturas.....	65
Tabela 8 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para as amostras em todo espectro de composição em uma temperatura fixa de 37,8°C.....	68
Tabela 9 – Valores de temperatura (°C) obtidos para a destilação de uma porcentagem determinada das misturas gasolina-etanol a diferentes composições.....	72
Tabela 10 – Valores de temperatura (°C) obtidos para a destilação de uma porcentagem determinada das misturas gasolina-butanol a diferentes composições.....	73
Tabela 11 – Porcentagem de resíduos em volume contidos nas amostras das misturas álcool-gasolina após destilação.....	77
Tabela 12 – Valores de calor de combustão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) obtidos para as amostras em todo espectro de composição.....	78
Tabela 13 – Valores de RON e MON obtidos para as amostras em todo espectro de composição.....	93
Tabela 14 – Valores de AKI obtidos para as amostras a diferentes composições.....	95

SUMÁRIO

1	MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	5
1.1	OBJETIVO	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	GASOLINA.....	10
2.1.1	Processo de produção	11
<i>2.1.1.1</i>	<i>Destilação</i>	13
<i>2.1.1.2</i>	<i>Craqueamento</i>	13
<i>2.1.1.3</i>	<i>Hidrocraqueamento</i>	13
<i>2.1.1.4</i>	<i>Reforma</i>	14
<i>2.1.1.5</i>	<i>Alquilação</i>	14
<i>2.1.1.6</i>	<i>Polimerização</i>	15
<i>2.1.1.7</i>	<i>Isomerização</i>	15
<i>2.1.1.8</i>	<i>Tratamento</i>	15
2.1.2	Especificação	16
2.2	COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS	16
2.2.1	Etanol	18
2.2.2	Butanol	23
2.3	MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA.....	26
2.3.1	Partes de um MCI de ignição por centelha	27
2.3.2	Funcionamento de um MCI com ciclo de 4 estágios	29
2.3.3	Influência da qualidade do combustível no funcionamento do motor	31
2.4	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	32
2.4.1	Densidade, viscosidade e velocidade do som	33
2.4.2	Pressão de vapor	35
2.4.3	Destilação	36
2.4.4	Calor de combustão	39
2.4.5	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	39

2.4.6	Octanagem	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	AMOSTRAGEM.....	49
3.2	DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM.....	50
3.3	VISCOSIDADE	51
3.4	PRESSÃO DE VAPOR.....	52
3.5	DESTILAÇÃO	53
3.6	CALOR DE COMBUSTÃO	54
3.7	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	55
3.8	OCTANAGEM.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	ASPECTO VISUAL.....	57
4.2	DENSIDADE	57
4.3	VELOCIDADE DO SOM.....	60
4.4	VISCOSIDADE	64
4.5	PRESSÃO DE VAPOR.....	68
4.6	DESTILAÇÃO	72
4.7	CALOR DE COMBUSTÃO	77
4.8	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	80
4.8.1	Etanol	82
4.8.2	Butanol	88
4.9	OCTANAGEM.....	93
5	CONCLUSÃO	98
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – CURVAS INDIVIDUAIS DE DESTILAÇÃO	103
	APÊNDICE B – ESPECTROS INDIVIDUAIS DE RMN E TABELAS DE DESLOCAMENTO QUÍMICO	110

1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

As perspectivas da redução das reservas de petróleo no futuro com consequência da diminuição de abastecimento e volatilidade dos preços, bem como questões ambientais, têm levado a sociedade mundial a desenvolver alternativas para a obtenção de energia e combustíveis renováveis, em substituição àquelas derivadas de origem fóssil. Como consequência, a indústria automobilística tem enfrentado metas desafiadoras para atender à crescente regulamentação de emissões e ainda aumentar sua eficiência térmica (OBERGRUBER et al., 2021).

Embora a eletrificação dos sistemas de propulsão de veículos leves deva aumentar ao longo do tempo, os motores de combustão interna (MCI) continuarão alimentando a maior parte da frota de veículos novos e existentes por anos. Assim, em um esforço contínuo para cumprir os padrões cada vez mais avançados da economia de combustível e emissões de gases poluentes, a indústria automotiva tem buscado melhorar o desempenho dos veículos, projetando, desenvolvendo e avaliando novas tecnologias. Consequentemente, vários avanços na tecnologia de motores passaram a ser implementados para extrair vantagens cada vez maiores dos combustíveis disponíveis no mercado, garantindo ao mesmo tempo desempenho e durabilidade aceitáveis do motor (HIRSHFELD et al., 2021).

No entanto, os benefícios das tecnologias futuras que possibilitam a eficiência são alcançáveis utilizando combustíveis com índices de octanagem mais altos do que os combustíveis presentes no mercado atual. Aumentando o índice de octanagem dos combustíveis do mercado, pode-se ajudar os fabricantes de veículos e fornecedores de combustível a responder à economia de combustível cada vez mais rigorosa. Além de modificações no motor para permitir o uso eficiente dos novos combustíveis, o estudo das propriedades de combustão destes é um importante assunto de investigação para prever qualquer reformulação do combustível que possa ser necessária para cumprir com as regulamentações ambientais atuais e futuras (HIRSHFELD et al., 2021).

Muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de estudar a influência da adição de compostos oxigenados à gasolina. Álcoois têm sido utilizados como combustíveis para motores de combustão interna desde o século passado. Entre os vários álcoois, o etanol, 100% renovável, é o que se encontra em maior aplicação em MCI com ignição por centelha. Entretanto, o butanol se apresenta como uma grande perspectiva futura (ANTON et al., 2015).

O conhecimento de propriedades de combustíveis puros ou misturas combustíveis tais como densidade, viscosidade, velocidade do som, pressão de vapor, curva de destilação, índice

de octanagem, calor de combustão dentre outras, são importantes por influenciarem significativamente no processo de combustão e nas emissões resultantes. Quaisquer alterações nessas propriedades podem afetar negativamente o desempenho do motor e essa tem sido uma das razões pelas quais pesquisadores têm estudado as mudanças nessas propriedades quando álcoois são adicionados à gasolina do tipo A.

Dessa forma, torna-se imprescindível o desenvolvimento de novos combustíveis ou misturas de combustíveis que possam atender às especificações desejadas e o conhecimento das propriedades que influenciam o desempenho do motor e o processo de combustão e emissões dessas misturas. (NETO et al., 2015).

1.1 OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo estudar misturas de gasolina tipo A com dois diferentes álcoois (o etanol e o butanol) visando entender propriedades físicas e químicas e através delas desenvolver e elucidar possíveis vantagens para o uso comercial.

O trabalho foi abordado em três etapas. Na primeira etapa foram obtidos dados experimentais de densidade, velocidade do som, viscosidade, MON, RON, curvas de destilação, pressão de vapor e calor de combustão das misturas binárias a diferentes temperaturas e em toda faixa de composição. Na segunda, verificou-se a possibilidade da utilização comercial das misturas estudadas levando em consideração a legislação vigente, isto é, a Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020. E por fim, a terceira etapa teve com objetivo relacionar as propriedades analisadas e seus efeitos nas misturas com a presença de grupos funcionais e de arranjos específicos de ligações identificados utilizando medidas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os combustíveis fósseis são utilizados para gerar a maior parte da energia utilizada no mundo. Hoje, aproximadamente 85% da demanda de energia primária do mundo é fornecida pela sua queima e sua taxa de consumo segue aumentando diariamente devido ao crescimento da população mundial e, conseqüentemente, do setor industrial. Esse consumo dominante acaba por perturbar o equilíbrio ecológico da natureza causando problemas ambientais; assim como o equilíbrio social, podendo causar escassez de energia devido à redução das reservas de combustíveis (MASUK et al., 2021).

Porém, o transporte de mercadorias e pessoas é essencial para a sociedade moderna, e quase totalmente movido por veículos que utilizam combustíveis fósseis líquidos devido à sua oferta abundante, conveniência e acessibilidade. Existem cerca de 1,2 bilhão de veículos leves e cerca de 380 milhões de veículos pesados no mundo, e esses números estão crescendo (REITZ et al., 2019). Com isso, a demanda diária por combustíveis líquidos excede 11 bilhões de litros e, embora a eletrificação dos sistemas de propulsão de veículos leves deva aumentar ao longo do tempo, os motores de combustão interna continuarão alimentando a maior parte da frota de veículos novos e existentes, sendo eles em sua maioria alimentados com combustíveis fósseis (HIRSHFELD et al., 2021).

Contudo, os combustíveis fósseis que estão sendo queimados geram resíduos, principalmente na forma de emissões de gases de combustão, lama e até mesmo como material particulado. Em meio a esses resíduos, podem estar presentes diversos tipos de compostos, incluindo CO, CO₂ e até metais que causam poluição ambiental. Logo, essas emissões de gases de escape dos veículos ameaçam o meio ambiente e a saúde humana (MASUK et al., 2021).

Além disso, os recursos para obtenção de combustíveis fósseis são limitados e em breve não conseguirão mais suprir nossa necessidade, tendo em vista que o petróleo e seus compostos não são fontes de energia renovável. Portanto, com a perspectiva de escassez dos combustíveis fósseis, os fabricantes de veículos e pesquisadores da área estão buscando cumprir os padrões cada vez mais avançados de economia de combustível e emissões de resíduos poluentes, projetando, desenvolvendo e avaliando tecnologias avançadas de motores, assim como fontes alternativas de combustíveis para substituir o combustível convencional e reduzir a dependência de combustíveis fósseis.

Após a primeira crise do petróleo na década de 70, notou-se a necessidade de desenvolver novas formas de obtenção de combustíveis e energia, influenciando decisões sociais, econômicas e políticas. Assim, a busca por combustíveis alternativos sustentáveis

creceu enormemente, com a atenção voltada também para questões ambientais, tendo em vista o aumento das emissões de gases poluentes e, por consequência, a necessidade de produção de energia limpa. Logo, várias nações ao redor do mundo começaram a desenvolver pesquisas e tecnologias com o objetivo de propor alternativas energéticas inovadoras e a criação de programas de incentivo ao uso de combustíveis alternativos, em substituição àqueles de origem fóssil (FILHO et al., 2013).

A preocupação com as mudanças climáticas e a segurança energética proporcionou um interesse crescente no uso de combustíveis automotivos derivados de biomassa, e combustíveis oxigenados passaram a ser adicionados às gasolinas tradicionais. Por exemplo, no início dos anos 90, o éter metil *terc*-butílico (MTBE) passou a ser utilizado como aditivo nos EUA em maiores concentrações sendo considerado o oxigenado mais econômico. Porém, vazamentos de MTBE nos EUA, permitindo que o composto se misturasse às águas subterrâneas em algumas áreas, fizeram dele um grande problema ambiental, por se tratar principalmente de um composto não degradável (BALABIN et al., 2007).

Após o Congresso Americano aprovar a Lei de Política Energética, que removeu a exigência de compostos oxigenados na formulação da gasolina, a utilização do MTBE como aditivo foi descontinuada. A remoção do MTBE abriu uma lacuna para utilização de outros aditivos de alta octanagem e ambientalmente aceitável para a gasolina, e isso passou a ser uma força motriz fundamental na busca de componentes alternativos. Foi quando o etanol surgiu como o composto que substituiria o MTBE, passando a ser colocado em circulação nos estados americanos que utilizavam combustíveis oxigenados (BALABIN et al., 2007).

A adição de álcoois a combustíveis convencionais de hidrocarbonetos para uso em um motor de ignição por centelha ocasiona um pequeno aumento na octanagem do combustível, que pode ser usado para aumentar ligeiramente sua taxa de compressão aumentando a potência para um determinado deslocamento do motor e como consequência, reduzindo o consumo de combustível fóssil e as emissões de CO₂ (DERNOTTE et al., 2010).

Logo, o uso de compostos oxigenados como combustíveis passou a ser amplamente estudado. Alguns países, como Brasil e Estados Unidos, já aderiram a prática a algumas décadas e produzem e utilizam o etanol como combustível líquido em larga escala, fazendo dele o álcool combustível de maior sucesso na atualidade (BRANDÃO e SUAREZ, 2018).

O uso do etanol como combustível de transporte aumentou muito nas últimas três décadas. Ele ganhou considerável atenção em consequência da apresentação de algumas qualidades atrativas durante sua produção e consumo. Qualidades como um possível estímulo econômico devido à capacidade de ser produzido a baixo custo a partir da fermentação de

muitas opções de matérias-primas de origem agrícola; o fato de ser um aditivo que emite menor quantidade de poluentes ao ser queimado e diminuir o balanço de carbono do processo, gerando grande interesse ambiental; além de apresentar um bom rendimento de queima durante sua combustão e principalmente por ser um ótimo aditivo antidetonante para gasolina proporcionando maior octanagem ao combustível (NETO et al., 2015).

Nos dias de hoje, as misturas gasolina-etanol são combustíveis comuns. A mistura com 10% (v/v) de etanol (E10) é padrão nos Estados Unidos e é também bastante utilizada em vários outros países. No entanto, devido ao seu menor poder calorífico comparado ao da gasolina e sua densidade energética bastante baixa, o uso de etanol resulta em maior consumo de combustível e a partida a frio do motor também aparece como um problema, devido à sua baixa pressão de vapor. Logo, alguns outros compostos começaram a ser estudados e com o desenvolvimento dos biocombustíveis de segunda geração, se tornou possível que outros álcoois, além do etanol, passassem a ser utilizados como combustível (COSTA e SODRÉ, 2010).

Sendo assim, pesquisadores passaram a se concentrar cada vez mais na análise de combustíveis avançados e outros álcoois, sendo o butanol um dos mais promissores dentre eles. Assim como o etanol, o butanol pode ser produzido tanto por via petroquímica quanto por via fermentativa e quando comparados, tem-se que a principal vantagem do butanol são suas propriedades combustíveis, que apresentam valores semelhantes às da gasolina. Além disso, o butanol tem sido tradicionalmente reconhecido pela indústria como um produto que pode ser transportado pela mesma infraestrutura de dutos que os derivados de petróleo e é compatível com a tecnologia de motores de veículos convencionais, reduzindo a necessidade de novos grandes investimentos (BRANDÃO e SUAREZ, 2018).

No entanto, embora as propriedades do butanol ofereçam resultados mais promissores em comparação com o etanol, sua aplicação comercial como combustível ainda não ocorreu em grandes proporções, tendo em vista que sua produção ainda é relativamente baixa. Logo, a baixa produtividade e o custo do processo de recuperação do butanol acabaram atrasando sua incorporação como um combustível futuro. Porém, o desenvolvimento dos biocombustíveis de segunda geração, permitiu um crescimento mais acentuado de sua produção (VEZA et al., 2019).

A primeira geração de biocombustíveis é produzida a partir de biomassa vegetal. No entanto, mesmo que o combustível produzido seja considerado renovável, ele é produzido a partir de matéria utilizada como alimento, influenciando a indústria alimentícia. Esse fato é um fator incentivador para um aumento da produção agrícola para suprir a demanda dos dois setores

(WILSON, 1994). Em contrapartida, os biocombustíveis de segunda geração podem ser produzidos a partir de materiais lignocelulósicos alternativos, como madeira, resíduos vegetais e plantas não comestíveis, oferecendo um equilíbrio de CO₂ mais favorável e ainda sem impacto negativo na oferta de alimentos (ALFASAKHANY, 2014).

2.1 GASOLINA

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo cuja composição depende de sua destinação de uso, da sua origem e dos processos de refino pelos quais o petróleo utilizado passa. A gasolina comercial moderna é bastante complexa, pois a mistura final para venda depende da origem da refinaria de petróleo, cada um contendo centenas de moléculas de hidrocarbonetos com composição química e características variadas (ALLEMAN et al., 2020). Os hidrocarbonetos componentes da gasolina possuem de 4 a 10 átomos de carbono e são compostos das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática, cujas proporções relativas dependem da matéria prima e dos processos de produção utilizados (LEFFLER, 1985).

A gasolina é uma mistura líquida sob pressão e temperaturas atmosféricas, inflamável, volátil e pode conter aditivos que lhe conferem importantes características específicas. É imiscível com água e tem um ponto de inflamação baixo que varia com sua classificação de octanagem, podendo ser classificada em dois graus: gasolina comum e gasolina premium. A octanagem para gasolina comum é de aproximadamente 93, e para gasolina premium é maior que 97 (YAKIN e BEHCET, 2021).

A gasolina ainda pode apresentar as designações de oxigenada e reformulada. A gasolina oxigenada é assim descrita, pela adição de oxigenados – compostos que contêm oxigênio – cujas estruturas fornecem valor antidetonante à mistura. Logo, são bons substitutos aos compostos aromáticos e apresentam capacidade de reduzir as tendências de formação de fumaça dos gases de exaustão. Já nas gasolinas reformuladas, há uma redução do teor de compostos insaturados, assim como uma diminuição da volatilidade e do teor de benzeno presente na mistura. Estas mudanças procuram reduzir as indesejáveis formações de fumaça e emissões tóxicas (WEYDA e KÖHLER, 2003).

A gasolina é principalmente destinada ao uso em motores de combustão interna de pistão com ignição por centelha. O processo de queima ocorre dentro do cilindro do motor, onde a gasolina é evaporada e colocada junto ao ar, formando uma mistura gasosa explosiva. Essa mistura é então comprimida através de um pistão e em seguida, é descarregada sobre ela uma centelha elétrica, que faz a energia da combustão deslocar o pistão e ser transformada em

energia mecânica, que eventualmente, aciona as rodas do veículo (ABDELLATIEF et al., 2021).

Alguns dos principais requisitos a que devem atender uma gasolina para que possa ser assegurado um desempenho satisfatório no motor são: uma partida a frio rápida e fácil sob qualquer temperatura ambiente, um aquecimento rápido do motor, boas características de aceleração, uma menor tendência à vaporização antes de chegar ao cilindro do motor (fenômeno de vapor lock), boas características antidetonantes e ausência de compostos corrosivos de enxofre. A gasolina automotiva é especificada pela ANP de acordo com a Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020, em dois tipos: tipos A e C. A gasolina tipo A é a gasolina pura e a tipo C é a gasolina comercial, que segundo a especificação brasileira, apresenta adição de até 27% (v/v) de etanol anidro (ABDELLATIEF et al., 2021).

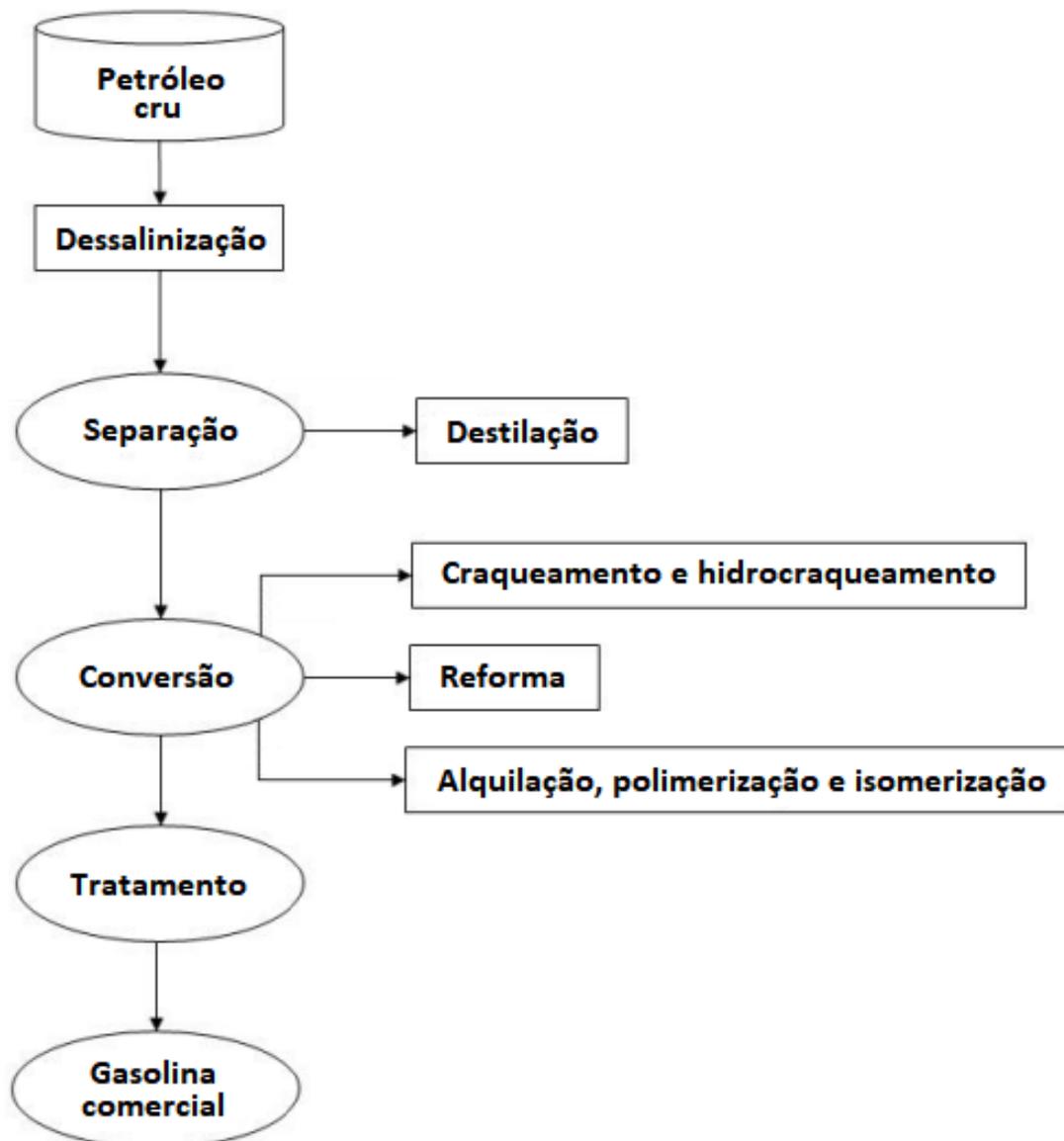
2.1.1 Processo de produção

Com o desenvolvimento da indústria automobilística por volta de 1900, a demanda por gasolina começou a aumentar; e poucos anos depois, com o aperfeiçoamento do projeto do motor de combustão interna, que exigia um aumento na qualidade da gasolina, ela aumentou além das capacidades de refino da época. Sendo assim, os processos de refino sofreram uma contínua evolução simultaneamente com o progresso dos motores. À medida que os motores sofriam modificações, os refinadores aprimoravam os processos de fabricação de gasolina com o objetivo de satisfazer os requisitos de qualidade que se tornavam cada vez mais exigentes. Ao mesmo tempo, um maior consumo de gasolina levou ao desenvolvimento de processos que permitissem maiores rendimentos, levando o cenário de combustível mundial ao estado atual da indústria de refino do petróleo, constituindo uma das mais eficientes e complexas tecnologias do mundo moderno. (LEFFLER, 1985).

A gasolina é produzida a partir do petróleo bruto. O petróleo bruto varia em cor e viscosidade de um poço para outro e depende em grande parte da região geográfica em que é extraído. Quanto à composição química, os petróleos são misturas orgânicas complexas de diversos hidrocarbonetos e podem também apresentar quantidades relativamente pequenas de compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. Já entre os hidrocarbonetos, predominam os compostos acíclicos saturados tanto de cadeia normal como ramificada e os compostos cíclicos, da família dos cicloalcanos, assim como compostos aromáticos (YAKIN e BEHCET, 2021).

Após a extração do petróleo bruto do solo, este é então transportado por oleodutos, navios cargueiros/barcaças, vagões-tanque e caminhões-tanque de carga para uma refinaria, onde é processado em produtos refinados (YAKIN e BEHCET, 2021). O refino é uma combinação complexa de unidades de processamento interdependentes que podem separar o petróleo bruto em diversos produtos úteis, como gasolina e óleo diesel. Em geral, as gasolinas são misturadas a partir de várias correntes de processo de refinaria de petróleo que são obtidas através dos seguintes métodos: destilação direta, craqueamento, hidrocraqueamento, reforma, alquilação, polimerização e isomerização; cujo processo está apresentado na Figura 1 (WEYDA e KÖHLER, 2003).

Figura 1 – Fluxograma do processo de refino do petróleo em gasolina.



Fonte: Autor "adaptado de" Cardoso, 2005.

2.1.1.1 Destilação

A destilação é um processo de separação dos componentes de uma mistura, cujo princípio é a diferença de pontos de ebulição de seus componentes. Neste caso, a destilação funciona porque o petróleo bruto é composto de hidrocarbonetos que apresentam uma ampla faixa de pontos de ebulição. Sendo assim, são geradas basicamente duas correntes diferentes: uma rica em componentes leves (produto de topo ou destilado) e outra rica em componentes mais pesados (produto de fundo ou resíduo). O petróleo aquecido a uma temperatura que varia entre 350°C e 400°C, é bombeado para uma torre de fracionamento em que, à pressão atmosférica, é separado em várias frações: nafta leve, nafta pesada, querosene e gasóleo leve, gasóleo pesado e petróleo bruto reduzido (WEYDA e KÖHLER, 2003).

2.1.1.2 Craqueamento

O uso do craqueamento para produzir gasolina começou em 1913 com o craqueamento térmico, que fazia uso da aplicação de altas temperaturas na quebra de hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição em hidrocarbonetos com baixo ponto de ebulição, ou seja, a intenção do processo é transformar frações de petróleo mais pesadas em frações mais leves cuja demanda não é suprida pela destilação direta. O craqueamento térmico é um dos processos mais antigos empregados na conversão do petróleo, porém atualmente não é mais amplamente utilizado por apresentar problemas como a formação pronunciada de coque que ao se acumular nos tubos dos fornos e na câmara de reação, levava a frequentes paradas para remoção de coque, atrasando o processo de refino (PRAUCHNER et al., 2021).

Atualmente, o processo de craqueamento é realizado utilizando um catalisador, sendo chamado de craqueamento catalítico, processo cujas reações envolvem, usualmente, a formação de carbocátions. O craqueamento catalítico produz componentes de mistura para gasolina de alta octanagem. Portanto, além de servir como um processo de produção da gasolina, também serve para melhorar a qualidade da gasolina previamente produzida (WEYDA e KÖHLER, 2003).

2.1.1.3 Hidrocraqueamento

O processo consiste no tratamento e quebra de frações pesadas de petróleo sob elevada pressão de hidrogênio e em presença de um catalisador. O hidrocraqueamento permite o

processamento efetivo de uma grande variedade de cargas, até mesmo das mais difíceis de serem processadas; e as frações produzidas são bastante estáveis. No entanto, caso parte substancial da gasolina final seja constituída por estas frações produzidas por hidrocraqueamento, elas devem ainda ser submetidas aos processos de reforma para que seu índice de octano seja melhorado (LEFFLER, 1985).

Além da conversão das frações pesadas, dependendo das condições do processo e dos catalisadores empregados, ele também favorece a remoção da maior parte dos componentes não desejados promovendo a hidrodessulfurização, a hidrodesnitrogenação, a hidrodesoxigenação – com seus devidos componentes sendo removidos na forma de H_2S , NH_3 , e H_2O respectivamente; e por fim, a hidrodesmetalização, com os contaminantes metálicos sendo depositados sobre o catalisador (PRAUCHNER et al., 2021).

2.1.1.4 Reforma

O processo de reforma de combustível apresenta a finalidade de converter frações de hidrocarbonetos de baixa octanagem na faixa de ebulição da gasolina em frações de octanagem elevada, isto é, tem como principal objetivo transformar uma fração de combustível rica em compostos parafínicos e naftênicos em uma fração rica em isoparafinas e compostos aromáticos. Esta reforma pode ser térmica, que atualmente já foi completamente substituída, ou catalítica. Na reforma catalítica, as reações de enriquecimento da gasolina previamente obtida incluem rearranjos moleculares e ruptura de moléculas que garantem uma melhoria na octanagem, principalmente, através do craqueamento de parafinas pesadas de baixa octanagem, formando compostos de octanagem mais elevada (LEFFLER, 1985).

2.1.1.5 Alquilação

No processo de alquilação são produzidos hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica a partir de outros hidrocarbonetos de cadeias menores. O processo é caracterizado por reações entre olefinas contendo de 3 a 5 átomos de carbono e hidrocarbonetos isoparafínicos, visando a formação de moléculas ramificadas de maior massa molar. Isso é, são obtidas frações de combustível na faixa de ebulição da gasolina com qualidade antidetonante bastante alta a partir de gases de refinaria. No entanto, o processo é caro e, por conta disso, não é comumente utilizado (LEFFLER, 1985).

2.1.1.6 Polimerização

De modo semelhante à alquilação, a polimerização é um processo para produção de gasolina a partir de gases de refinaria. Porém, na polimerização, somente reagem gases olefinicos de baixa massa molar, que ligam suas moléculas para formar líquidos olefinicos de massa molar mais elevada, adequados para misturas de gasolina ou para uso como matéria prima química. No entanto, como os líquidos olefinicos apresentam baixa qualidade antidetonante, atualmente, o processo de polimerização não é mais amplamente utilizado para produzir correntes de mistura de gasolina (LEFFLER, 1985).

2.1.1.7 Isomerização

A isomerização é um processo de refino de petróleo que melhora o índice de octanas da gasolina, convertendo moléculas de parafina de cadeia linear em sua forma ramificada de isoparafina. O composto sofre uma reestruturação sem que sua massa molar seja alterada. A reação de isomerização ocorre com a ajuda de um catalisador sob condições relativamente moderadas na presença de hidrogênio, que é utilizado para minimizar os depósitos de carbono no catalisador. A isomerização, devido à natureza simples do processo e ao baixo custo de investimento, é de fácil implementação em indústrias de refino e se apresenta muito econômica para aumento do nível de octanagem da gasolina (HALDERMAN e LINDER, 2012).

2.1.1.8 Tratamento

A gasolina final é então constituída pelas misturas das gasolinas obtidas nos vários processos de produção e sua composição final dependerá das proporções em que estes constituintes forem misturados. Após as várias correntes obtidas terem sido misturadas, os compostos de enxofre são removidos por hidrogenação e no final do processo de refino, a composição da gasolina normalmente contém mais de 150 compostos separados. Assim, a gasolina já está pronta para ser transportada para instalações regionais de armazenamento por vagão-tanque ou por dutos, onde os aditivos, caso necessários, são adicionados. Em seguida, são enviadas por caminhão para postos de gasolina individuais (WEYDA e KÖHLER, 2003).

2.1.2 Especificação

As especificações para gasolinas automotivas que têm como destino o consumidor final visando comercialização pelos diversos agentes da cadeia de distribuição em todo território nacional, são estabelecidas pela ANP através do regulamento técnico apresentado na Resolução ANP nº 807 de 23/01/2020. A Resolução estabelece especificações de qualidade para a gasolina automotiva através da determinação das características dos produtos mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), assim como de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) (CRUZ, 2003).

Através da Resolução nº 807, as gasolinas automotivas são classificadas em 2 principais tipos diferentes: a gasolina do tipo A, sendo esta a gasolina pura sem adição de etanol anidro combustível; e a gasolina do tipo C, sendo esta a gasolina com adição de etanol anidro combustível nas proporções definidas pela lei em vigor. Porém, tanto as gasolinas do tipo A quanto as do tipo C podem ser novamente caracterizadas como gasolina comum ou premium (ANP, 2020).

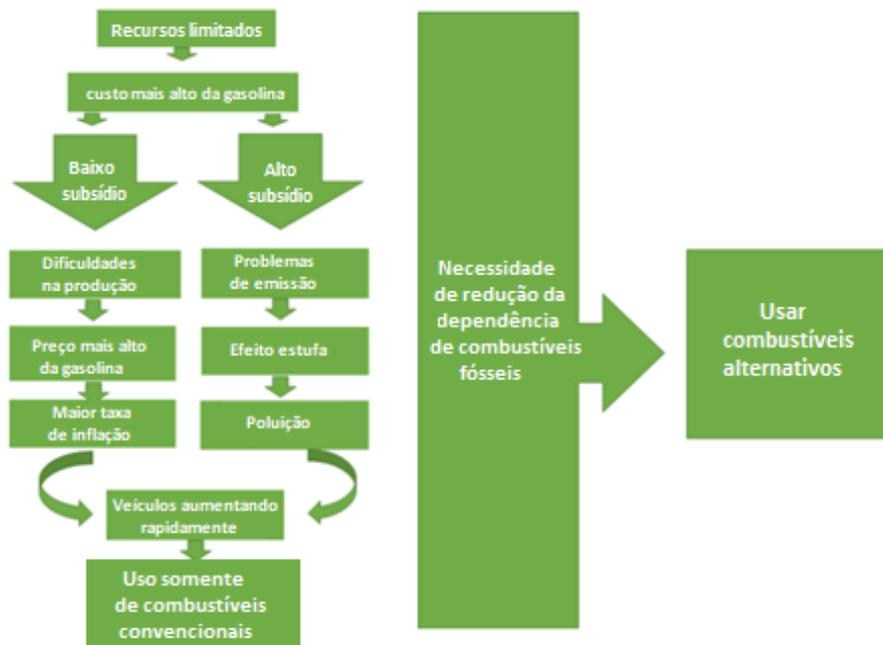
A gasolina comum é referente ao combustível destinado aos veículos automotivos dotados de motores de ignição por centelha; já a gasolina premium, é referida ao combustível de elevada octanagem, destinado aos veículos automotivos dotados de motores de ignição por centelha cujo projeto exija uma gasolina mais resistente à detonação (ANP, 2020).

Na Resolução nº 807 tem-se também que somente os distribuidores de combustíveis líquidos poderão realizar a adição de etanol anidro combustível à gasolina A para formulação da gasolina C, e, assim como a gasolina A base, o etanol anidro combustível a ser adicionado deverá atender à regulamentação vigente (ANP, 2020).

2.2 COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

Devido à complicada situação dos combustíveis fósseis no cenário mundial, os fabricantes de veículos e pesquisadores da área passaram a buscar misturas combustíveis alternativas e renováveis que pudessem atender as legislações ambientais cada vez rigorosas. Logo, possíveis combustíveis provenientes de fontes de energia limpas, locais e renováveis passaram a se destacar no mercado automobilístico (HIRSHFELD et al., 2021). A Figura 2 ilustra a situação descrita.

Figura 2 – Estratégia para redução do estresse por uso intenso de combustíveis convencionais.



Fonte: Autor “adaptado de” Masuk, Mostakim e Kanka, 2021.

É possível separar os combustíveis alternativos utilizados nos motores em duas partes: biocombustíveis de origem vegetal e animal que podem ser utilizados diretamente no lugar dos combustíveis fósseis; e combustíveis híbridos, criados pela mistura de certos compostos em proporções definidas aos combustíveis fósseis (YAKIN e BEHCET, 2021). Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias são constituídas de misturas balanceadas de hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho dos motores. Porém, elas podem, ainda, receber a adição de outros compostos como o tolueno, o xileno e até mesmo de álcoois como o metanol ou etanol anidros. Os aditivos oxigenados constituem os diversos tipos de álcoois que vêm sendo estudados.

A mistura de compostos oxigenados na gasolina para motores pode reduzir as emissões de gases, incluindo o monóxido de carbono (CO). A presença do oxigênio no combustível auxilia na conversão do CO prejudicial em dióxido de carbono (CO₂), ajudando a garantir que todo o CO seja convertido durante o processo de combustão no motor. Além disso, o teor de óxidos de nitrogênio (NO_x) também diminui devido à combustão completa da gasolina, e ao diminuir a emissão de NO_x, o meio ambiente é menos afetado, o que acarreta uma melhora do bem-estar das pessoas a longo prazo (ABDELLATIEF et al., 2021).

Álcoois com alto índice de octanas, passaram então a ser utilizados como aditivos a combustíveis para motores a gasolina com taxas de compressão mais altas contribuindo

positivamente para o desempenho do motor. Estes compostos, não apenas reduzem as emissões de gases de escape dos motores a gasolina, mas também aumentam a eficiência da combustão e o desempenho do motor impulsionando seu índice de octanagem. Embora diversos tipos de álcool sejam estudados para serem utilizados como combustíveis alternativos em motores de ignição por centelha, o mais comum utilizado atualmente é o etanol. Porém, pesquisadores estão se concentrando cada vez mais em desenvolver combustíveis avançados utilizando outros álcoois e um dos mais promissores e com melhores propriedades se provou ser o butanol, até o momento (YAKIN e BEHCET, 2021).

2.2.1 Etanol

O etanol é um álcool bastante utilizado pela indústria automotiva como alternativa aos combustíveis fósseis convencionais. O interesse em sua utilização se dá devido predominantemente à sua natureza renovável e às suas capacidades de enriquecimento de octanagem e redução de emissões de gases nocivos ao meio ambiente. Ele pode ser utilizado como aditivo oxigenado resultando em uma mistura de etanol e gasolina, ou na forma de combustível puro, como no Brasil. Atualmente, as misturas gasolina-etanol são combustíveis de motor amplamente utilizados, sendo bastante comum em vários países (DOZ et al., 2004).

A utilização do etanol como combustível automotivo é uma prática bastante antiga e, no Brasil, desde 1931, tem sido alvo de inúmeras medidas governamentais com relação à sua adição à gasolina. Por aproximadamente 400 anos, o principal produto extraído da cana-de-açúcar no Brasil foi o açúcar. No entanto, o álcool extraído da cana começou a ser utilizado em motores há aproximadamente 100 anos. A adição de etanol à gasolina brasileira teve como objetivo inicial reduzir as importações de derivados de petróleo e, em um segundo momento, resolver o problema da superprodução do etanol devido à queda do preço do açúcar no mercado internacional. Antes do Brasil, a França se destacava em pesquisas que analisavam o uso do álcool em motores de combustão interna com ignição por centelha, bem como Inglaterra, Alemanha, Holanda e África do Sul (BELINCANTA et al., 2016).

Inicialmente, a adição de etanol à gasolina brasileira era aleatória e o percentual adicionado variava de acordo com a safra do etanol e o preço do açúcar no mercado internacional. Fatores relacionados à conjuntura internacional, como a crise de 1929 e a Segunda Guerra Mundial, foram os maiores responsáveis por impulsionar a produção interna do etanol no Brasil. No entanto, esses estímulos foram importantes para que, mesmo diante da conjuntura externa desfavorável, o País lançasse um programa de substituição do petróleo

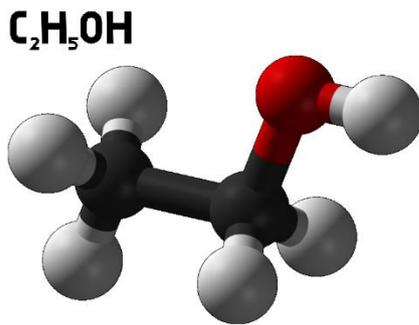
importado. Já os choques do petróleo da década de 1970 incentivaram, em âmbito mundial, a busca por fontes alternativas de energia, e o Brasil, a partir da estrutura canavieira utilizada na época principalmente para produção de açúcar, lança o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) que em 1979 fixa a adição de 20% (v/v) de etanol anidro à gasolina (BELINCANTA et al., 2016).

O programa trouxe ganhos econômicos ao reduzir a importação de petróleo, porém, sua implementação e seus efeitos no campo foram alvo de críticas causando seu colapso no fim da década seguinte, tendo como principal responsável a queda do preço do petróleo, assim como alguns problemas internos com carros movidos a álcool. Sendo assim, em 2003 iniciou-se a produção de veículos flexíveis a combustível (*flex fuel*) que têm a capacidade de operar com qualquer mistura de etanol hidratado e gasool (mistura de etanol anidro e gasolina). Conseqüentemente, houve novamente um aumento da produção de cana-de-açúcar e, conseqüentemente, um aumento da importância do setor sucroenergético na economia nacional. Contudo, a expansão impulsionada pela tecnologia *flex fuel* foi interrompida em 2008, consequência da crise financeira internacional (BELINCANTA et al., 2016).

Assim, no esforço contínuo para cumprir os padrões cada vez mais avançados de economia de combustível e emissões de gases poluentes, dentre os possíveis aditivos e combustíveis que passaram a ser estudados, o etanol ganhou considerável atenção nas últimas décadas devido às suas qualidades atrativas tanto de produção quanto de consumo. Um fator importante é dado à sua capacidade de apresentar um relativo baixo custo de produção a partir da fermentação de diversas opções de matérias primas como milho, cana-de-açúcar, batata e outros. Além disso, o etanol apresenta um bom rendimento de queima durante sua combustão e é um ótimo aditivo antidetonante para gasolina, proporcionando maior octanagem. No entanto, devido à sua menor densidade energética, o uso de etanol em vez de gasolina resulta em um maior consumo de combustível (NETO et al., 2015).

O etanol é um combustível renovável que pode ser obtido por meio de vários materiais vegetais denominados como "biomassa". O etanol é um líquido claro e incolor e apresenta a mesma fórmula química independentemente de ser produzido a partir de matérias primas à base de amido ou açúcar, como o grão de milho (a partir do qual é principalmente obtido nos Estados Unidos) e a cana-de-açúcar (a partir da qual é principalmente obtido no Brasil) ou a partir de matérias primas celulósicas, como lascas de madeira e resíduos de colheita. Logo, o etanol é uma fonte de energia renovável em potencial e sua molécula é composta por dois átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio com um átomo de oxigênio adicionado ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), como mostra a Figura 3 (OBERGRUBER et al., 2021).

Figura 3 – Representação de uma molécula de etanol.

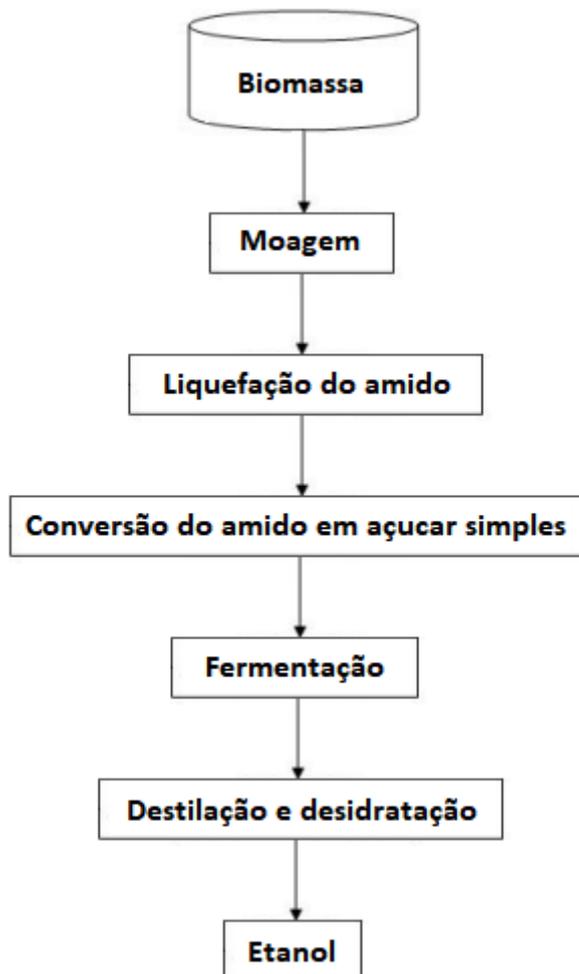


Fonte: Autor “adaptado de” Wikipedia, 2007.

A maior parte do etanol é produzida pelo processo de moagem a seco, com o restante processado por moagem úmida, sendo a principal diferença entre os dois processos o tratamento inicial da matéria prima escolhida. Na moagem a seco, toda matéria prima é primeiro moída numa espécie de farinha e depois misturado com água para formar um mosto (YAKIN e BEHCET, 2021). O calor é aplicado nesta fase para permitir a liquefação do amido e, também para reduzir os níveis de bactérias presentes. Após a retirada do mosto das dornas, ele é resfriado e uma enzima é adicionada para que haja a conversão do amido em um açúcar simples (dextrose). Após cozido, o mosto é transferido para fermentadores. Neste ponto, a levedura é adicionada e os açúcares são fermentados em etanol e dióxido de carbono. Nas operações de moagem úmida, a fibra, o gérmen (óleo) e a proteína do amido são separadas antes que sejam fermentadas em etanol (WEYDA e KÖHLER, 2003).

O processo de fermentação geralmente leva cerca de 40 a 50 horas, e ao seu fim, o produto resultante (caldo) é transferido para colunas de destilação. Antes que a destilação seja realizada, o caldo contém cerca de 10% de etanol (YAKIN e BEHCET, 2021). Então, o caldo é bombeado para um sistema de destilação de fluxo contínuo, onde o etanol é separado. O álcool é concentrado até aproximadamente 96%, e a massa residual, chamada silagem, é transferida da base da coluna para a área de processamento do coproduto. Após a destilação, o etanol é desidratado para que a água restante seja retirada e a partir desta etapa, o produto passa a ser chamado de etanol anidro (puro, não mais que 0,5% de água). O etanol anidro é então misturado com cerca de 2-5% de desnaturante para que seja tornado impróprio para consumo humano. Em seguida, está pronto para embarque para terminais de gasolina ou varejistas (WEYDA e KÖHLER, 2003). O fluxograma do processo está exemplificado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de produção do bioetanol.



Fonte: Autor.

O etanol é classificado como um solvente polar, composto que apresenta diferença de polaridade. Ele é completamente miscível em água e devido a esse fato tem a importância da desidratação do produto após a destilação, pois a presença de água nas misturas de combustível etanol-gasolina é prejudicial aos motores de combustão interna. Sem água, as misturas de etanol-gasolina permanecem homogêneas, mas quando presente, a água favorece a separação de fases em sistemas de armazenamento de combustível fazendo com que ele já não possa ser aproveitado da melhor maneira possível (YAKIN e BEHCET, 2021).

Para que os combustíveis sejam úteis no setor de transporte, eles devem apresentar propriedades físicas específicas que permitam distribuição, armazenamento e combustão eficientes. O monitoramento do armazenamento, transporte e distribuição do etanol é importante para manter a qualidade do etanol até o consumidor final e, portanto, o combustível comercial tem seus parâmetros controlados (BELINCANTA et al., 2016). Existem dois

métodos de aplicação de etanol como combustível de motor, em que a primeira opção apresenta teor de etanol entre 5-15% em massa e sugere seu uso como aditivos à gasolina; e a segunda, utiliza como combustível alternativo podendo apresentar teor alcoólico médio ou alto. Cada país pode apresentar um próprio teor final de etanol na gasolina para motores e alguns deles são apresentados na Tabela 1 (ABDELLATIEF et al., 2021).

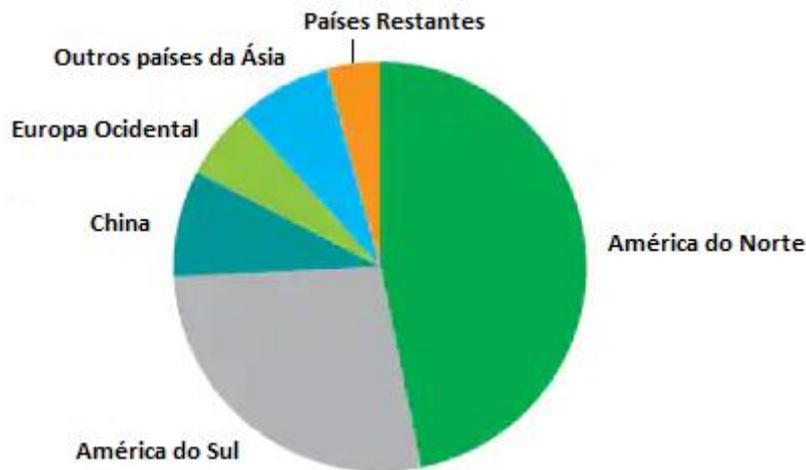
Tabela 1 – Conteúdo permitido de etanol na gasolina de motor para diversos países.

<i>País/Região</i>	Etanol na gasolina, % (m/m)
<i>Argentina</i>	5
<i>Austrália</i>	4
<i>Brasil</i>	20-27
<i>Canadá</i>	5-8,5
<i>China (9 províncias)</i>	10
<i>Colômbia</i>	8-10
<i>Costa Rica</i>	7
<i>Países da União Europeia</i>	5-10
<i>Índia</i>	5-10
<i>Indonésia</i>	3-5
<i>Filipinas</i>	10
<i>Tailândia</i>	20
<i>Jamaica</i>	10
<i>Quênia</i>	10
<i>Paraguai</i>	25-27,5
<i>Peru</i>	7,8
<i>EUA</i>	10-15
<i>Ucrânia</i>	7
<i>Rússia</i>	5

Fonte: Abdellatief et al., 2021.

Os EUA são o principal consumidor global de etanol com cerca de 48 milhões de toneladas por ano. Mais de 98% da gasolina dos EUA contém etanol, normalmente E10 (10% etanol, 90% gasolina). Com esse interesse, tem-se que o consumo global de etanol continuará a crescer a uma taxa anual moderada durante 2020-25, impulsionado principalmente pelo Brasil e pelos Estados Unidos, bem como pelos mercados em desenvolvimento na Ásia, principalmente na China continental e na Índia. A Figura 5 mostra o consumo de etanol por região (OBERGRUBER et al., 2021).

Figura 5 – Consumo mundial de etanol em 2020 por região.



Fonte: Autor “adaptado de” IHS Markit, 2021.

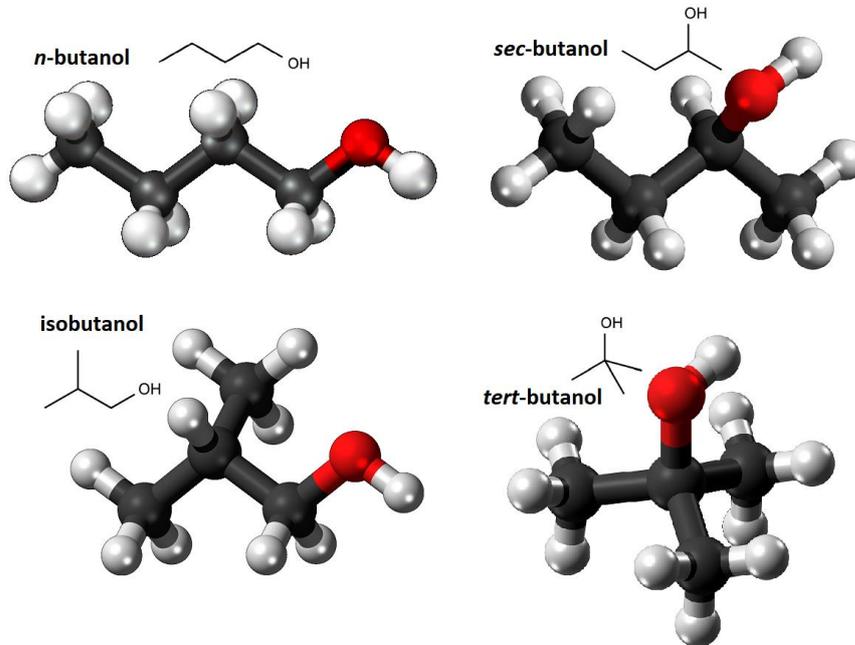
2.2.2 Butanol

Embora o composto alcoólico mais comumente adicionado à gasolina seja o etanol, pesquisadores estão se concentrando cada vez mais em desenvolver combustíveis avançados, incluindo outros álcoois. Um marco bastante importante para um crescimento mais acentuado desta prática foi o desenvolvimento dos biocombustíveis de segunda geração, a partir do qual passou a ser possível que outros álcoois além do etanol entrassem no mercado como fonte de combustível renovável sem afetar a indústria alimentícia. A partir deste ponto, foi dado início a um estudo mais aprofundado relacionado à utilização do butanol como um provável combustível renovável para ser usado em motores de combustão interna (ANDERSEN et al., 2010).

O butanol já é utilizado como matéria prima para diversos processos nas indústrias químicas. Porém, o volume é pequeno se comparado aos insumos químicos mais comuns. A possibilidade do biobutanol ser utilizado como um combustível renovável incentivou as pesquisas sobre esse produto e a sua aplicação no setor automobilístico passou a ser explorada. O butanol é um álcool, chamado popularmente de álcool butílico, com quatro átomos de carbono e com um grupo hidroxila funcional (OH) em sua cadeia molecular (C_4H_9OH), o que permite que ele exista como quatro isômeros: butan-1-ol (*n*-butanol), butan-2-ol (*sec*-butanol), 2-metilpropan-1-ol (isobutanol) e 2-metilpropan-2-ol (*terc*-butanol), como ilustrado na Figura 6. Apesar de seu conteúdo de energia semelhante, esses isômeros apresentam propriedades físico-químicas diferentes devido às suas diferenças estruturais, e levando em consideração a produção de butanol a partir de matérias-primas agrícolas, o *n*-butanol e o isobutanol são os

obtidos em maior quantidade, sendo o *n*-butanol o mais estudado como possível combustível para motores (BRANDÃO e SUAREZ, 2018).

Figura 6 – Representação das moléculas dos 4 isômeros de butanol.



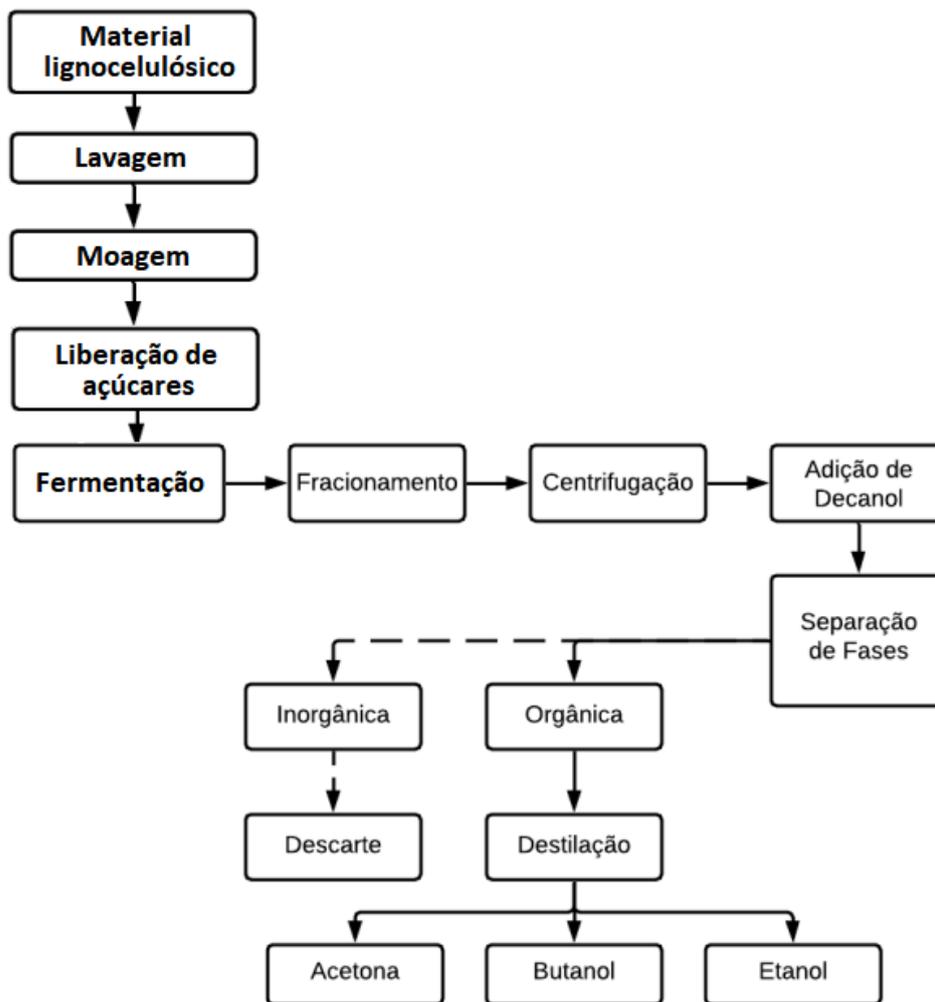
Fonte: Autor “adaptado de” Wikipedia, 2011.

Embora haja interesse renovado no uso do butanol como combustível de transporte, a principal via pela qual é produzido tem sido conhecida há mais de um século e meio. A fermentação ABE típica, que foi a primeira fermentação industrial desenvolvida utilizando culturas puras e técnicas assépticas, apresenta capacidade de produção de uma proporção de 6:3:1 de butanol, acetona e etanol respectivamente e é também conhecida como “fermentação por solvente”. A produção de butanol pela fermentação microbiana foi relatada pela primeira vez por Pasteur em 1861 e já comercializada em 1918, sendo realizada a partir de um microrganismo chamado *Clostridium acetobutylicum*, enquanto a produção de acetona pelo mesmo processo não foi estabelecida até 1905 (HARVEY e MEYLEMANS, 2011).

Todavia, com o crescimento da indústria petroquímica a partir da década de 1950, a participação da indústria fermentativa no mercado global de acetona e butanol diminuiu gradualmente devido à disponibilidade de acetona e butanol produzidos quimicamente a um preço mais baixo, bem como a um aumento no preço da matéria prima utilizada na época para fermentação (substratos amiláceos e melão). Com isso, o processo ABE foi quase completamente descontinuado, e o butanol passou a ser fabricado pela rota petroquímica. No

entanto, no início dos anos 2000, a fermentação ABE, cujas etapas do processo estão ilustradas na Figura 7, atraiu interesses renovados, mas desta vez para a implementação baseada em um desenvolvimento mais sustentável (AMIRI e KARIMI, 2019).

Figura 7 – Fluxograma simplificado do processo de produção do biobutanol.



Fonte: Autor “adaptado de” Rabello, 2019.

A partir de então, os materiais lignocelulósicos têm atraído interesse por representarem o recurso de energia renovável mais abundante do planeta. São exemplos deles, os resíduos florestais e agrícolas, cortes de madeira, resíduos sólidos urbanos e até mesmo estrume animal. Sendo assim, a produção fermentativa de butanol passou a ser considerada uma oportunidade para modificar a atual dependência dos recursos fósseis. Os materiais lignocelulósicos são uma combinação complexa de açúcares, contendo celulose, hemicelulose e lignina, que deve ser liberada da biomassa lignocelulósica antes da fermentação, etapa do processo que envolve o pré-tratamento da matéria prima (AMIRI e KARIMI, 2019).

Comparado à gasolina, o butanol como combustível de transporte tem a capacidade de economizar cerca de 39 a 56% de combustível fóssil e ainda apresenta queima mais limpa podendo reduzir as emissões de SO_x (óxidos de enxofre) e NO_x em até 48%. O butanol apresenta até mesmo grandes vantagens quando comparado com o etanol. Seu calor de combustão é aproximadamente 83% o da gasolina e 65% o do etanol, e ele necessita de uma temperatura mais baixa para entrar em ignição, sendo inflamado mais facilmente. O butanol também apresenta uma densidade energética mais próxima à da gasolina do que qualquer outro combustível alternativo utilizado hoje, contendo 25% mais energia que o etanol, o que, em motorizações não modificadas, representa uma redução no consumo de combustível (ALFASAKHANY, 2014).

Além disso, a maior semelhança do butanol com a gasolina na relação ar-combustível permite o uso de uma porcentagem maior de butanol em sua mistura com gasolina quando comparado ao etanol (ALFASAKHANY, 2014). Ainda devido às suas características bem mais próximas às da gasolina, o butanol pode ser utilizado sem que seja necessário recorrer às linhas de aço inoxidável e injetores de maior fluxo de combustível, podendo ser bombeado, armazenado e transportado pelos mesmos equipamentos utilizados para manuseio da gasolina, o que acaba por baratear seu uso. E como mais um ponto positivo em relação ao seu armazenamento e transporte, o butanol é muito menos higroscópico que o etanol, o que o faz ser menos corrosivo para tanques e tubulações de metal e ainda apresenta menor tendência a se separar de fase quando contaminado com água (HARVEY e MEYLEMANS, 2011).

2.3 MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

Os motores para produção de energia vêm servindo os seres humanos por mais de dois séculos e meio, mas foi somente na década de 1860 que o motor de combustão interna (MCI) se tornou uma realidade prática quando os primeiros motores de uso comercial foram desenvolvidos. Estes primeiros motores apresentavam seu ciclo sem compressão da mistura ar-carvão a ser queimada – o combustível era queimado à pressão atmosférica – e apresentavam eficiência muito baixa por volta de 5%. Pouco depois, em 1867, Nicolaus A. Otto (1832-1891) e Eugen Langen (1833-1895) desenvolveram um modelo de motor mais bem sucedido – um motor atmosférico que utilizava o aumento de pressão resultante da combustão da carga ar-combustível no início da expansão para acelerar um pistão livre. Neste caso, a eficiência obtida de 11% foi um pouco mais satisfatória, mesmo que ainda baixa (HEYWOOD, 2018).

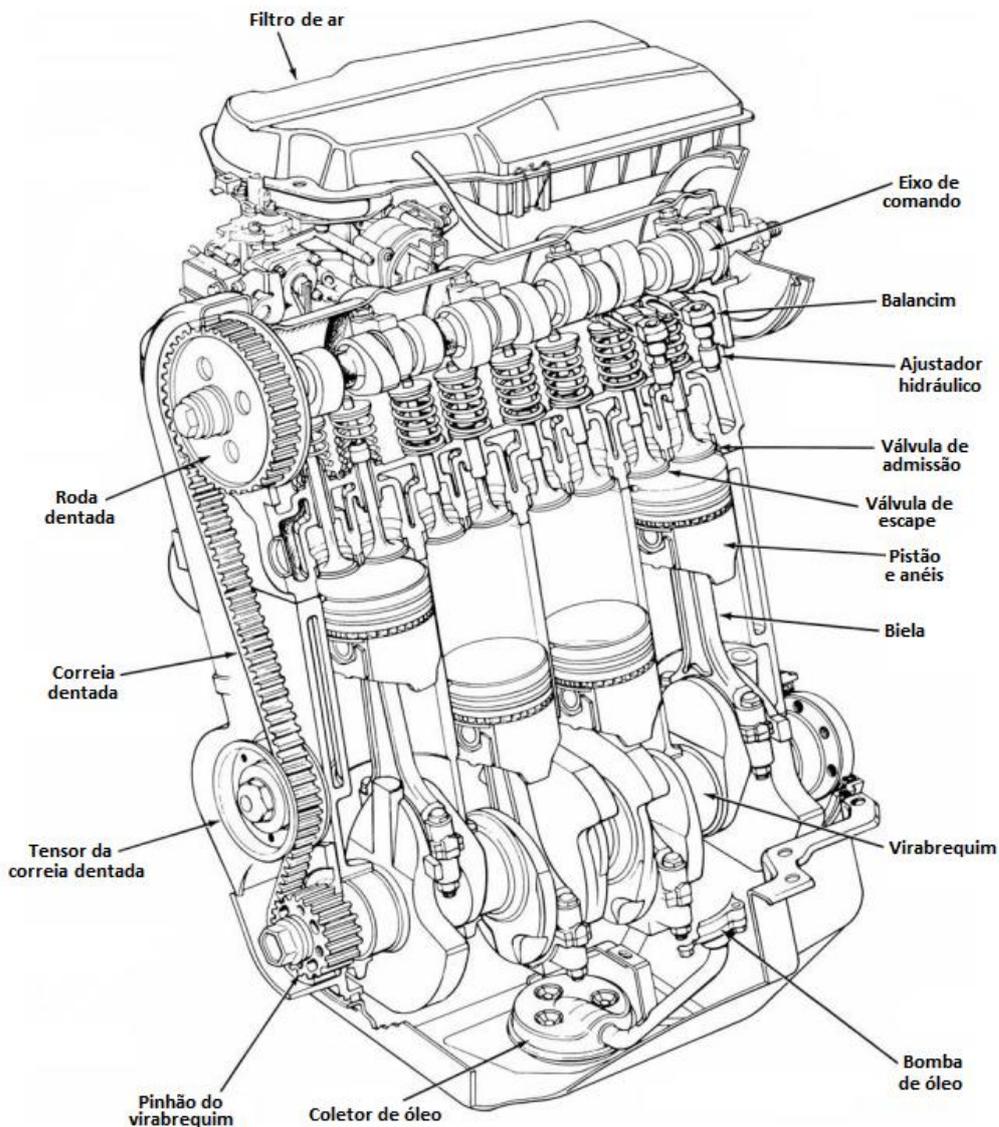
Para superar as deficiências deste motor de baixa eficiência térmica e tamanho e peso excessivos, Otto propôs um ciclo do motor com quatro estágios de pistão: um estágio de admissão, depois um estágio de compressão antes da ignição, um estágio de expansão ou potência, onde o trabalho era entregue ao virabrequim e finalmente um estágio de escape. Seu protótipo de motor de quatro estágios funcionou pela primeira vez em 1876 e este foi o avanço que efetivamente deu início a indústria dos Motores de Combustão Interna (MCIs). Os desenvolvimentos de motores, talvez menos fundamentais, mas ainda assim importantes para os mercados de motores de combustão interna em constante expansão, continuaram desde então (HEYWOOD, 2018).

À medida que a tecnologia de motores evolui, estes continuam apresentando melhorias substanciais em eficiência, densidade de potência, grau de controle de emissões, capacidade operacional, e as mudanças na operação e no design dos motores estão melhorando constantemente o desempenho do motor em seu sentido mais amplo. O desenvolvimento de novos materiais possibilita a redução do peso, tamanho e custo do motor, para uma determinada potência permitindo MCIs diferentes e mais eficientes. Além disso, as tecnologias de controle de emissões, muito importantes atualmente, tanto no motor quanto no sistema de escapamento, estão se tornando mais eficazes. E, devido à sua simplicidade, robustez, alta relação potência/peso, eficiência e baixo custo, os MCIs encontraram ampla aplicação no transporte (terrestre, marítimo e aéreo) e na geração de energia (HEYWOOD, 2018).

2.3.1 Partes de um MCI de ignição por centelha

O MCI de ignição por centelha de quatro estágios, que está ilustrado na Figura 8 com seus principais componentes rotulados, é um motor automotivo de quatro cilindros em linha. Os cilindros do motor estão contidos no bloco do motor juntamente com passagens para a água de resfriamento. O bloco tem sido tradicionalmente feito de ferro fundido devido à sua boa resistência ao desgaste e baixo custo, mas nos dias de hoje, é mais comumente feito de alumínio com o intuito de reduzir seu peso (HEYWOOD, 2018).

Figura 8 – Desenho em corte de um MCI de ignição por centelha de quatro cilindros.



Fonte: Autor “adaptado de” Heywood, 2018.

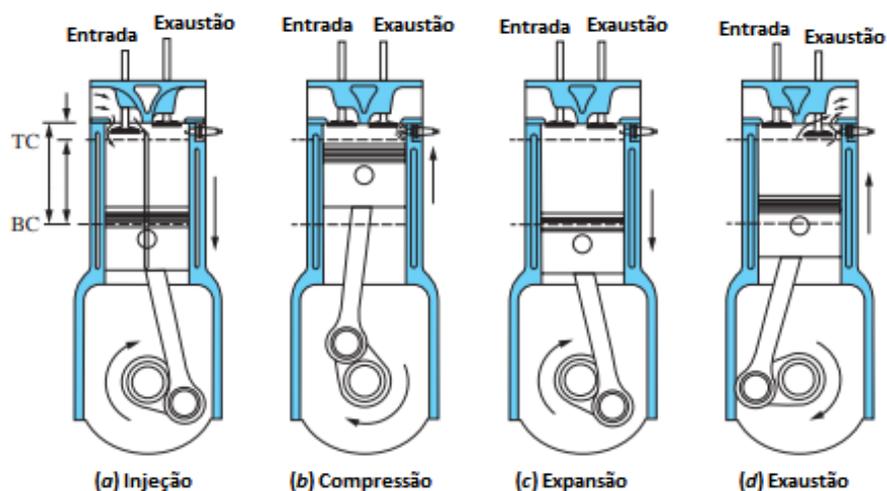
O virabrequim, tradicionalmente constituído de aço forjado, é apoiado em mancais principais e apresenta manivelas que se conectam aos rolamentos da biela em cada lance. O número de rolamentos do virabrequim depende em grande parte da carga do motor e de sua velocidade máxima. A combustão ocorre dentro dos cilindros e os pistões são feitos de alumínio em motores menores ou ferro fundido em motores maiores de baixa velocidade e vedam o cilindro transmitindo a pressão do gás gerado pela combustão para o pino da manivela através da biela. Já a cabeça do cilindro, veda os cilindros e deve ser forte e rígida para distribuir as forças do gás que atuam no cabeçote o mais uniformemente possível através do bloco do motor. É nela também que se encontra a vela de ignição que produz a centelha indutora da combustão (HEYWOOD, 2018).

O motor ilustrado na Figura 8 apresenta uma única válvula de admissão e uma de escape, porém a maioria dos motores modernos são produzidos com quatro válvulas por cilindro (duas de admissão e duas de escape) ou três válvulas (duas de admissão e uma de escape). Além disso, a maioria dos motores de ignição por centelha modernos apresentam localizações de válvulas no cabeçote, geometria que leva a uma câmara de combustão compacta com perdas mínimas de calor e tempo de deslocamento da chama (HEYWOOD, 2018).

2.3.2 Funcionamento de um MCI com ciclo de 4 estágios

O objetivo dos MCIs é produzir energia mecânica a partir da energia química contida no combustível, que é liberada pela sua queima dentro do motor. As transferências de trabalho que fornecem a potência desejada, ocorrem diretamente entre os fluidos de trabalho (mistura ar-combustível e produtos da queima) e os componentes mecânicos do motor. A maioria dos motores opera no que é conhecido como ciclo de quatro estágios, em que o cilindro requer quatro acionamentos de seu pistão – duas voltas do virabrequim – para completar a sequência de eventos necessária de um ciclo. Durante o ciclo, cada pistão se move para frente e para trás em um cilindro e transmite a energia produzida pela queima dos gases a alta pressão e temperatura dentro do cilindro, através do pistão, da biela e da manivela até o eixo de acionamento do motor (HEYWOOD, 2018). Os quatro estágios do ciclo estão ilustrados na Figura 9.

Figura 9 – Operação do motor de 4 estágios.



Fonte: Autor “adaptado de” Heywood, 2018.

No primeiro estágio (Figura 9.a), ocorre a admissão da mistura combustível no cilindro de combustão e o pistão começa em TC (posição central superior) e termina em BC (posição central inferior). A válvula de admissão abre pouco antes do início do curso e fecha após o seu término. A razão entre o fluxo de massa de ar e o fluxo de massa de combustível deve ser mantida aproximadamente constante em cerca de 15 para garantir uma combustão confiável e facilitar o controle das emissões de escape. Durante a admissão, o combustível e o ar se misturam no cilindro com os gases residuais remanescentes do ciclo anterior (HEYWOOD, 2018).

No segundo estágio (Figura 9.b), ocorre a compressão, que começa com o pistão em BC e termina em TC. Depois que a válvula de admissão se fecha, o conteúdo do cilindro é comprimido acima da pressão e temperatura atmosférica à medida que o volume do cilindro é reduzido a uma pequena fração de seu volume inicial. Entre cerca de 10 e 40° de ângulo de manivela antes do TC, uma descarga elétrica através da vela de ignição inicia o processo de combustão. Uma chama se desenvolve a partir da descarga da centelha, propaga-se através da mistura de ar, combustível e gás residual no cilindro e se extingue nas paredes da câmara de combustão aumentando novamente a pressão do cilindro e deslocando o pistão (HEYWOOD, 2018).

Existe um ponto de ignição ideal que, para uma determinada massa de combustível, ar e resíduo dentro do cilindro, fornece torque máximo do motor. Uma temporização mais avançada (anterior) ou mais retardada (posterior) do que desse ponto ideal de ignição da mistura combustível, fornece saída mais baixa e menos eficiência. Chamado de temporização de torque máximo de frenagem, essa sincronização ideal é um compromisso empírico entre iniciar a combustão muito cedo durante a compressão e completar a combustão muito tarde durante a expansão (e, portanto, diminuir pressões de pico de expansão) (HEYWOOD, 2018).

No terceiro estágio (Figura 9.c), ocorre novamente uma expansão à medida que os gases de alta temperatura e alta pressão produzidos pela combustão empurram o pistão para baixo e forçam a manivela a girar. Cerca de cinco vezes mais trabalho é aplicado no pistão durante este estágio do que o pistão teve que exercer durante a compressão (HEYWOOD, 2018).

E já no quarto e último estágio (Figura 9.d), a cerca de dois terços do curso de expansão, a válvula de escape começa a abrir para iniciar o processo de escape dos gases e diminuir a pressão no cilindro. À medida que o pistão se move de BC para TC, os gases queimados restantes são retirados do cilindro: primeiro, porque a pressão do cilindro neste estágio é significativamente maior que a pressão de escape e, também, porque esses gases são varridos pelo pistão enquanto ele se move em direção a TC. Sendo assim, os gases residuais fluem

através da válvula para a porta de exaustão até que a pressão do cilindro e a pressão de exaustão se equilibrem e a partir deste ponto o ciclo recomeça (HEYWOOD, 2018).

2.3.3 Influência da qualidade do combustível no funcionamento do motor

A qualidade de um produto combustível pode ser definida em termos de sua adequabilidade para determinada aplicação. Quando se trata da indústria automobilística, tem-se que além de modificações no motor para permitir o uso eficiente dos combustíveis, o estudo de suas propriedades de combustão também é um importante assunto de investigação para prever qualquer reformulação que possa ser necessária a fim de cumprir com as regulamentações atuais e futuras (COMANDINI et al., 2021).

Analisando o funcionamento do motor, é necessário que algumas situações sejam levadas em conta para lhe garantir um bom desempenho. Primeiramente, é necessário um cuidado com o tempo de injeção do combustível no motor, pois este é um parâmetro muito importante que influencia significativamente todas as suas características de funcionamento, e por consequência, seu desempenho. Isso se deve principalmente ao fato de que o tempo de injeção influencia na qualidade da mistura ar-combustível que é injetada no motor e logo, influencia também no processo de combustão, apresentando até mesmo, efeito sobre as emissões (KEGL, 2006).

Os motores de automóveis mais comuns nos dias de hoje operam comprimindo o combustível a uma alta pressão e injetando-o no cilindro onde o combustível se inflama espontaneamente. O combustível é comprimido com uma bomba de pistão e cilindro e, em muitos motores, esse combustível pressurizado é entregue ao injetor de combustível através de uma tubulação. A injeção começa quando a pressão no injetor excede uma pressão crítica, conhecida como pressão de abertura do bico (TATA et al., 2000).

A injeção retardada de combustível no motor diminui a pressão máxima no cilindro e alcança uma menor taxa de pico de transferência de calor, que leva a temperaturas mais baixas fazendo com que as emissões sejam reduzidas. Porém, por outro lado, a injeção retardada de combustível no motor leva a um aumento no consumo de combustível. Logo, torna-se bastante importante o estudo de suas propriedades físicas que permitam alcançar um melhor tempo de injeção e melhor qualidade da mistura combustível (KEGL, 2006).

Além de um tempo de injeção adequado, alguns dos principais requisitos a que devem atender um combustível para que possa ser assegurado um desempenho satisfatório no motor são: uma partida a frio rápida e fácil sob qualquer temperatura ambiente, um aquecimento

rápido do motor, boas características de aceleração, uma menor tendência à vaporização antes de alcançar o cilindro de queima, boas características antidetonantes e ainda, para que os combustíveis sejam úteis no setor de transporte, eles devem apresentar propriedades físicas específicas que permitam distribuição e armazenamento eficientes (ABDELLATIEF et al., 2021).

Logo, para atender ao desempenho e emissão padrões do motor, o valor das propriedades do combustível deve estar dentro da faixa limite estipulada pelas normas regulatórias. Sendo assim, o estudo das propriedades do combustível é uma das partes mais importante do estudo de desenvolvimento de qualquer combustível. (ARBAB et al., 2013).

2.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O controle de qualidade do combustível é feito por intermédio de análises e ensaios apropriados devendo estes serem relativamente simples e ter boa precisão e reprodutibilidade. Para garantir a qualidade do produto e um desempenho satisfatório, são estabelecidas especificações que podem ser definidas como aquelas que possibilitam um controle adequado da qualidade do produto, sem serem restritivas. Essas especificações, são definidas por diferentes tipos de normas (ASTM – American Society for Testing and Materials, EN – European Norm, ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e elas fornecem métodos de teste e obtenção de dados, assim como limitam a faixa aceitável de cada uma das propriedades do combustível. Entre estas normas, as da ASTM são o padrão mais amplamente seguido mundialmente (ARBAB et al., 2013).

Logo, para atender ao desempenho e emissão padrões do motor, o valor das propriedades do combustível deve estar dentro da faixa limite estipulada pelas normas regulatórias. Algumas vezes, duas ou mais matérias-primas são até mesmo misturadas buscando melhorar as propriedades do combustível final. A especificação brasileira para a gasolina automotiva e conseqüentemente para os demais combustíveis derivados delas, é estabelecida pela Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020 da ANP (ARBAB et al., 2013).

2.4.1 Densidade, viscosidade e velocidade do som

O impacto das propriedades de densidade, viscosidade e velocidade do som de combustíveis é dado principalmente no seu mecanismo de processos hidrodinâmicos no sistema de alimentação de combustível de motores. Este estudo está ganhando importância devido ao aumento das pressões de operação de motores, o que hoje é uma tendência nos modernos sistemas de injeção de combustível. Sendo assim, o conhecimento dessas propriedades físicas é de fundamental importância nos sistemas de injeção de combustível, pois possibilita otimizar seu desempenho, modelar novos sistemas de injeção de combustível em fase de projeto e a até mesmo preparar uma formulação adequada da mistura para que seja atingida uma alta qualidade de combustão (TAT e VAN GERPEN, 2003).

O objetivo do sistema de injeção de combustível é introduzir a quantidade adequada de combustível no motor com energia cinética suficiente para proporcionar uma boa mistura entre o combustível e o ar. Logo, tem-se que o tempo no qual ocorre este processo é particularmente importante porque um tempo de injeção precoce leva a altas temperaturas no motor que causam a formação e emissão de gases nocivos. Sendo assim, os valores de densidade, viscosidade e velocidade do som passam a ser propriedades físicas fundamentais a serem controladas na indústria de combustíveis para motores de combustão interna (TAT e VAN GERPEN, 2003).

A densidade (ρ) é uma propriedade que afeta o desempenho do motor, ou mais especificamente, a bomba injetora, que mede o combustível fornecido ao sistema. Logo, está diretamente relacionado com a massa de combustível injetada na câmara de combustão e, também, com o conteúdo energético disponível (BRANDÃO e SUAREZ, 2018). Tendo em vista que a densidade é definida como a razão entre a massa e o volume, tem-se que se a densidade do combustível for menor, a massa do combustível injetada no motor também será menor para o mesmo volume. Com isso, se menos massa de combustível for transferida para o motor para combustão, a relação estequiométrica é afetada e a mistura ar-combustível torna-se pobre, reduzindo sua eficiência (ARBAB et al., 2013).

Já o controle da viscosidade do óleo combustível, é um aspecto importante a ser estudado para se obter uma combustão eficiente. A viscosidade é uma resistência que o fluido apresenta ao escoamento e essa resistência é definida como o atrito interno que é resultante do movimento de uma camada de fluido em relação à outra. Logo, um óleo combustível de alta viscosidade leva a uma atomização inadequada que, por sua vez, leva a uma combustão incompleta. Assim, um combustível de alta viscosidade impede a atomização correta necessária nos injetores de combustível. Todavia, uma atomização eficiente é a necessidade básica para

que se forme uma mistura apropriada de combustível e ar aquecido, sem a qual, nenhuma ignição ou combustão pode ocorrer. Portanto, é absolutamente importante a definição do valor da viscosidade na faixa correta (OBERGRUBER et al., 2021).

A viscosidade pode ser obtida de duas maneiras diferentes, a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica. A viscosidade dinâmica (η) é normalmente obtida através de procedimentos experimentais e a viscosidade cinemática (ν) é derivada dela através de uma correlação que envolve a densidade da amostra, como mostrado na Equação 1 (OBERGRUBER et al., 2021).

$$\nu = \eta / \rho \quad (1)$$

Para determinar os valores de pressão e velocidade do combustível necessárias para injeção no motor e o tempo desejado é necessário conhecer a velocidade de propagação da onda de pressão através desse fluido, que se dá de maneira igual à velocidade de propagação do som através do combustível. As ondas sonoras são ondas mecânicas, logo, necessitam de um meio para se propagarem e por conta disso, são afetadas também pela densidade da mistura combustível. Assim como a densidade, a velocidade do som que uma mistura combustível apresenta, afeta diretamente o módulo de elasticidade volumétrico do combustível e por consequência, o desempenho do motor de um veículo (TAT et al., 2000).

O módulo de elasticidade volumétrica (β) de uma substância é a medida que representa o quão resistente volumetricamente essa substância é à compressão. Combustíveis menos compressíveis podem causar tempo de injeção antecipado, o que pode produzir pressões e temperaturas de combustão mais altas e por sua vez, acarretam um volume de emissões mais alto e indesejável. O valor do módulo de elasticidade volumétrica pode ser estimado à pressão atmosférica utilizando dados de densidade (ρ) e velocidade do som (c) a partir da Equação 2 (TAT et al., 2000).

$$\beta = c^2 \times \rho \quad (2)$$

Contudo, além de afetar a injeção de combustível no motor, a densidade e a viscosidade são também propriedades frequentemente consideradas em cálculos de correção de volume no mercado de combustíveis e importantes para um devido manuseio do combustível, assim como

para o desenvolvimento de condições ideais de armazenamento (BRANDÃO e SUAREZ, 2018).

2.4.2 Pressão de vapor

A pressão de vapor de um líquido volátil é a pressão, ou a força por unidade de área, exercida sobre as paredes de um recipiente fechado de acordo com uma porção de líquido contido nele que é vaporizada. Para combustíveis automotivos, a pressão de vapor é importante por razões ambientais e de desempenho. Primeiro, porque os motores exigem que o combustível seja vaporizado para queimar, logo, ele deve atender a uma pressão de vapor mínima para garantir que seja volátil o suficiente para vaporizar sob condições de partida a frio. Além disso, os motores também têm um limite máximo para a pressão de vapor definido por preocupações com a vaporização na linha de combustível que pode resultar em bloqueio de vapor ou na linha de combustível (ANDERSEN et al., 2010).

No entanto, o limite mais crítico para a pressão de vapor atualmente deve-se à preocupação ambiental com as emissões evaporativas fora do veículo, que contribuem para a poluição do nosso planeta. Normalmente, é essa preocupação que define a especificação crítica de pressão de vapor máxima para a maioria dos tipos de combustível. Os padrões de gasolina globalmente especificam as pressões de vapor permitidas em função do tipo de combustível e teor de etanol, localização geográfica e até mesmo a estação do ano, apresentando limites mais altos para os meses frios e limites mais baixos para os meses quentes (ANDERSEN et al., 2010).

A pressão de vapor mais frequentemente relatada é a pressão de vapor de Reid (RVP), definida como a pressão de vapor medida a 100°F (37,8°C) em uma câmara com uma razão de volume de vapor/líquido de 4:1 de acordo com um método específico. Os métodos de teste para medir o RVP evoluíram ao longo dos anos. Com o desenvolvimento da tecnologia de combustíveis promovendo uma nova prática de adição de oxigenados à gasolina, o método D323 da ASTM adotado pela primeira vez em 1930 e baseado no método original de 1927 desenvolvido por Reid, passou a não ser mais tão bem aplicável devido ao teor de água presente no teste (ANDERSEN et al., 2010).

A norma ASTM D4953 forneceu uma modificação no teste para permitir a medição da pressão de vapor na gasolina com oxigenados. Já os métodos ASTM D5190, D5191 e D5482 vieram um pouco depois e envolveram automação adicional, volumes de amostra menores e maior precisão. Porém, diferenças sistemáticas nos resultados são esperadas dos vários métodos de pressão de vapor existentes e, para facilitar este entendimento, os resultados são identificados

de forma diferente e apresentam algumas correlações que são utilizadas para fornecer relações entre eles (ANDERSEN et al., 2010).

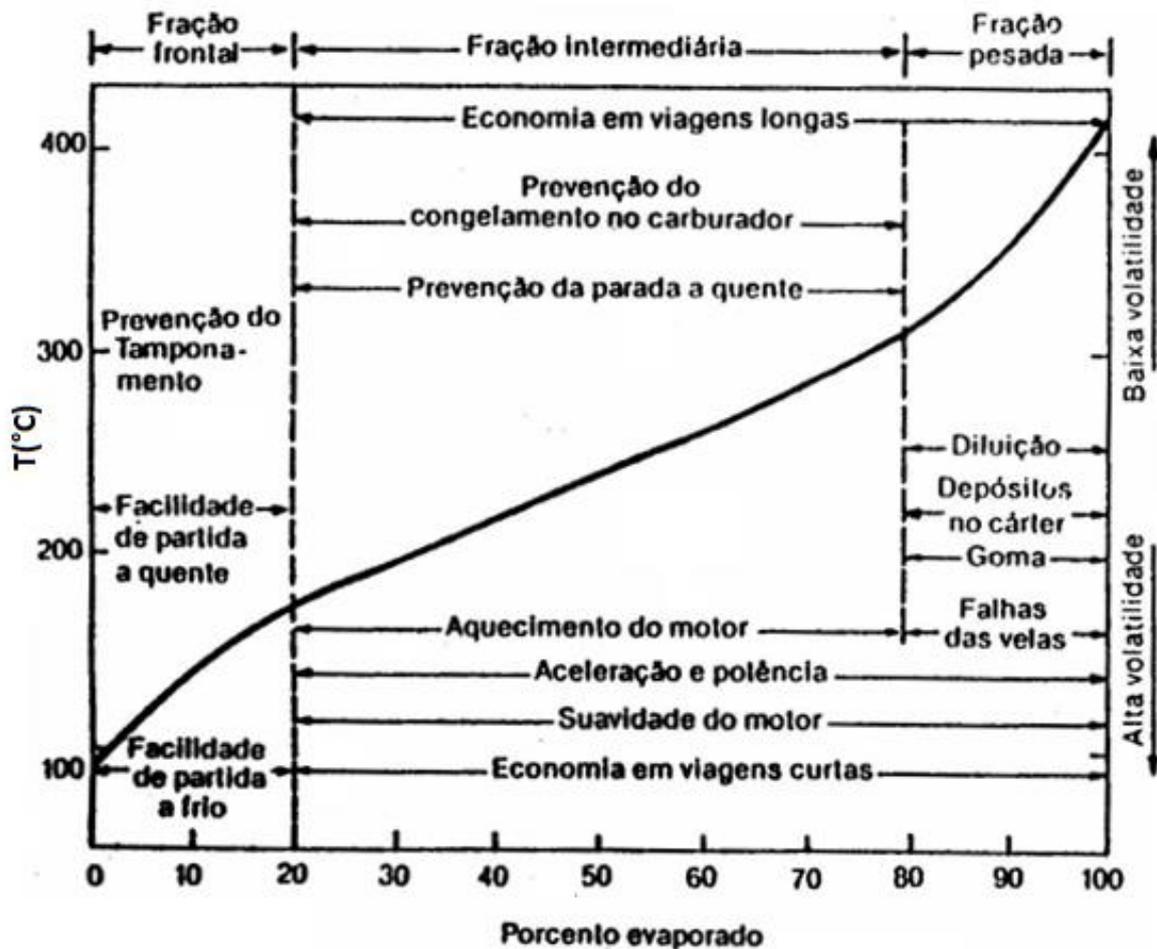
2.4.3. Destilação

A destilação é um dos índices de qualidade mais importantes para avaliar a taxa de evaporação de combustíveis líquidos em diferentes temperaturas, assim como seu conteúdo de componentes leves e pesados. A destilação é um processo primário amplamente utilizado industrialmente, e como método de análise fornece informações qualitativas e quantitativas importantes sobre misturas complexas. A partir da destilação, obtém-se uma curva que é a representação da temperatura de ebulição da mistura líquida em função do volume acumulado de destilado a uma determinada pressão (OBERGRUBER et al., 2021). A curva de destilação fornece informações sobre a faixa de ebulição do combustível e pode ser utilizada para prever sua operação em motores com suas características descrevendo importantes propriedades de volatilidade (ANDERSEN et al., 2010).

Dentre as técnicas de destilação, o método ASTM D86 se destaca pela sua simplicidade. De acordo com a ASTM, a norma D86 padroniza o ensaio de destilação à pressão atmosférica sem o uso de refluxo, em um único estágio teórico de produtos e utilizando uma unidade de destilação laboratorial. Contudo, o teste não fornece os valores exatos. A curva de destilação do ponto de ebulição verdadeiro (TBP) apresenta dados mais próximos do equilíbrio termodinâmico devido ao elevado número de estágios e ao refluxo utilizado no teste. Logo, a curva TBP seria mais adequada, mas essa análise é lenta e utiliza grandes volumes amostrais, o que nem sempre é viável. Desta forma, a curva de destilação obtida através do D86 ganha aplicabilidade em relação à velocidade e quantidade de amostra necessária, mesmo com desvios significativos dos dados termodinâmicos (SANTOS et al., 2021).

A curva de destilação utilizando a norma D86 é um recurso de análise padrão conveniente e amplamente utilizado que descreve a volatilidade das misturas de combustível através da qual pode-se obter alguns valores importantes. As temperaturas máximas nas quais 10%, 50% e 90% da mistura combustível devem ser evaporadas sobre condições definidas, bem como o ponto final de ebulição e a porcentagem do resíduo da destilação são pontos bastante significativos da análise. Estas características, juntamente com a pressão de vapor e a relação vapor/líquido, definem e controlam a partida do motor, sua aceleração, seu aquecimento, sua tendência ao tamponamento e diluição do óleo, assim como, parte da economia de combustível, como mostrado na Figura 10 (ANDERSEN et al., 2010).

Figura 10 – Demonstração de uma curva de destilação para a gasolina e como cada parte da curva pode afetar o funcionamento do motor.



Fonte: Mello, 2008.

O ponto de início da destilação representa o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos mais leves e é a principal causa de perdas de combustível por evaporação durante o bombeamento e armazenamento do combustível. Já o ponto T_{10} expressa a capacidade do combustível de gerar uma proporção suficiente de vapores para dar partida no motor e marca a temperatura na qual 10% do volume de combustível é evaporado, e geralmente é mais baixa no inverno do que no verão. Essa temperatura deve ser suficientemente baixa para assegurar uma partida fácil do motor sob condições normais de temperatura ambiente. Entretanto, uma volatilidade exagerada acaba por aumentar as perdas por evaporação durante o armazenamento e manipulação do produto. Uma temperatura abaixo de 80°C é considerada satisfatória (OBERGRUBER et al., 2021).

O ponto T_{50} representa o teor da fração de trabalho e é a temperatura na qual 50% do volume de combustível é destilado. Este ponto da curva de destilação indica sua capacidade de fornecer uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento do motor que ocorre normalmente durante as acelerações. Quanto mais baixa essa temperatura, mais rapidamente o motor se aquecerá. As características de aquecimento rápido são desejáveis tanto para que se obtenha um bom desempenho do veículo, como para que se possa evitar o desperdício do combustível e dependem das frações intermediárias controladas por essa temperatura, que nas gasolinas atuais, se situa em torno de 115°C . Se este ponto estiver acima de 140°C , o motor apresentará uma aceleração mais lenta do que o normal (OBERGRUBER et al., 2021).

A faixa superior da curva refere-se à propensão a depósitos de combustão e, quando adequada, pode até mesmo reduzir a tendência do combustível à condensação, o que aumenta a eficiência e reduz o desgaste das peças do motor. O ponto T_{90} representa a temperatura na qual 90% do volume do combustível é destilado e a temperatura na qual hidrocarbonetos se condensam na parede do cilindro durante a combustão no motor, dissolvendo a camada de óleo lubrificante. Com o motor trabalhando em torno de sua temperatura normal de operação, seus componentes contribuem para uma economia de combustível, mas, por outro lado, eles apresentam tendência a causar uma distribuição deficiente da mistura. O valor deste ponto não deve exceder os 180°C (OBERGRUBER et al., 2021).

Por fim, tem-se a temperatura final de destilação que está normalmente limitada a um máximo de aproximadamente 215°C . Esta limitação garante que todo o combustível no motor queime e que os resíduos de líquidos pesados não diluam o óleo lubrificante. Resíduos com ponto de ebulição acima de 200°C geralmente não evaporam, mesmo em um motor quente. Eles permanecem na forma de gotículas, que queimam apenas parcialmente. As gotículas são ejetadas na parede do cilindro por um vórtice na câmara de combustão, dissolvem-se na camada de óleo e, assim, reduzem sua viscosidade. As frações de extremidade pesada também estão envolvidas na formação de depósitos na câmara de combustão, na taxa de falha das velas de ignição e na formação de resinas (OBERGRUBER et al., 2021).

2.4.4 Calor de combustão

A medida da energia disponível a partir de um combustível, denominada de calor de combustão ou poder calorífico, é uma importante informação de sua qualidade, sendo essencial na determinação do rendimento térmico de equipamentos para geração de energia ou calor

(FRANCESQUETT et al., 2013). O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor liberada durante a combustão quando uma quantidade unitária do combustível é queimada. Logo, tem-se que um maior poder calorífico do combustível é desejado, pois facilita a liberação de calor durante a combustão e melhora o desempenho do motor em termos de partida a frio, aceleração e potência (ARBAB et al., 2013).

O poder calorífico pode ser expresso como poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS representa a quantidade de energia que é liberada pela combustão de uma quantidade fixa de massa em um calorímetro de volume constante com recuperação de toda a energia de vaporização da água formada pela combustão. A partir dele, obtém-se a entalpia de combustão completa de um combustível com todo o carbono convertido em CO_2 e todo o hidrogênio convertido em H_2O . Já na determinação do poder calorífico inferior, a energia consumida para vaporizar a água formada pela combustão é subtraída do valor final, sendo esta a quantidade de energia liberada quando uma unidade de massa de combustível é queimada a uma pressão constante, com todos os produtos, incluindo a água, no estado gasoso (FRANCESQUETT et al., 2013).

Valores de poder calorífico variam significativamente entre diferentes tipos de combustíveis. Para a determinação do poder calorífico de um combustível é utilizada uma bomba calorimétrica. No Brasil, o teste tem sua metodologia definida pela ANP e descrita na norma ASTM D4809. No entanto, essa metodologia apresenta algumas limitações, uma vez que gera resíduos, apresenta uma baixa frequência analítica, necessita de esforço físico para o fechamento e abertura da câmara de combustão e, apresenta risco físico pela operação de sistemas pressurizados (cilindro de O_2 e câmara de combustão) (FRANCESQUETT et al., 2013).

2.4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Identificar os grupos funcionais em compostos puros e misturas de composição conhecida é relativamente simples, mas para combustíveis constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos, como a gasolina, é uma tarefa desafiadora devido à presença de centenas de moléculas diferentes com composição desconhecida. Logo, uma técnica que se fez adequada para estudar combustíveis complexos de petróleo é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). A RMN tem sido aplicada à química do petróleo desde o início de sua existência comercial e continua a ser uma ferramenta extremamente útil para estudar a química de hidrogênio e carbono de muitos produtos derivados de petróleo, pois ela possibilita a

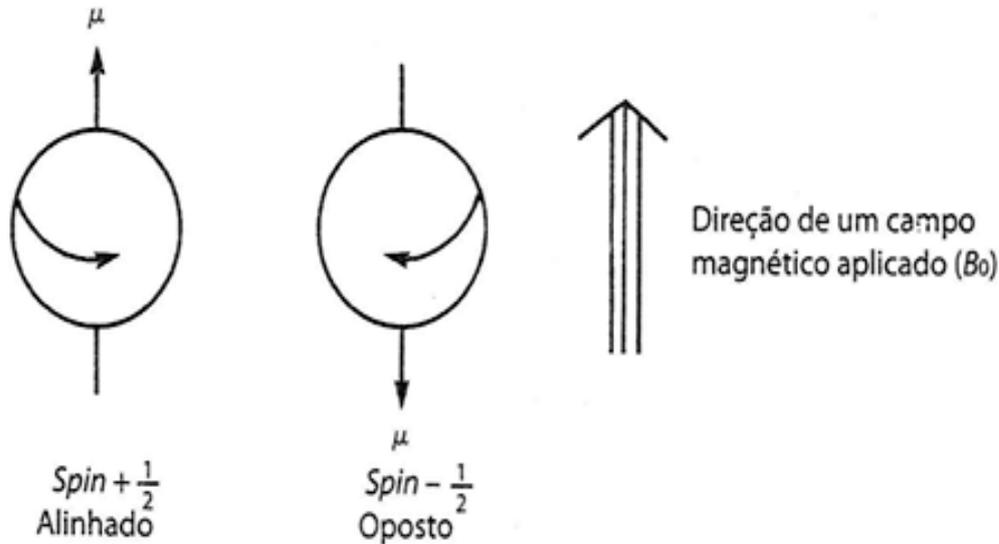
identificação de grupos funcionais e dos arranjos de ligações nas moléculas, oferecendo grande contribuição para o estudo das estruturas dos compostos (ABDUL, 2019).

Os diferentes grupos funcionais que aparecem nos combustíveis podem ser distinguidos usando RMN e até mesmo, grupos funcionais semelhantes com diferentes núcleos vizinhos também apresentam sinais distintos que auxiliam na sua identificação. Isso classifica a espectroscopia de RMN como um dos métodos usuais para análise e caracterização de combustíveis complexos de petróleo (ABDUL, 2019).

A RMN é uma técnica de pesquisa que fornece informações sobre átomos magneticamente distintos de um isótopo estudado, explorando características magnéticas de núcleos atômicos que permitem determinar propriedades físicas e químicas de átomos ou moléculas dos quais eles fazem parte. Neste tipo de análise, os compostos a serem estudados são submetidos a um campo magnético que influencia nos estados de energia dos núcleos que apresentam momento magnético (μ) e momento angular de *spin* (propriedade que permite que estes núcleos se comportem como pequenos ímãs rotativos) diferente de zero, ou seja, aqueles que possuem massa e/ou número atômico ímpar (PAVIA et al., 2014).

Quando nenhum campo magnético está aplicado, todos os estados de *spin* de um determinado núcleo apresentam energia equivalente (degenerada), e em um grupo de átomos, todos os estados de *spin* devem estar igualmente preenchidos. Já sob a aplicação de um campo magnético, os estados de *spin* dos núcleos não apresentam energia equivalente, pois a carga do próprio núcleo, assim como qualquer carga em movimento, gera um campo magnético próprio que pode interagir com o campo aplicado e, também, com outros núcleos que apresentem momento angular de *spin*. Logo, sob um campo magnético aplicado (B_0), o núcleo absorve seletivamente a energia das ondas de radiofrequência e passa a apresentar um momento magnético gerado por sua carga e um momento angular de *spin* que estão sempre alinhados ou opostos a ele, como ilustrado na Figura 11, na qual o núcleo pode apresentar *spin* no sentido horário (+ 1/2) ou anti-horário (- 1/2), com seus momentos magnéticos nucleares apontados em direções opostas (PAVIA et al., 2014).

Figura 11 – Os dois estados de *spin* permitidos para um próton.

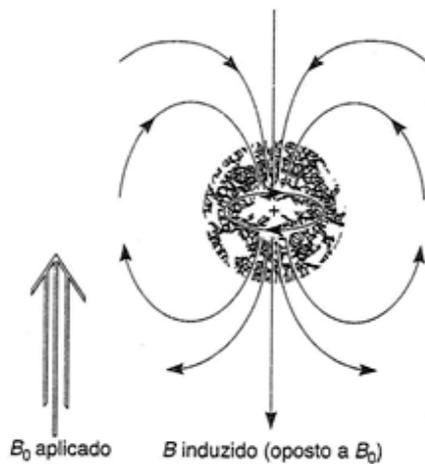


Fonte: Pavia et al., 2014

Quando ocorre a aplicação de um campo e as ondas de radiofrequência são absorvidas pelos núcleos, estes são induzidos a alterar sua orientação de *spin* em relação ao campo aplicado mudando de direção sobre seu próprio eixo de rotação. A absorção de energia é um processo quantizado, e a energia absorvida deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados de *spin* envolvidos. Quanto mais forte o campo magnético aplicado, maior a diferença de energia entre os possíveis estados, e maior sua taxa de precessão. Essa condição é chamada de ressonância, e é tido que o núcleo entra em ressonância com a onda eletromagnética incidente (PAVIA et al., 2014).

Pelo fato de nem todos os núcleos de uma mesma molécula apresentarem ressonância exatamente na mesma frequência, a RMN apresenta grande utilidade para caracterização de compostos. Esta variabilidade se deve ao fato de que os núcleos em uma molécula são cercados por elétrons e existem em ambientes eletrônicos ligeiramente diferentes um do outro com as densidades eletrônicas de suas camadas de valência variando. Estes elétrons que cercam os núcleos, em um campo magnético aplicado, são levados a circular, e esta circulação, chamada de corrente diamagnética local (anisotropia diamagnética), gera um contracampo magnético que se opõe ao campo magnético aplicado (PAVIA et al., 2014). A Figura 12 ilustra esse efeito.

Figura 12 – Blindagem diamagnética de um núcleo causada pela circulação de elétrons de valência.



Autor: Pavia et al., 2014

Como resultado da anisotropia diamagnética, cada núcleo em uma molécula é protegido do campo magnético aplicado em uma extensão que depende da densidade eletrônica ao seu redor. Logo, quanto maior a densidade eletrônica em torno de um núcleo, maior tenderá a ser o campo contrário induzido que se opõe ao campo aplicado. Assim sendo, o contracampo que blinda um núcleo diminui o campo magnético aplicado que o núcleo experimenta, fazendo com que este sofra precessão em uma frequência mais baixa, absorvendo a radiação também nessa frequência mais baixa. Porém, essas diferenças de frequência de ressonância são muito pequenas. Desse modo, não se é medida a frequência exata de ressonância do núcleo e em vez disso, um composto de referência é adicionado à solução e a frequência de ressonância de cada núcleo da amostra é medida em relação à frequência de ressonância dos núcleos da substância de referência (PAVIA et al., 2014).

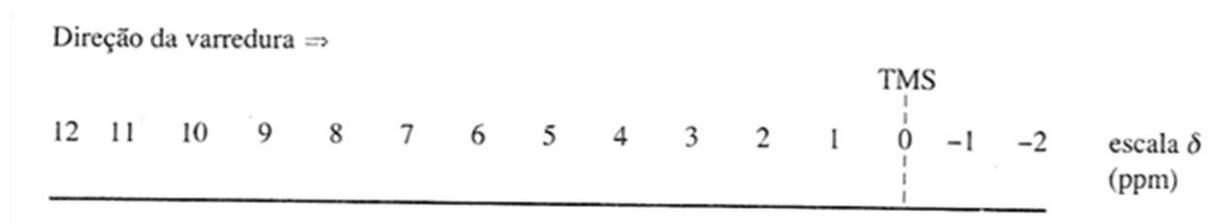
A substância de referência padrão utilizada universalmente é o tetrametilsilano, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, também conhecido como TMS. Assim, quando outro composto é medido, as ressonâncias de seus núcleos são relatadas em termos de quão deslocadas (em Hertz) elas estão daquelas do TMS. Desta forma, uma medida independente do campo chamada de deslocamento químico (δ) é obtida, conforme a Equação 3 (PAVIA et al., 2014).

$$\delta = \frac{(\text{deslocamento em Hz})}{(\text{frequência do espectrômetro em MHz})} \quad (3)$$

Para que um teste de RMN seja realizado, as amostras normalmente são preparadas na forma de solução com solventes apróticos ou deutérios (geralmente CDCl_3), utilizados para diminuir a interferência nos espectros causada pela presença de hidrogênio fora do composto em estudo. Quando a amostra absorve energia e a reorientação dos *spins* nucleares induz um sinal de radiofrequência no plano da bobina do detector, o equipamento responde registrando isso como um sinal de ressonância, ou pico (PAVIA et al., 2014).

O espectrômetro, como ilustrado na Figura 13, faz a varredura dos núcleos indo de valores de δ maiores (mais à esquerda do espectro) a menores valores de δ (mais à direita do espectro) e, à medida que a intensidade do campo aumenta, é obtido um quadro de registro. Conforme cada tipo quimicamente distinto de núcleo entra em ressonância, ele é registrado como um pico no gráfico e uma vez que núcleos altamente blindados precessam mais lentamente do que núcleos relativamente não blindados, é necessário aumentar o campo para induzi-los a precessão. Logo, núcleos altamente blindados aparecem à direita deste gráfico, e núcleos menos blindados aparecem à esquerda (PAVIA et al., 2014).

Figura 13 – Direção da varredura da espectroscopia de RMN.



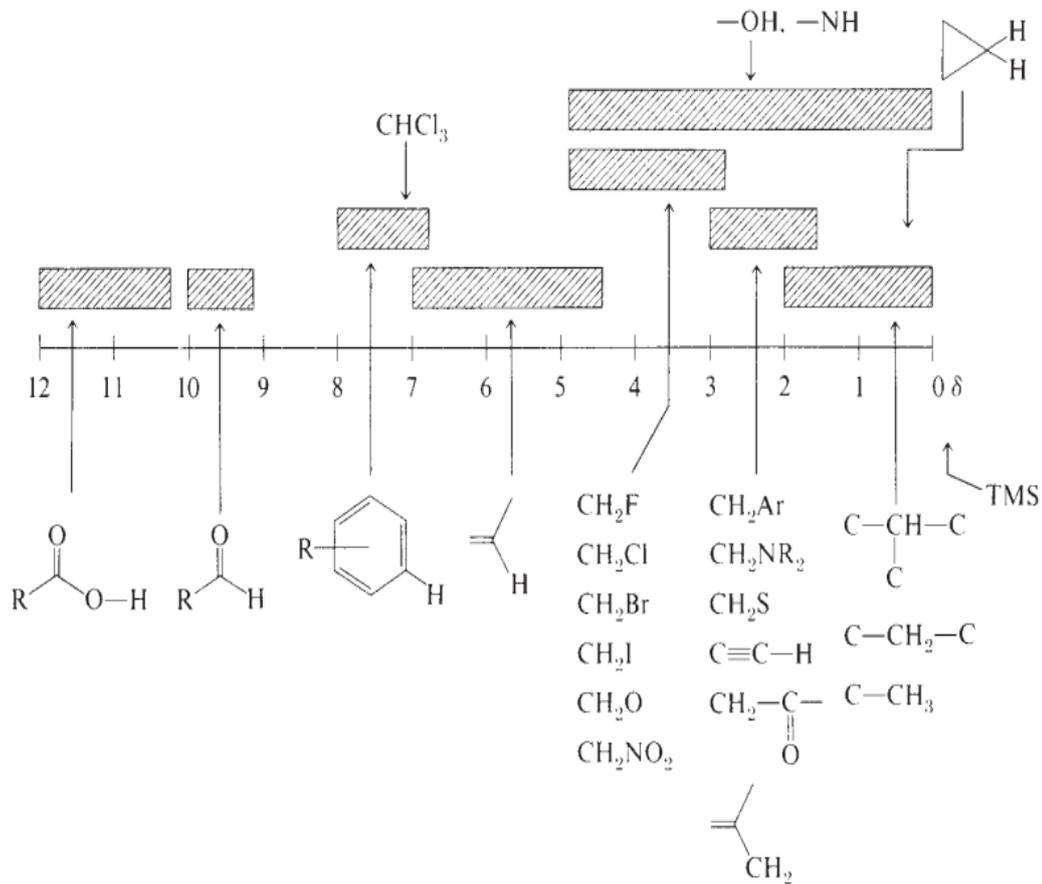
Autor: Pavia et al., 2014

Alguns outros parâmetros como a multiplicidade, que trata do número de sinais em um pico de RMN, decorrente de alterações nos momentos magnéticos entre núcleos adjacentes, e as constantes de acoplamento, que se refere à distância entre dois picos adjacentes de um multipletto simples, uma medida de quão intensamente um núcleo é afetado pelos estados de *spin* dos núcleos vizinhos, também são bastante importantes na análise de um espectro (PAVIA et al., 2014).

A partir dessa análise, a RMN possibilita a identificação de grupos funcionais e dos arranjos de ligações nas moléculas, oferecendo grande contribuição para o estudo das estruturas dos compostos. Utilizando RMN, os combustíveis podem ser caracterizados em termos de frações moleculares ou grupos funcionais que compõem suas moléculas constituintes. Estes combustíveis, são combustíveis de hidrocarbonetos que podem ser desmembrados em alguns

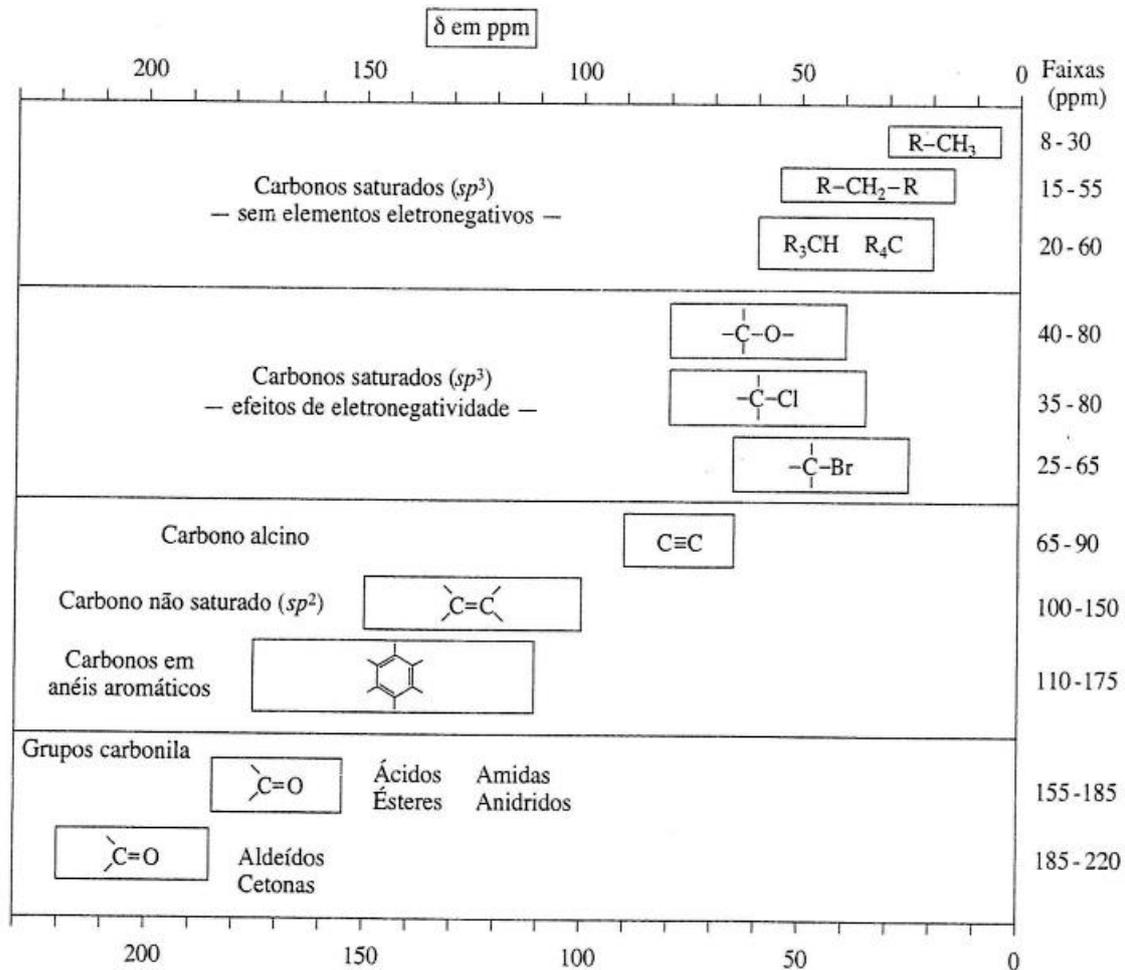
grupos funcionais, sendo eles: grupos parafínicos CH_3 , CH_2 e CH , grupos olefínicos, grupos naftênicos e grupos aromáticos que, de acordo com as Figuras 14 e 15, dão origens a sinais que aparecem em regiões características nos espectros de RMN, tanto para análise de ^1H quanto para a análise de ^{13}C (LEFFLER, 1985). No caso das amostras analisadas, devido à adição de álcoois, também será possível a identificação do grupo hidroxil.

Figura 14 – Deslocamentos químicos característicos para RMN de ^1H .



Autor: Pavia et al., 2014

Figura 15 – Deslocamentos químicos característicos para RMN de ^{13}C .



Autor: Pavia et al., 2014

A espectroscopia por RMN é uma técnica não destrutiva e não invasiva e desta forma, pode ser considerada uma técnica definitiva para a identificação de compostos orgânicos. Além de garantir uma fácil manipulação da amostra a ser analisada, a quantificação por RMN apresenta como vantagens adicionais um baixo tempo de análise e a possibilidade de quantificação de vários analitos em uma mesma análise. Alguns exemplos de sua aplicação são: na preparação e modificação de materiais poliméricos, cerâmicos e compósitos; na caracterização de estruturas químicas produzidas por laboratórios de sínteses orgânicas e inorgânicas; na caracterização de perfis químico-farmacológicos de plantas medicinais, na determinação da estrutura tridimensional de peptídeos, na análise de alimentos, no controle de qualidade de combustíveis, etc. (HALDERMAN e LINDER, 2012).

2.4.6 Octanagem

O desempenho antidetonante de um combustível, está relacionada a sua capacidade de resistir à compressão sem detonar, sob uma determinada condição. A detonação é um fenômeno de combustão anormal que depende de processos físicos e químicos complexos e que estão estreitamente interligados com o projeto do motor e suas condições de operação. Logo, não se pode caracterizar completamente o desempenho antidetonante de uma gasolina através de um ensaio simples, pois este desempenho está relacionado ao motor no qual o combustível será utilizado e às suas condições de operação. Contudo, a qualidade antidetonante de um combustível automotivo é de importância fundamental para seu bom funcionamento e é medido através de seu índice de octano, que expressa sua capacidade de resistir à detonação (ABDELLATIEF et al., 2021).

Este índice pode ser definido com uma relação de equivalência à porcentagem, em volume, de uma mistura contendo isoctano e n-heptano. O resultado é obtido comparando-se a eficiência do combustível à eficiência de misturas de referência primária (PRF), sendo elas de isoctano, que convencionalmente apresenta um índice de 100; e de n-heptano, que apresenta um índice de 0. A escala de octanagem foi criada por Graham Edgar em 1926, e possibilitava apenas a avaliação de combustíveis com índices de octano entre 0 e 100. Porém, com o desenvolvimento de novos processos de refino e uso de aditivos químicos para aumento da octanagem de combustíveis, esta escala precisou ser ampliada para permitir testar combustíveis com índice de octano maior que o convencionado para o isoctano, sendo estes determinados utilizando combustíveis de referência contendo isoctano e chumbo tetra-etila (ABDELLATIEF et al., 2021).

Muitas amostras de combustível apresentam classificação de octanagem variável, tendo em vista que esta depende de sua composição química, pois a estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível apresenta influência na tendência à detonação (ABDELLATIEF et al., 2021). As parafinas de cadeia linear apresentam menor resistência à detonação quando comparadas a parafinas de cadeia ramificada, olefinas e hidrocarbonetos cíclicos; enquanto os naftênicos (cíclicos saturados) apresentam uma maior tendência à detonação quando comparados com os aromáticos (cíclicos insaturados). Sendo assim, um combustível rico em hidrocarbonetos de cadeia linear e longa é, em geral, o que possui maior tendência à detonação. Contrariamente, combustíveis provenientes de reforma catalítica que apresentam elevado teor de aromáticos em sua composição, e de craqueamento catalítico ou

térmico que apresentam elevado teor de olefinas em sua composição possuem baixa tendência à detonação (ANDERSON et al., 2012).

O desempenho antidetonante máximo é obtido quando a mistura ar-combustível é queimada uniformemente dentro da câmara de combustão, até que todo o combustível seja consumido. No entanto, em situações reais, reações indesejáveis envolvendo gases finais não queimados podem resultar na formação de moléculas ou espécies que podem se auto inflamar espontaneamente, causando uma combustão anormal (detonação indesejável do motor) (BRANDÃO e SUAREZ, 2018). O índice de octano consiste em dois valores, sendo eles RON (número de octano de pesquisa) e MON (número de octano do motor), que são determinados por análise em um motor padrão, consistindo essencialmente de um motor monocilíndrico, com taxa de compressão variável, desenvolvido pelo Cooperative Fuel Research Committee – CFR. Os métodos de determinação do poder antidetonante dos combustíveis são padronizados pela ASTM conforme descritos na ASTM D2699 para o RON e na D2700 para o MON (ANDERSON et al., 2012).

Em ambos os métodos, a relação ar-combustível é ajustada para fornecer intensidade máxima de detonação ao operar com o combustível de teste. A taxa de compressão é então ajustada para obter a intensidade de detonação padrão. O método de teste MON é um desdobramento do método RON e visa analisar o desempenho antidetonante do combustível aumentando a severidade das condições de operação do motor. No teste de RON, a velocidade do motor é mantida a 600 RPM e no teste de MON, a velocidade é aumentada para 900 RPM. Logo, o valor de RON se correlaciona melhor com baixa velocidade do motor e condições de batidas leves, assim como, o valor de MON se correlaciona melhor com condições de detonação de alta velocidade do motor e alta temperatura. Consequentemente, RON sempre apresenta uma classificação de octanagem mais alta do que MON para a mesma amostra de gasolina (ANDERSON et al., 2012).

Até o momento, não existe um modo totalmente satisfatório de correlacionar os resultados para MON e RON obtidos nos métodos laboratoriais com os obtidos em operação na estrada para todos os tipos de veículos. Então, a ASTM passou a utilizar uma correlação aproximada à qual deu o nome de índice antidetonante (AKI), definida como a média aritmética dos valores de MON e RON obtidos previamente. O índice antidetonante, tem sido historicamente usado nas especificações de combustível dos EUA. No entanto, RON agora é reconhecido como um melhor preditor de potencial de detonação do que MON ou AKI para motores modernos (ANDERSON et al., 2012).

Já a diferença entre os dois resultados (RON – MON) é chamada de sensibilidade à octanagem e depende da natureza do petróleo e do seu processo de refino. De um modo geral, quando dois combustíveis possuem o mesmo RON, aquele que apresenta a maior sensibilidade terá o melhor desempenho antidetonante na estrada. A explicação para isso está relacionada às trajetórias de temperatura e pressão no cilindro sob operação limitada por detonação em motores modernos. A cinética química associada à combustão de combustíveis com alta sensibilidade gera atrasos de ignição mais longos à medida que a temperatura diminui para uma determinada pressão. Consequentemente, os combustíveis com alta sensibilidade exibem maior resistência à detonação em motores modernos e são, portanto, mais adequados para permitir ganhos de eficiência (HIRSHFELD et al., 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa, foram estudadas misturas combustíveis contendo (gasolina + álcoois) que pudessem ser possíveis alternativas aos combustíveis já utilizados em motores de combustão interna *flex fuel*. Foram preparadas misturas binárias de gasolina + álcool em toda a faixa de composições para serem testadas e avaliadas de acordo com normas regulamentadoras vigentes. A gasolina utilizada foi fornecida pela Raízen Combustíveis (BIP Terminal de São Paulo) e os álcoois utilizados foram etanol ($\geq 99,9\%$) e *n*-butanol ($\geq 99,5\%$) absolutos, ambos da marca Merck de grau analítico.

3.1 AMOSTRAGEM

Para cada álcool, foram preparadas misturas contendo de 10 a 100% (v/v) do álcool na gasolina base com intervalos de 10% (v/v) nas soluções. As misturas foram então, identificadas pela letra que representa o álcool utilizado e sua porcentagem em volume presente na amostra, com a amostra de gasolina pura sendo identificada por G, como mostrado na Tabela 2. As misturas foram preparadas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LACOM) do Centro Universitário FEI, que foi mantido a uma temperatura constante de 20°C para reduzir perdas por evaporação durante a preparação das amostras.

Tabela 2 – Amostras preparadas de álcool-gasolina com adição de etanol e butanol.

Amostra	Composições	Amostra	Composições
E10	10% etanol, 90% gasolina	B10	10% butanol, 90% gasolina
E20	20% etanol, 80% gasolina	B20	20% butanol, 80% gasolina
E30	30% etanol, 70% gasolina	B30	30% butanol, 70% gasolina
E40	40% etanol, 60% gasolina	B40	40% butanol, 60% gasolina
E50	50% etanol, 50% gasolina	B50	50% butanol, 50% gasolina
E60	60% etanol, 40% gasolina	B60	60% butanol, 40% gasolina
E70	70% etanol, 30% gasolina	B70	70% butanol, 30% gasolina
E80	80% etanol, 20% gasolina	B80	80% butanol, 20% gasolina
E90	90% etanol, 10% gasolina	B90	90% butanol, 10% gasolina
E100	100% etanol	B100	100% butanol

Fonte: Autor.

As soluções foram preparadas em frascos especiais com vedação para evitar perdas por evaporação. Um grupo de 18 misturas (gasolina + etanol) e (gasolina + butanol) foram criadas, assim como amostras de gasolina, etanol e *n*-butanol puros, totalizando 21 amostras. Foram

preparadas 3 amostras de 50 mL para cada composição (totalizando um volume de 150 mL para cada mistura) que foram utilizadas nos testes propostos.

3.2 DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM

A densidade e velocidade do som das amostras foram determinadas, em uma faixa de temperatura entre 20°C e 35°C, com intervalos de 5°C, utilizando um analisador de densidade e velocidade do som fabricado pela Anton Paar (Modelo DSA 5000 M) (Figura 16). Esse equipamento mede as mudanças na frequência de oscilação de um tubo de vidro, causadas pela amostra e obtém as velocidades do som utilizando uma técnica de tempo de propagação com frequência de 3 MHz. O núcleo do aparelho é um densímetro de tubo vibratório (VTD) de comprimento de cerca de 15 cm e diâmetros externo e interno de cerca de 6 e 2 mm, respectivamente. Este instrumento VTD (DSA 5000 M) pode ser utilizado para medidas de densidade altamente precisas em uma faixa de 0 a 3 g·cm⁻³ e de velocidade do som na faixa de 1000 a 2000 m·s⁻¹. A temperatura do equipamento é controlada por um sistema interno Peltier do próprio DAS 5000 M (PAAR).

Figura 16 – Densímetro Anton Paar DSA 5000 M.



Fonte: Autor.

Cerca de 4 mL de cada amostra foram injetados manualmente no densímetro por intermédio de uma seringa especial, até que o tubo oscilador do equipamento fosse completamente preenchido com a verificação de que não existiam bolhas ao longo do volume do tubo. Cada medida foi realizada em duplicata. Os testes foram rodados com *scan* de temperatura e o aparelho foi bem limpo e seco entre uma análise e outra, utilizando acetona como agente secante e a bomba de ar do próprio equipamento. A análise foi realizada seguindo

as recomendações da ASTM D4052 (Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter).

3.3 VISCOSIDADE

As medidas da viscosidade dinâmica das amostras à pressão atmosférica foram realizadas utilizando um viscosímetro-densímetro rotativo Stabinger automatizado, Modelo SVM 3000, também fabricado pela Anton Paar (Figura 17). O equipamento apresenta a geometria de cilindro coaxial, que permite a realização de medidas simultânea da densidade (ρ) e das viscosidades dinâmica (η) e cinemática ($\nu = \eta / \rho$) de líquidos, para uma faixa de 0,2 a 20 mPa·s. Os testes foram realizados em 4 temperaturas diferentes, de 20°C a 35°C, com intervalos de 5°C. A temperatura do equipamento é controlada por um sistema interno Peltier do próprio SVM 3000 (PAAR).

Figura 17 – Viscosímetro rotativo Stabinger automatizado SVM 3000 da Anton Paar.



Fonte: Autor.

Fazendo uso do mesmo procedimento adotado no DAS 5000 M, cerca de 4 mL de cada amostra foram injetados manualmente no viscosímetro por intermédio de uma seringa especial, até que o tubo de análise fosse completamente preenchido com a verificação de que não existiam bolhas ao longo do volume de análise. Cada medida foi realizada em duplicata. Os testes foram rodados com ajuste de temperatura e o aparelho foi bem limpo entre uma análise e outra, utilizando acetona como agente secante. Os experimentos foram realizados seguindo

as recomendações da ASTM D445 (Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids and Calculation of Dynamic Viscosity).

3.4 PRESSÃO DE VAPOR

O Equivalente de Pressão de Vapor Seco (DVPE) das misturas foi determinado fazendo uso de um aparelho Herzog HVP 972 (Figura 18), o qual possui câmara de medição de alumínio niquelado com um volume total de 5 cm³ e que pode fornecer pressão de vapor de até 1000 kPa (145 psi), em uma faixa de temperatura entre 0 e 100°C (BRANDÃO e SUAREZ, 2018). Os testes foram realizados de acordo com o método padrão ASTM D5191 (Standard Test Method for Vapor Pressure) e para sua realização, a amostra foi aspirada e introduzida em uma câmara de teste controlada termostaticamente a 37,8°C (100°F) com a razão vapor-líquido mantida na proporção de 4:1. Os resultados de DVPE, em quilopascal (kPa), foram calculados automaticamente pela pressão total da câmara (amostra + pressões parciais dissolvidas de ar). Cada medida foi realizada em duplicata com o teste para a amostra contendo 10% (v/v) de etanol tendo sido refeita 5 vezes. Entre um teste e outro, o equipamento foi devidamente limpo com acetona sendo aspirada para dentro da câmara de teste.

Figura 18 – Aparelho Herzog HVP 972.



Fonte: Autor.

3.5 DESTILAÇÃO

As destilações foram realizadas em um destilador automático Herzog HDA 627 (Figura 19) seguindo a norma ASTM D86 (Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure). O ensaio consiste em destilar 100 cm³ de amostra e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens destilam. O aparato experimental para sua realização consiste em um balão de destilação, contendo a amostra a ser destilada, que é colocado sobre uma fonte de calor com uma rolha de um material inerte utilizada para selar o frasco. Nesta rolha, é colocado um dispositivo de medição de temperatura em uma posição específica seguindo a especificação da norma de referência. A saída lateral do frasco é introduzida em um condensador, que está associado a um banho de resfriamento. Finalmente, uma proveta de volume calibrado é utilizada para recuperar o destilado. Cada medida foi realizada somente uma vez.

Figura 19 – Destilador automático Herzog HDA 627.



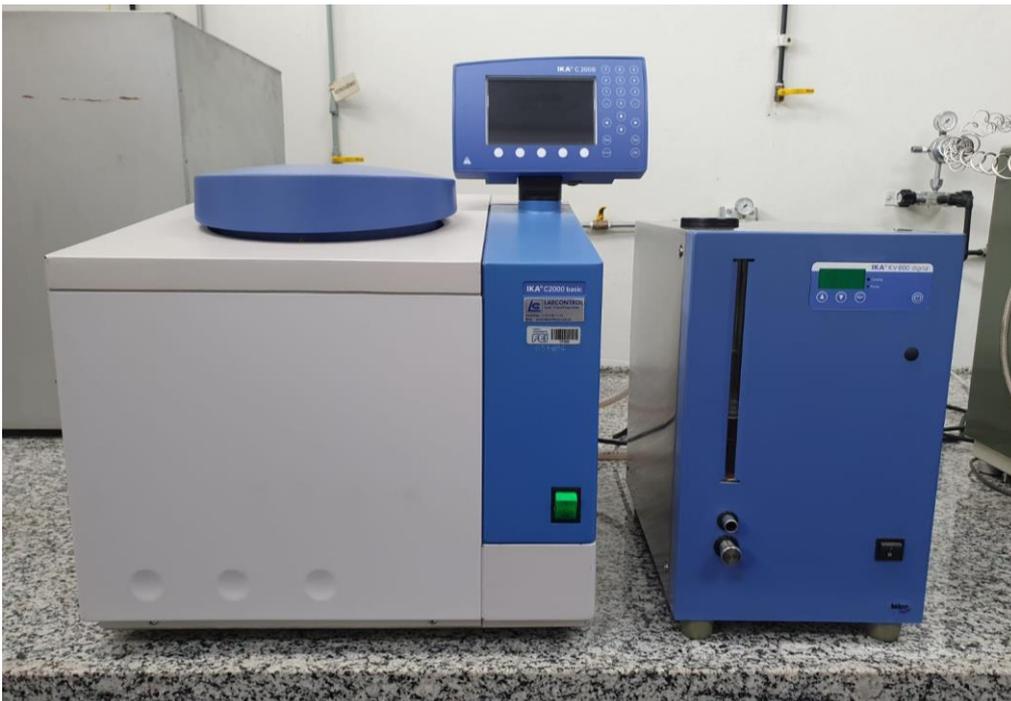
Fonte: Autor.

O destilador é acoplado a um computador e durante a ocorrência do teste, através de um software computacional, os resultados obtidos a partir da destilação das amostras são automaticamente convertidos e representados em gráficos com as porcentagens de destilado e as temperaturas correspondentes, obtendo-se a curva de destilação. Entre cada um dos testes realizados, todos os aparatos utilizados foram bem lavados e secos utilizando acetona.

3.6 CALOR DE COMBUSTÃO

Os testes para obtenção do calor de combustão das misturas de combustíveis foram realizados levando em consideração a norma ASTM D4809 (Standard Test Method For Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter). Foi queimado 1 g de cada amostra em um calorímetro de combustão fabricado pela IKA (Modelo C2000) (Figura 20) que mede o valor calorífico bruto da mistura. O equipamento é um calorímetro de bomba isoperbólica, na qual uma quantidade da amostra (1 g) é adicionada na bomba e carregada lentamente com oxigênio puro (> 99,95% (v/v)). O equipamento inclui além da bomba, um controlador de temperatura da água, o qual é ajustado a uma determinada temperatura (20°C) que mantém a diferença entre a temperatura da amostra e do meio. Cada medida foi realizada em duplicata.

Figura 20 – Calorímetro IKA-C2000.



Fonte: Autor.

3.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As análises via RMN de hidrogênio (RMN-H) e carbono (RMN-C) foram realizadas utilizando como solvente o clorofórmio deuterado (CDCl_3) na seguinte proporção em microlitros (10:750) da amostra para o solvente. As amostras foram preparadas com pipeta automática em pequenos tubos cilíndricos de vidro.

Para realização da análise, os tubos contendo as amostras são suspensos no espaço entre as faces das peças polares de um ímã e são girados em torno de seu eixo para garantir que todas as partes da solução sejam submetidas a um campo magnético relativamente uniforme. Neste mesmo espaço magnético há uma bobina conectada a um gerador de radiofrequência que fornece a energia eletromagnética utilizada para alterar as orientações de rotação dos núcleos (PAVIA et al., 2014). Cada medida foi realizada somente uma vez. As análises foram realizadas em um espectrômetro de RMN Bruker Avance III de 600 MHz (Figura 21), do Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

Figura 21 - Espectrômetro de RMN Avance III 600 HD da Bruker.



Fonte: Autor.

3.8 OCTANAGEM

As análises de octanagem das misturas combustíveis foram realizadas pela obtenção de seu espectro de infravermelho de meia-onda em um analisador de gasolina PetroSpec GS-PPA-I, modelo GS1000 plus VOC (Figura 22). Os valores de interesse foram os valores de MON e RON obtidos com base, respectivamente, nas normas ASTM D2700 (Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel) e D2699 (Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel), com o valor de AKI sendo calculado posteriormente. O Analisador de Processo Portátil com Sensor de Gás (GS PPA) da PetroSpec utiliza análise de infravermelho médio, método que utiliza luz infravermelha média para analisar uma amostra de combustível possibilitando determinar sua composição e prever propriedades.

Figura 22 – Analisador de gasolina PetroSpec GS-PPA-I, modelo GS1000 plus VOC.



Fonte: Autor.

O sistema de aspiração da amostra é iniciado e a célula de teste é preenchida com aproximadamente 10 cm³ de combustível. O equipamento está conectado a um computador por meio de um software. As análises foram realizadas comparando os espectros de misturas à base de gasolina com os de um banco de dados de referência do fabricante. Cada medida foi realizada em duplicata. Entre cada um dos testes realizados, a limpeza interna do equipamento foi realizada utilizando-se éter de petróleo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os dados obtidos para os experimentos realizados com uma análise e avaliação das propriedades físico-químicas, assim como da qualidade das misturas combustíveis em estudo. É importante destacar que até este momento, uma gasolina de boa qualidade, isto é, conforme e adequada ao consumo, deve atender integralmente às especificações técnicas estabelecidas pela Resolução nº 807/2020, independentemente de sua origem. Os dados obtidos para as misturas combustíveis foram comparados e analisados com aqueles especificados na norma.

4.1 ASPECTO VISUAL

As amostras preparadas de gasolina-etanol e gasolina-butanol resultaram completamente em misturas homogêneas de coloração amarelada (gasolina) até totalmente incolor (álcoois), à medida que a gasolina foi diluída em maiores concentrações de álcool. Ao longo da realização das etapas experimentais do projeto, pôde-se observar o fenômeno de oxidação das amostras, em que a tonalidade amarela da gasolina utilizada mudava para a tonalidade marrom, o que poderia influenciar algumas propriedades. O fenômeno da oxidação foi evitado preparando as amostras no dia das realizações das medidas. Logo, as amostras passaram a ser preparadas somente no dia que seriam utilizadas.

4.2 DENSIDADE

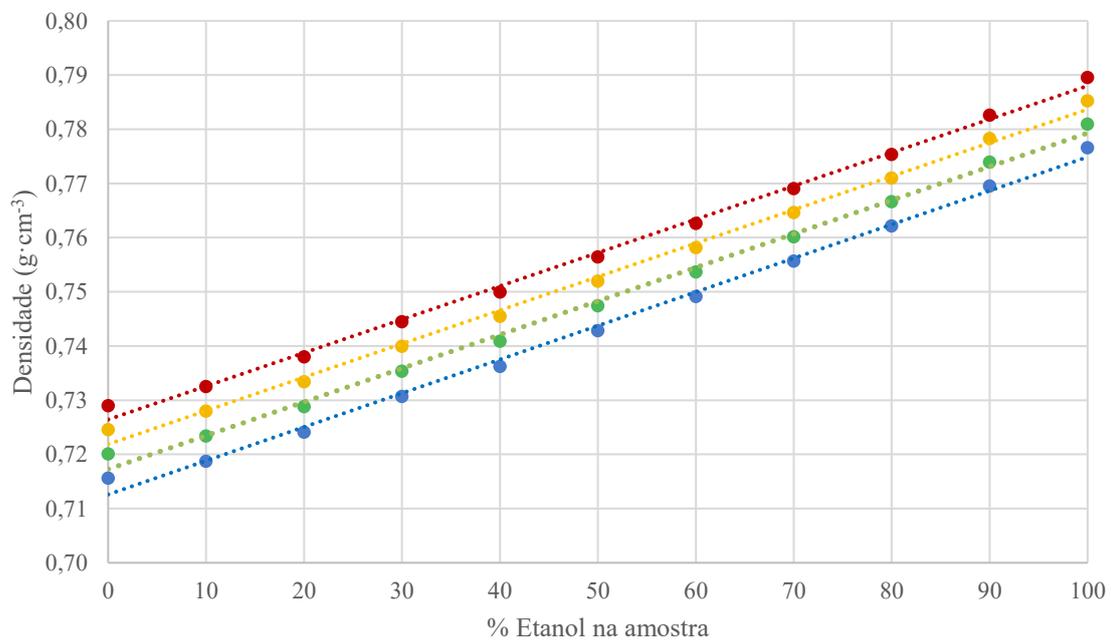
Os testes de densidade para as amostras de combustíveis foram realizados de acordo com a norma ASTM D4052 (Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter) para testes realizados usando um densímetro digital. Foram obtidos valores para cada amostra em 4 temperaturas diferentes, sendo elas 20, 25, 30 e 35°C, que estão listados na Tabela 3.

A partir dos valores obtidos, foram traçados gráficos de densidade para as misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol nas 4 temperaturas analisadas, em toda faixa de composição, tendo seus inícios nos valores obtidos para gasolina pura (com 0% de álcool na amostra) até o valor obtido para o álcool puro (com 0% de gasolina na amostra). As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados para as misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol, respectivamente.

Tabela 3 – Valores de densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) obtidos para as amostras analisadas

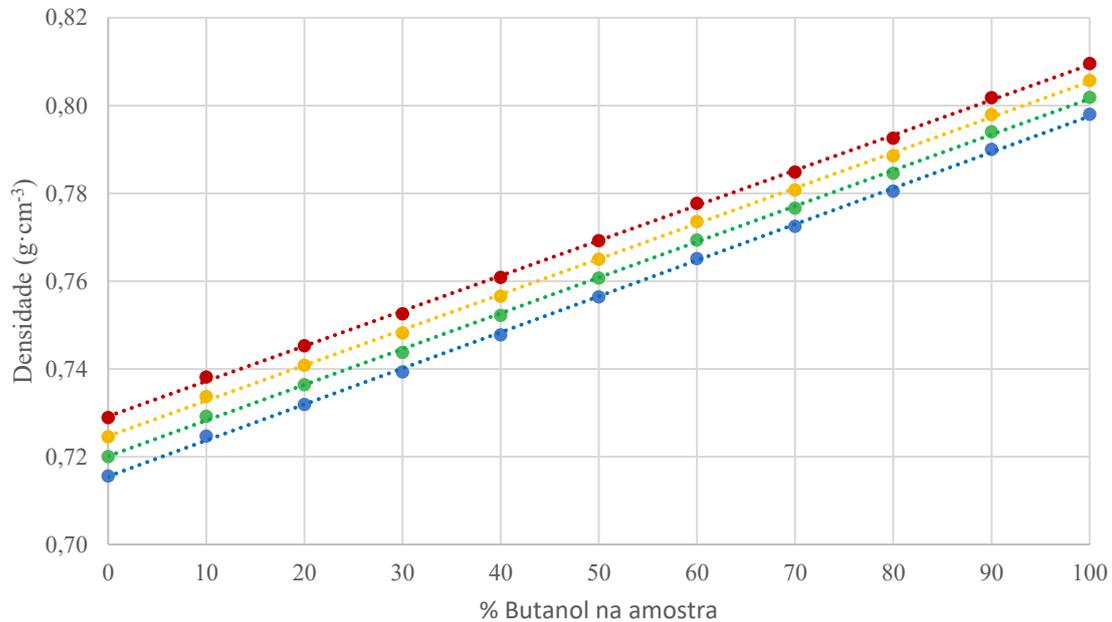
	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)								
	20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
G	0,728952	0,724533	0,720075	0,715591	0,728952	0,724533	0,720075	0,715591	G
E10	0,732498	0,727958	0,723364	0,718724	0,738191	0,733734	0,729248	0,724726	B10
E20	0,737977	0,733411	0,728792	0,724116	0,745300	0,740886	0,736436	0,731940	B20
E30	0,744465	0,739925	0,735328	0,730668	0,752576	0,748209	0,743796	0,739343	B30
E40	0,749974	0,745449	0,740868	0,736242	0,760747	0,756542	0,752189	0,747792	B40
E50	0,756417	0,751935	0,747397	0,742808	0,769239	0,765003	0,760723	0,756395	B50
E60	0,762602	0,758153	0,753655	0,749107	0,777731	0,773584	0,769389	0,765153	B60
E70	0,769014	0,764612	0,760153	0,755653	0,784834	0,780760	0,776644	0,772493	B70
E80	0,775369	0,771006	0,766598	0,762145	0,792557	0,788567	0,784536	0,780471	B80
E90	0,782598	0,778275	0,773911	0,769502	0,801833	0,797947	0,794017	0,790051	B90
E100	0,789557	0,785271	0,780950	0,776591	0,809562	0,805749	0,801904	0,798031	B100

Fonte: Autor.

Figura 23 –Valores de densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes lineares.

Fonte: Autor.

Figura 24 – Valores de densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes lineares.



Fonte: Autor.

Para ambos os sistemas estudados, é possível notar que, para uma determinada temperatura, as densidades das amostras das misturas de combustível variam aproximadamente de forma linear com a composição. Porém, as misturas estudadas entre a gasolina e os álcoois não são ideais, tendo em vista que as forças intermoleculares entre as espécies químicas puras (etanol-etanol, gasolina-gasolina e butanol-butanol) são diferentes das forças intermoleculares entre as espécies nas misturas (gasolina-etanol e gasolina-butanol). Além disso, há os efeitos estruturais decorrentes das diferenças entre os volumes molares dos componentes puros, ocasionado expansão ou contração do volume quando a solução é formada (ANTON et al., 2015).

Assim, os efeitos físicos, químicos e estruturais podem afetar o volume da mistura fazendo com que ele seja diferente da soma dos volumes de seus componentes, gerando uma diferença chamada de “volume de excesso”. Isso acontece, porque quando algum desses dois álcoois é misturado à gasolina, as forças intermoleculares são reduzidas, por grande parte devido à diferença de polaridade das moléculas em contato e, quando o volume de excesso é positivo, a densidade da solução acaba por ser menor que a ideal. Contudo, é importante

observar que a maior densidade de ambos os álcoois em comparação com a gasolina base, compensa esta diferença (ANTON et al., 2015).

Para um maior controle da densidade de cada combustível comercializado, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) por meio da Resolução ANP nº 807 de 23/01/2020 uniformizou essas medidas especificando um valor mínimo de $0,715 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 20°C para gasolina do tipo C (gasolina com adição de etanol anidro). A especificação visa inibir a comercialização de gasolinas excessivamente leves com o intuito de conferir maior autonomia aos veículos, pela diminuição no consumo de combustível e, também, com o objetivo de atender aos atuais requisitos de níveis de emissões progressivamente mais rigorosos.

Em relação à especificação da ANP para densidade, as amostras de misturas combustíveis analisadas tanto para o etanol quanto para o *n*-butanol se encontram dentro da norma. O valor mais baixo de densidade a 20°C obtido foi de $0,728952 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a gasolina pura, como pode ser observado na Tabela 3.

4.3 VELOCIDADE DO SOM

Os valores da velocidade do som foram obtidos, em toda faixa de composição, nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores de velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para as amostras analisadas.

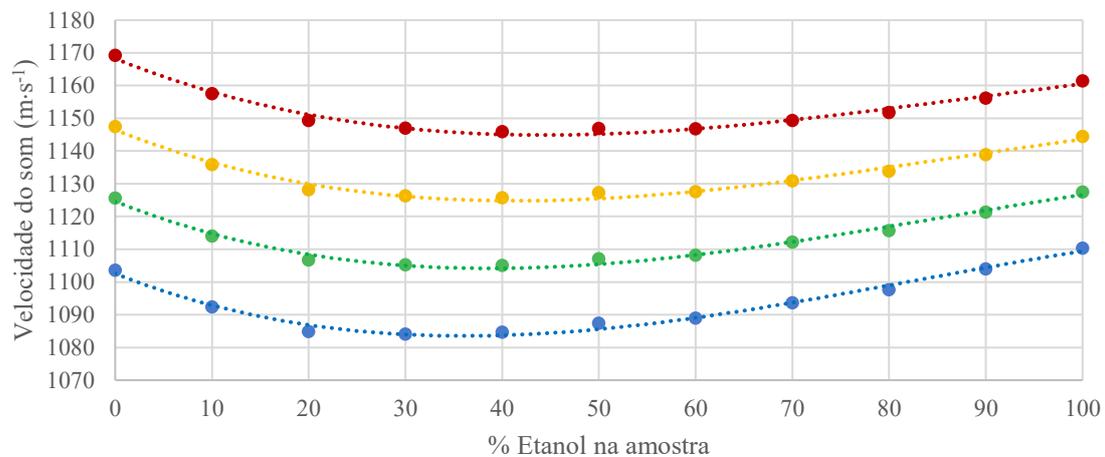
	Velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)								
	20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
G	1169,19	1147,50	1125,63	1103,55	1169,19	1147,50	1125,63	1103,55	G
E10	1157,46	1135,80	1113,96	1092,33	1171,22	1149,98	1128,61	1107,05	B10
E20	1149,33	1128,12	1106,66	1084,87	1176,30	1155,29	1133,87	1112,86	B20
E30	1146,99	1126,24	1105,19	1084,07	1182,85	1162,30	1141,50	1120,77	B30
E40	1145,92	1125,68	1104,98	1084,63	1191,22	1171,-7	1150,71	1130,42	B40
E50	1146,84	1127,23	1107,07	1087,33	1200,72	1181,07	1161,23	1141,17	B50
E60	1146,80	1127,51	1108,19	1088,98	1212,21	1193,15	1173,57	1154,38	B60
E70	1151,73	1133,78	1115,66	1097,57	1221,47	1202,93	1183,95	1165,26	B70
E80	1156,17	1138,84	1121,36	1103,94	1232,20	1214,26	1195,89	1177,80	B80
E90	1156,17	1138,84	1121,36	1103,94	1245,65	1228,47	1211,09	1193,72	B90
E100	1161,36	1144,45	1127,47	1119,29	1256,95	1240,30	1223,23	1206,48	B100

Fonte: Autor.

A partir dos valores obtidos, foram traçados gráficos de velocidade do som para as misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol nas 4 temperaturas analisadas cobrindo toda

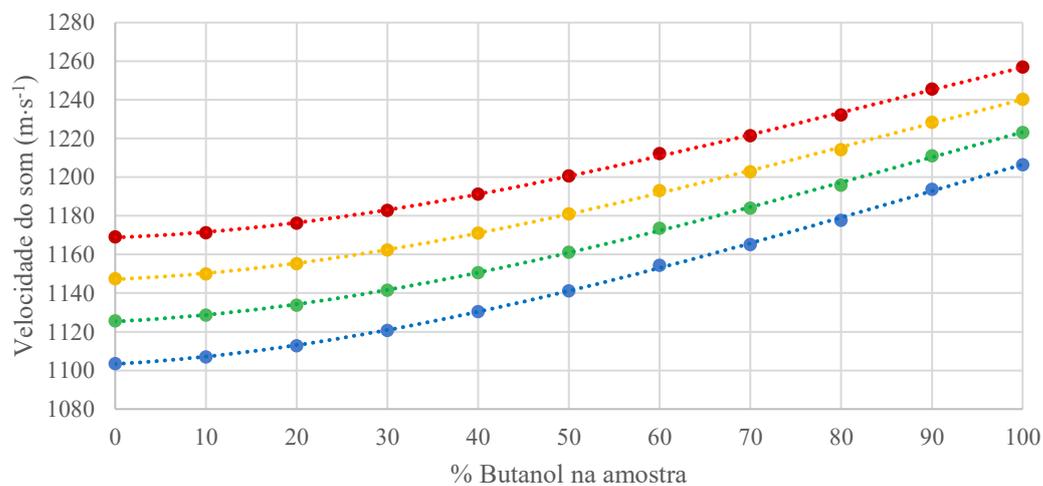
faixa de composição, tendo seus inícios nos valores obtidos para gasolina pura (com 0% de álcool na amostra) até o valor obtido para o álcool puro (com 0% de gasolina na amostra). As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados para as misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol, respectivamente.

Figura 25 – Valores de velocidade do som ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

Figura 26 – Valores de velocidade do som (m/s) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

A partir dos gráficos traçados, é possível comparar as velocidades do som obtidas para misturas contendo etanol e butanol e pode-se observar que os valores não seguem uma tendência linear. Através dos resultados, foi possível concluir que as velocidades diminuem à medida que a temperatura aumenta, e com a ajuda de dados obtidos na literatura, conclui-se que a velocidade aumenta à medida que o número de carbonos ou a massa molar dos álcoois aumentam. Observa-se também na literatura, que para diferentes hidrocarbonetos, a velocidade do som aumenta com o aumento do número de carbono (WANG e NUR, 1991).

O resultado obtido com valores mais altos para misturas contendo butanol, era esperado, pois sabe-se que as ondas sonoras são ondas mecânicas longitudinais e, sendo assim, necessitam de um meio para se propagarem, sendo diretamente proporcionais a sua densidade. Porém, pode-se notar que para misturas contendo etanol, o comportamento da velocidade do som em função da composição tem um ponto de mínimo. Isso, possivelmente, ocorre devido à formação de misturas azeotrópicas entre moléculas de etanol e gasolina.

As ondas sonoras são propagadas por compressão e rarefação sucessivas do meio. Logo, a velocidade de propagação do som em um fluido é a velocidade de propagação da onda longitudinal, que é dada em termos de densidade e de módulo de elasticidade volumétrica (DAVIES, 1993).

O módulo de elasticidade volumétrica de uma substância é a medida que representa o quão resistente essa substância é à compressão. A partir dos valores de densidade e velocidade do som previamente expressos nas Tabelas 3 e 4 e a partir da Equação 2 apresentada na Seção 2.4.1, foi possível calcular os valores para o módulo de elasticidade volumétrica das amostras, os quais são apresentados na Tabela 5.

Por serem diretamente proporcionais, os valores calculados para o módulo de elasticidade volumétrica apresentaram o mesmo comportamento da velocidade do som e, no qual os valores do módulo de elasticidade para as misturas de gasolina-butanol apresentam valores maiores de que as misturas gasolina-etanol, significando que o butanol confere à gasolina uma maior resistência à compressão, característica que afeta diretamente o desempenho do motor de um veículo.

Tabela 5 – Valores do módulo de elasticidade volumétrica (MPa) obtidos para as amostras nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

Módulo de elasticidade volumétrica (MPa)									
	20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
G	996,48	954,03	912,37	871,46	996,48	954,03	912,37	871,46	G
E10	981,34	939,10	897,63	857,57	1012,62	970,33	928,89	888,19	B10
E20	974,84	933,38	892,55	852,24	1031,26	988,86	946,81	906,48	B20
E30	979,41	938,53	898,16	858,69	1052,95	1010,79	969,18	928,71	B30
E40	984,82	944,60	904,59	866,13	1079,65	1037,53	996,00	955,57	B40
E50	994,87	955,44	916,01	878,21	1109,03	1067,12	1025,80	985,03	B50
E60	1002,94	963,82	925,55	888,35	1142,84	1101,28	1059,65	1019,64	B60
E70	1015,84	977,80	940,28	903,75	1170,96	1129,79	1088,65	1048,91	B70
E80	1028,51	991,10	954,18	918,13	1203,35	1162,68	1122,01	1082,68	B80
E90	1046,12	1009,39	973,15	937,78	1244,16	1204,21	1164,62	1125,80	B90
E100	1064,92	1028,52	992,73	957,34	1279,05	1239,52	1199,88	1161,61	B100

Fonte: Autor.

Os motores de automóveis mais comuns nos dias de hoje, operam comprimindo o combustível a uma alta pressão e injetando-o no cilindro em que o combustível é inflamado. A injeção começa quando a pressão no injetor excede uma pressão crítica, conhecida como pressão de abertura do bico (TATA et al., 2000).

Como o tempo de injeção do combustível no motor é um parâmetro muito importante que influencia significativamente todas as suas características de funcionamento, e por consequência, seu desempenho, se faz necessário o estudo das propriedades físicas do combustível como densidade e velocidade do som. Sua importância se deve principalmente ao fato de que o tempo de injeção influencia na qualidade da mistura ar-combustível que é injetada no motor e, conseqüentemente, influencia também no processo de combustão provocando emissões indesejáveis. (KEGL, 2006).

A diminuição do tempo de injeção do combustível no motor diminui a pressão máxima no cilindro alcançando uma menor taxa de pico de transferência de calor, o que leva a temperaturas menores fazendo com que as emissões indesejáveis sejam reduzidas. Por outro lado, a diminuição do tempo de injeção do combustível leva a um aumento no consumo de combustível (KEGL, 2006). Um módulo de elasticidade volumétrico mais alto resulta em uma maior velocidade do som na mistura de combustível provocando a uma transferência mais rápida da onda de pressão da bomba de combustível para a agulha do injetor. (BOEHMAN et al., 2004).

Quando este valor é muito alto, pode ser causado um atraso no tempo de injeção do combustível, o que pode levar a um aumento na quantidade de combustível consumido durante a fase pré-misturada da combustão (KEGL, 2006). Já um combustível menos compressível resultará em um aumento mais rápido da pressão na câmara que pode causar tempo de injeção antecipado, e isso pode produzir maiores pressões e temperaturas de combustão (TATA et al., 2000).

A velocidade do som de combustíveis não é regulada pela ANP.

4.4 VISCOSIDADE

Os testes de viscosidade cinemática e dinâmica para as amostras de combustíveis foram realizados de acordo com a norma ASTM D445 (Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids and Calculation of Dynamic Viscosity). O teste foi realizado utilizando um viscosímetro digital capaz de medir a viscosidade cinemática e a densidade, e automaticamente já calculava a viscosidade dinâmica.

Foram obtidos valores para as viscosidades cinemática e dinâmica, em função da composição, nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C. Os valores obtidos para a viscosidades cinemática e dinâmicas estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 – Valores de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para as amostras a diferentes temperaturas e composições – continua.

	Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)								
	20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
G	0,58349	0,55123	0,53000	0,49181	0,58349	0,55123	0,53000	0,49181	G
E10	0,61923	0,58536	0,54476	0,50964	0,66810	0,63492	0,60384	0,57476	B10
E20	0,69386	0,64573	0,60055	0,53874	0,76947	0,71359	0,67179	0,62508	B20
E30	0,79362	0,72237	0,67765	0,61888	0,89087	0,82167	0,76346	0,71026	B30
E40	0,89211	0,82274	0,76120	0,70358	1,1049	1,0053	0,92833	0,85499	B40
E50	1,0011	0,90468	0,84103	0,78928	1,3809	1,2408	1,1294	1,0309	B50
E60	1,1009	0,99235	0,91953	0,84050	1,7011	1,5196	1,3739	1,2450	B60
E70	1,1969	1,0858	1,0040	0,92654	2,0478	1,8209	1,6356	1,4754	B70
E80	1,3123	1,1762	1,0839	0,99636	2,5085	2,1923	1,9595	1,7587	B80
E90	1,4266	1,2912	1,1866	1,0927	3,0960	2,7044	2,4031	2,1422	B90
E100	1,5518	1,3904	1,2753	1,1725	3,6534	3,2199	2,8482	2,5309	B100

Fonte: Autor.

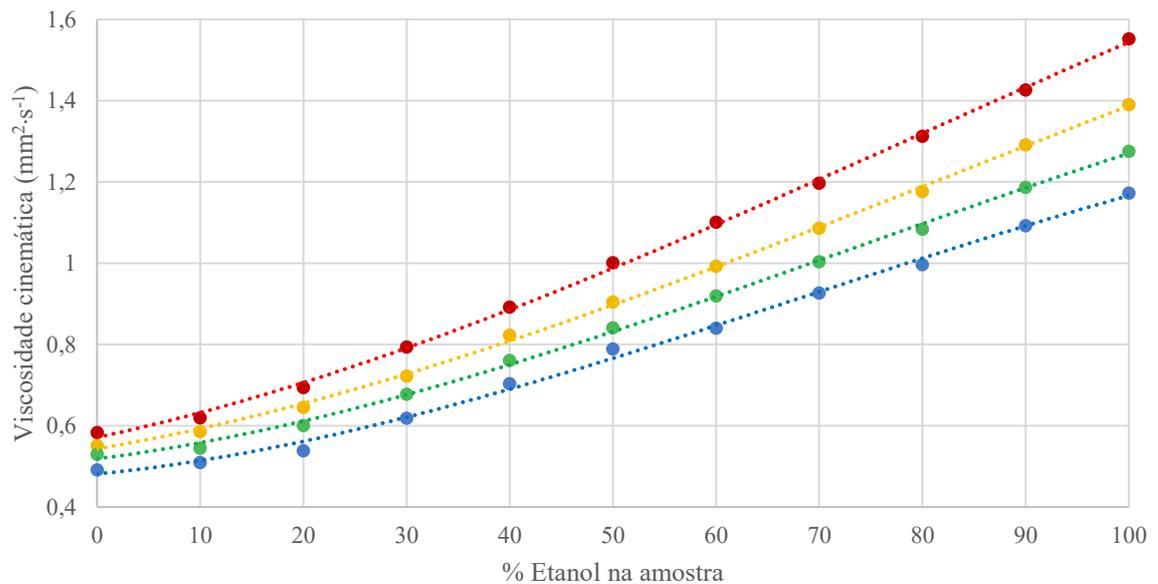
Tabela 7 – Valores de viscosidade dinâmica (mPa·s) obtidos para as amostras a diferentes temperaturas.

	Viscosidade dinâmica (mPa·s)								
	20°C	25°C	30°C	35°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
G	0,42404	0,39861	0,38057	0,35106	0,42404	0,39861	0,38057	0,35106	G
E10	0,45533	0,42534	0,39325	0,36620	0,49316	0,46585	0,44034	0,41652	B10
E20	0,51905	0,47601	0,43518	0,38967	0,57307	0,52857	0,49452	0,45721	B20
E30	0,59194	0,54074	0,50450	0,45113	0,66931	0,61392	0,56688	0,52414	B30
E40	0,66906	0,60528	0,56223	0,49920	0,84009	0,76003	0,69720	0,63870	B40
E50	0,75694	0,68009	0,62842	0,55703	1,0617	0,94844	0,85851	0,77823	B50
E60	0,83912	0,75218	0,69281	0,62936	1,3221	1,1747	1,0565	0,95184	B60
E70	0,92875	0,82928	0,76183	0,68425	1,6063	1,4207	1,2696	1,1379	B70
E80	1,0172	0,90657	0,83069	0,75915	1,9852	1,7279	1,5366	1,3719	B80
E90	1,1206	0,99628	0,91042	0,83383	2,4784	2,1572	1,9075	1,6920	B90
E100	1,2264	1,0877	0,99185	0,90673	2,9573	2,5939	2,2835	2,0191	B100

Fonte: Autor.

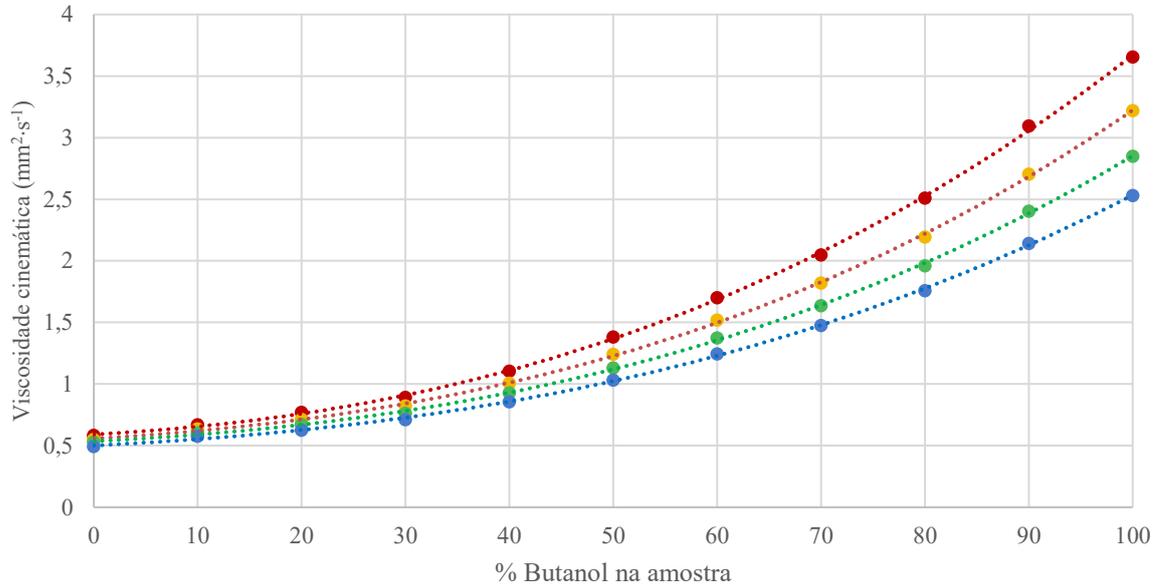
As Figuras 27 e 30 apresentam o comportamento das viscosidades para os sistemas estudados, em função da composição, nas diferentes temperaturas.

Figura 27 – Valores de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.



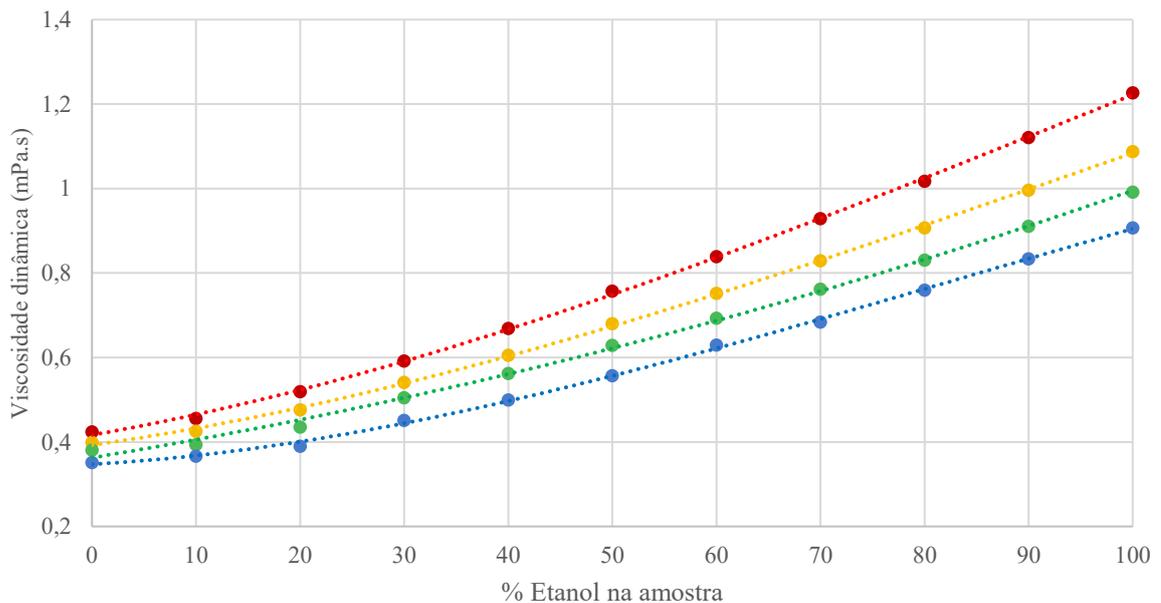
Fonte: Autor.

Figura 28 – Valores de viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.



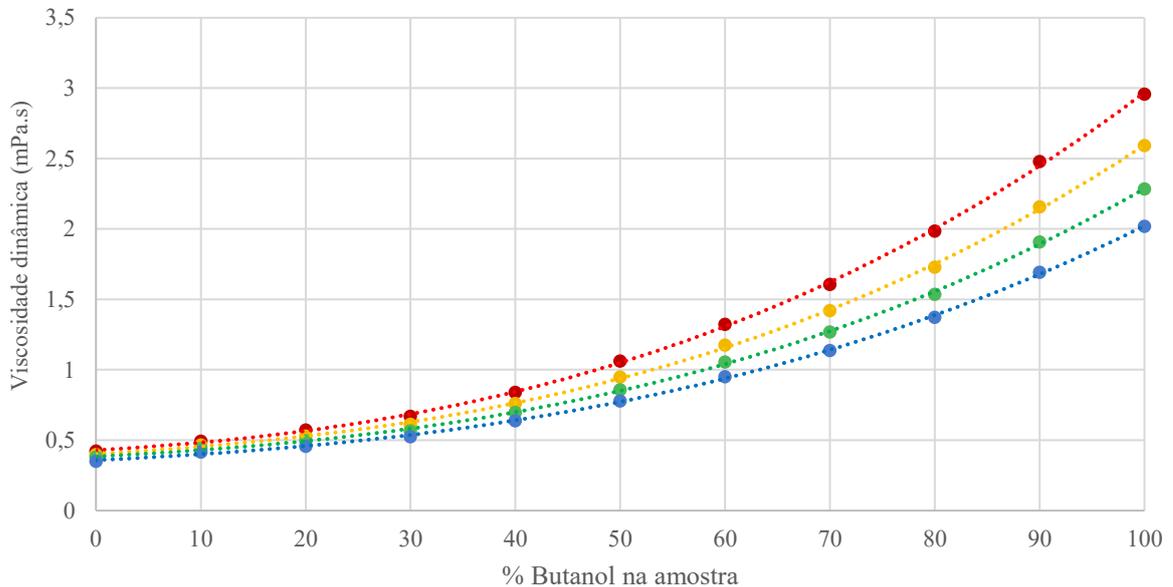
Fonte: Autor.

Figura 29 – Valores de viscosidade dinâmica (mPa.s) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

Figura 30 – Valores de viscosidade dinâmica (mPa.s) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes temperaturas e composições: ●, 20 °C; ●, 25 °C; ●, 30 °C; ●, 35 °C; Linhas tracejadas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

A partir das figuras, foi possível observar que os valores das viscosidades aumentam com o aumento da concentração dos álcoois de forma não linear. A viscosidade dos álcoois geralmente aumenta com o aumento do número de carbonos e a posição do grupamento hidroxila (-OH) (OBERGRUBER et al., 2021).

Assim como a densidade e a velocidade do som, a viscosidade de uma mistura combustível também é bastante importante no processo de combustão, pois afeta diretamente o desempenho do motor de um veículo através de seu sistema de injeção de combustível no motor.

A viscosidade da mistura influencia diretamente a quantidade de combustível que é levado pelo êmbolo da bomba de combustível e pela agulha no bico injetor de combustível e, sendo assim, apresenta efeito sobre o tempo de injeção de combustível no motor (BOEHMAN et al., 2004). O impacto mais direto de um aumento de viscosidade, é diminuir a quantidade de vazamento de combustível. Esse vazamento reduzido permite que a pressão se desenvolva mais rapidamente o que pode contribuir para diminuir o tempo de injeção. Já a diminuição da viscosidade favorece o processo de atomização da mistura, o que pode resultar em um aumento na potência do motor.

4.5 PRESSÃO DE VAPOR

Os testes de pressão de vapor para os sistemas estudados foram realizados de acordo com a norma ASTM D5191 (Standard Test Method For Vapor Pressure Of Petroleum Products). Foram obtidos valores para cada amostra mantendo uma temperatura fixa de 37,8°C, como indicado na norma. Os valores obtidos para as amostras estão listados na Tabela 8.

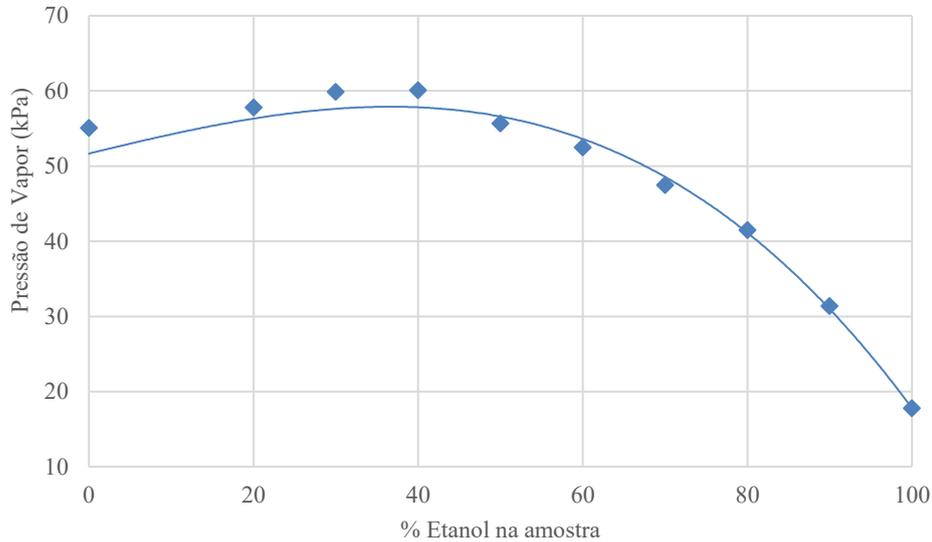
Tabela 8 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para as amostras em todo espectro de composição em uma temperatura fixa de 37,8°C.

Pressão de vapor (kPa)			
G	55,1	55,1	G
E10	-	52,9	B10
E20	57,8	52,1	B20
E30	59,9	50,5	B30
E40	60,1	46,3	B40
E50	55,7	43,7	B50
E60	52,5	36,0	B60
E70	47,5	33,2	B70
E80	41,5	27,1	B80
E90	31,4	17,6	B90
E100	17,8	7,6	B100

Fonte: Autor.

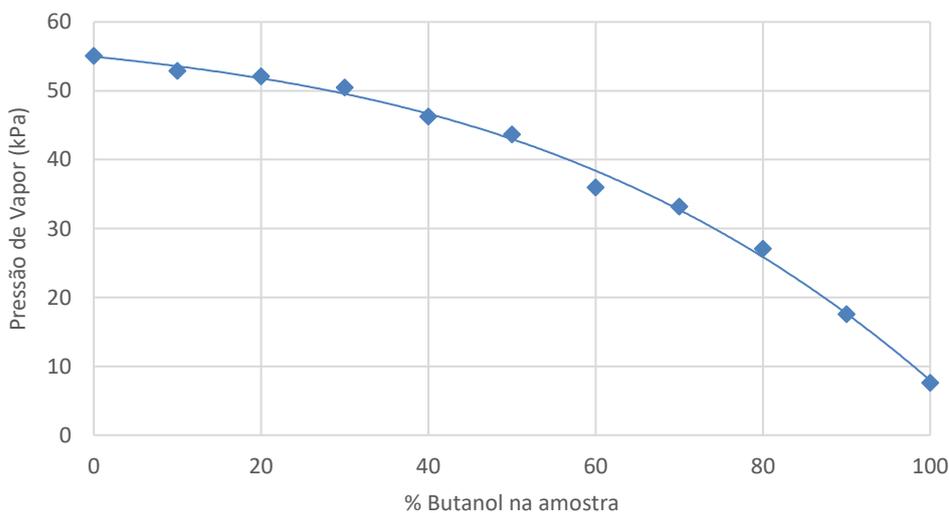
As Figuras 31 e 32 apresentam o comportamento da pressão de vapor para os sistemas estudados, em função da composição a temperatura de 37,8°C.

Figura 31 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol em toda faixa de composição à temperatura de 37,8°C: ◆, Experimental; Linha sólida representa ajuste polinomial.



Fonte: Autor.

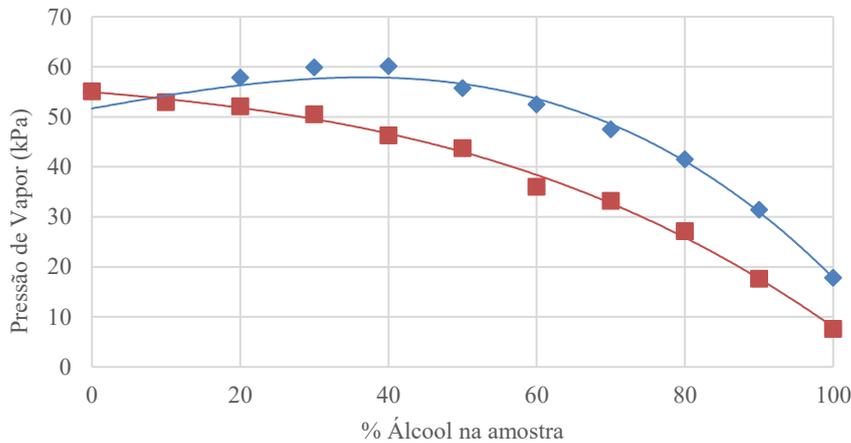
Figura 32 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol em toda faixa de composição à temperatura de 37,8°C: ◆, Experimental; Linha sólida representa ajuste polinomial.



Fonte: Autor.

Para uma melhor comparação do comportamento da pressão de vapor entre os dois álcoois, foi traçado um gráfico para os sistemas gasolina-etanol e gasolina-butanol, em faixa de composição, na temperatura 37,8°C (Figura 33).

Figura 33 – Valores de pressão de vapor (kPa) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol e gasolina-butanol em todo espectro de composição na temperatura fixa de 37,8°C: ◆, experimental (etanol); ■, experimental (butanol); Linhas sólidas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

A pressão de vapor de misturas combustíveis é utilizada para caracterizar sua volatilidade. Combustíveis de baixa pressão de vapor tem problemas de partida a frio e maior produção de fuligem, enquanto combustíveis de alta pressão de vapor são associados ao *vapor lock* (OBERGRUBER et al., 2021). A partir da Figura 33, pode-se observar que a adição de *n*-butanol na gasolina resultou em uma maior diminuição na pressão de vapor, quando comparado com o etanol. Isso era esperado uma vez que a pressão de vapor do butanol é menor do que a do etanol. E o leve aumento da pressão de vapor para misturas com concentrações de etanol mais baixas, pode ter sido causado pela formação de compostos azeotrópicos entre as moléculas de gasolina e etanol, o que não ocorre com a adição de butanol.

A pressão de vapor de combustíveis apresenta uma grande influência nas emissões de hidrocarbonetos por evaporação do tanque de combustível dos veículos e quanto mais alta, mais presentes se fazem as emissões de compostos indesejados. Com os regulamentos de emissões por evaporação cada vez mais rigorosos para veículos leves, tornam-se fundamentais os esforços para controlar a pressão de vapor da gasolina. Para isso, esses regulamentos normalmente especificam um valor máximo para pressão de vapor, que no Brasil, de acordo com a Resolução ANP nº 807 de 23/01/2020 vigente, é de 69,0 kPa. Porém, por outro lado, a operação do motor (partida e aquecimento em clima frio) pode ter problemas se a pressão de vapor do combustível for muito baixa. Para as misturas de álcool-gasolina analisadas, nenhuma das composições ultrapassou o valor limite de 69,0 kPa delimitado pela ANP. Entretanto,

valores bastante baixos foram obtidos para misturas de gasolina-etanol acima de 75% (v/v) e misturas de gasolina-butanol acima de 50% (v/v), as quais poderiam impedir um bom funcionamento do motor.

4.6 DESTILAÇÃO

Os testes de destilação para as amostras de combustíveis foram realizados de acordo com a norma ASTM D86 (Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure). Foram obtidos valores de temperatura à medida que quantidades específicas das misturas foram evaporadas. Foram obtidos valores de temperatura para evaporação de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95 e 100% da amostra. Os valores obtidos para as misturas gasolina-álcool estão listados nas Tabelas 9 e 10 para o etanol e o *n*-butanol, respectivamente.

As Figuras 34 e 35 mostram as curvas de destilação para cada amostra para as misturas gasolina-etanol e gasolina-butanol, respectivamente. As curvas de destilação individuais para cada amostra estão exibidas no Apêndice A.

Tabela 9 – Valores de temperatura (°C) obtidos para a destilação de uma porcentagem determinada das misturas gasolina-etanol a diferentes composições.

% Destilado	T (°C)										
	G	E10	E20	E30	E40	E50	E60	E70	E80	E90	E100
0	31,6	39,5	39,5	39,7	40,0	42,3	43,2	47,0	52,8	61,3	74,4
5	48,5	51,7	51,3	52,3	53,5	56,5	58,1	62,5	67,2	71,8	74,9
10	55,0	54,7	54,9	56,2	57,7	61,1	63,2	67	70,5	73,4	75,3
15	60,5	57,4	58,2	59,7	61,2	64,4	66,7	69,6	72,3	74,2	75,4
20	65,7	59,7	60,7	62,2	63,7	66,6	68,9	71,2	73,2	74,5	75,4
30	76,3	63,3	64,5	66,2	67,8	69,8	71,7	73,1	74,3	74,9	75,4
40	87,8	72,9	67,7	69,0	70,3	71,9	73,2	74,0	74,8	75,2	75,4
50	100,2	99,2	70,1	71,2	72,1	73,2	74,1	74,7	75,1	75,3	75,5
60	112,2	112,1	88,2	72,7	72,9	74,1	74,8	75,1	75,3	75,4	75,5
70	126,4	126,4	118,3	72,6	74,4	74,9	75,2	75,4	75,6	75,5	75,5
80	143,1	141,8	136,5	132,4	74,3	75,6	75,8	75,8	75,8	75,5	75,5
85	152,9	153,5	148,9	144,9	138,1	75,3	76,1	76,1	75,9	75,7	75,5
90	168,4	168,7	162,8	162,0	154,4	150,4	76,2	76,5	76,1	75,7	75,5
95	199,5	195,7	192,0	195,2	184,7	181,4	174,1	166,2	76,4	76,1	75,5
100	202,7	200,9	199,1	198,6	196,1	193,2	187,7	180,2	77,5	76,2	75,5

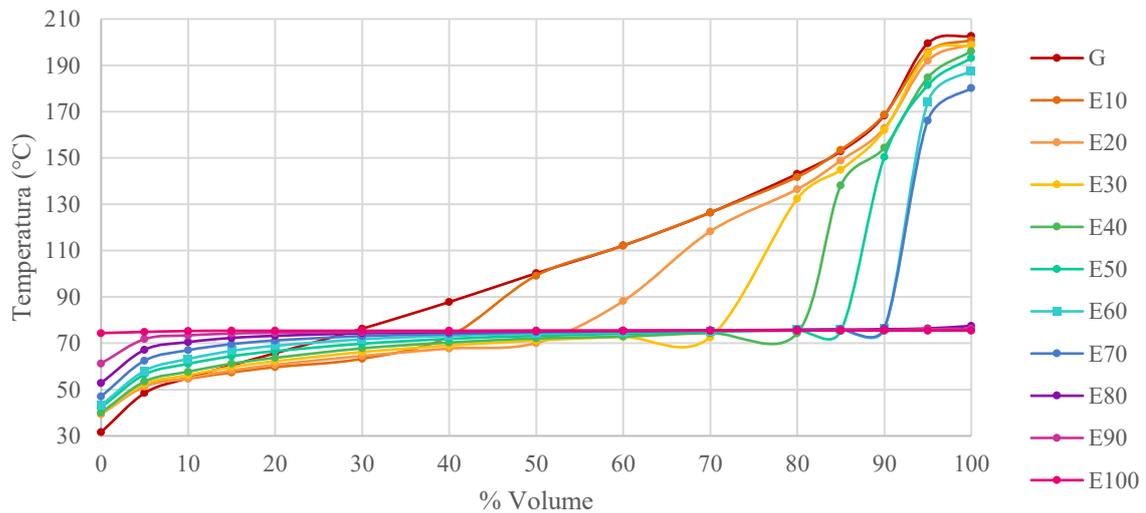
Fonte: Autor.

Tabela 10 – Valores de temperatura (°C) obtidos para a destilação de uma porcentagem determinada das misturas gasolina-butanol a diferentes composições.

% Destilado	T (°C)										
	G	B10	B20	B30	B40	B50	B60	B70	B80	B90	B100
0	31,6	34,8	35,3	37,3	37,3	27,0	41,1	58,7	51,7	71,2	110,7
5	48,5	53,9	56,7	60,7	61,3	63,8	70,3	94,5	91,7	105,5	111,7
10	55,0	60,7	64	68,9	70,9	75,6	83,3	101,8	102,4	109,4	112,4
15	60,5	66,5	70,2	75,8	78,5	84,9	91,8	105,8	107,4	111,2	113,0
20	65,7	71,7	75,7	81,8	84,8	91,9	98,1	108,4	109,6	112,0	113,1
30	76,3	80,8	85,6	91,3	95,4	101,3	106,0	111,0	111,9	112,8	113,3
40	87,8	89,7	93,7	98,9	102,6	107,0	110,0	112,2	112,7	113,1	113,4
50	100,2	97,1	100,4	104,5	107,7	110,2	111,8	113,0	113,1	113,3	113,4
60	112,2	105,0	105,6	108,6	110,3	111,7	112,7	113,4	113,4	113,4	113,5
70	126,4	120,4	110,3	110,9	112,2	112,9	113,4	113,7	113,6	113,6	113,5
80	143,1	141,9	119,4	113,5	113,6	113,8	113,9	114,0	113,8	113,6	113,5
85	152,9	153,5	148,3	115,8	114,6	114,3	114,2	114,3	113,9	113,7	113,5
90	168,4	167,8	163,1	158,2	116,3	115,3	114,8	115,1	114,0	113,9	113,5
95	199,5	196,1	191,9	186,3	186,4	187,2	117,9	118,3	114,9	114,4	113,5
100	202,7	205	202,4	201,5	194,6	193,7	145,7	176,1	117,3	123,7	113,5

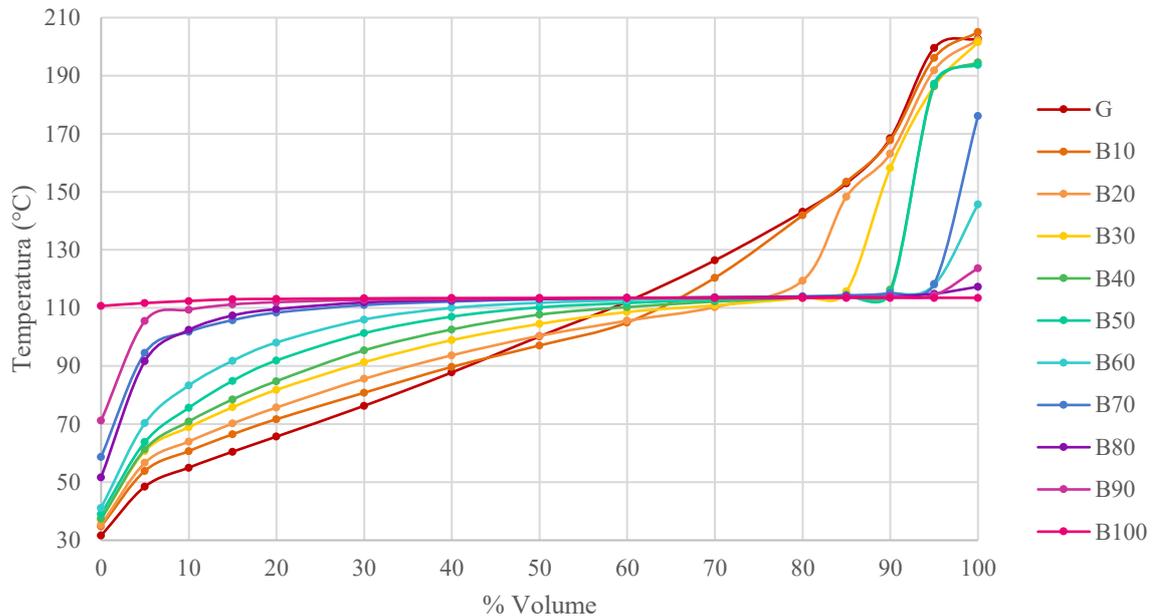
Fonte: Autor.

Figura 34 – Curvas de destilação obtidas para misturas contendo gasolina-etanol.



Fonte: Autor.

Figura 35 – Curvas de destilação obtidas para misturas contendo gasolina-butanol.



Fonte: Autor.

A partir dos valores obtidos e da tendência das curvas de destilação observadas, é possível observar a quantidade de combustível que está sendo evaporado à medida que a temperatura aumenta, o que permite concluir a quantidade de frações mais leves e mais pesadas presentes nas misturas. É importante comparar as curvas das misturas álcool-gasolina com a curva obtida para a gasolina pura (OBERGRUBER et al., 2021).

No início da destilação, ocorre a evaporação dos hidrocarbonetos mais leves contidos nas misturas que apresentam os menores pontos de ebulição. Para a gasolina pura, a ebulição da fração mais leve se iniciou próximo da temperatura de 31,6°C. Com o aumento da concentração dos álcoois na mistura, este valor foi aumentando até alcançar o ponto de início de destilação para os álcoois puros. Este valor é importante de ser analisado, pois ele representa a principal causa de perdas de combustível por evaporação durante seu bombeamento e armazenamento. Dessa forma, que um valor muito baixo para a temperatura inicial de destilação não é desejado.

Outro ponto importante é a temperatura na qual 10% do volume de combustível é destilado. Este ponto expressa a capacidade do combustível de gerar uma proporção suficiente de vapores em temperaturas mais frias, e quanto maior essa temperatura, o combustível apresenta menor capacidade para gerar a quantidade de vapor. A Resolução ANP nº 807 de 23/01/2020 não especifica um valor máximo para esta temperatura no caso das gasolinas do

tipo C, mas para gasolinas do tipo A, esse valor é limitado a uma temperatura de 65°C. Esse valor foi obtido pela amostra de gasolina analisada.

A temperatura na qual 50% do volume de combustível é destilado também se faz importante, pois é este ponto que representa a taxa de aquecimento do motor e que caracteriza sua reação à aceleração. Para gasolinas do tipo C, a especificação da ANP limita este valor de temperatura a 80°C. Para as amostras contendo etanol, os valores obtidos foram satisfatórios, em toda faixa de composição, apresentando valores entre 70 e 75°C. Já para as misturas contendo butanol, todas as amostras apresentaram T_{50} maior que o valor especificado para gasolinas do tipo C.

A partir deste ponto, é importante notar o aparecimento das regiões de platô nas curvas, tanto para misturas gasolina-etanol quanto para misturas gasolina-butanol. Esta região expressa a influência do álcool na mistura e pode ser mais bem observada à medida que sua concentração aumenta. Para misturas com o etanol, esta região aparece na temperatura próxima de 75,5°C e para as misturas com butanol, este valor aparece na temperatura próxima de 113,5°C que representam aproximadamente as temperaturas de ebulição dos respectivos álcoois. As Figuras 34 e 35 mostram as diferenças no volume destilado após essa região de platô que varia consideravelmente à medida que a concentração de álcool aumenta na mistura.

Até o início da região de platô da curva, apenas os componentes mais leves (com pontos de ebulição menores que os pontos de ebulição do álcool presente na mistura) da gasolina estão evaporando. À medida que a temperatura aumenta e ultrapassa os pontos de ebulição dos álcoois em estudo, pode-se perceber com mais clareza o efeito da adição do álcool na mistura, pois tem-se que as misturas contendo maior concentração de álcool apresentam maior volume de evaporado quando se fixa uma temperatura.

Esta região de platô da curva pode também confirmar a formação de azeótropos álcool-hidrocarboneto, pois torna evidente que a maior parte do álcool não está mais presente como um componente puro na gasolina (caracterizado pelo seu próprio ponto de ebulição aparecer levemente alterado). Nas curvas para misturas contendo de 20 a 60% de etanol, e nas curvas para misturas contendo de 30 a 50% de butanol, pode-se observar também que ocorre uma diminuição da temperatura causada pela não idealidade do líquido, que também confirma a formação dos compostos azeotrópicos, pois a maioria desses compostos apresentam um ponto de ebulição mais baixo do que os hidrocarbonetos de origem. Esta diminuição da temperatura aparece logo após a completa evaporação do álcool, que é quando a mistura azeotrópica é removida, o que permite que a temperatura de destilação volte a aumentar devido aos hidrocarbonetos de gasolina restantes (BALABIN et al., 2007).

É importante também analisar a temperatura de 90% de volume destilado da amostra, pois os hidrocarbonetos evaporados neste ponto são os responsáveis pela dissolução do óleo lubrificante do motor, uma vez eles se condensam na parede do cilindro durante a combustão. A norma da ANP também não especifica um valor de temperatura para este ponto em gasolinas do tipo C, mas para gasolinas do tipo A, é desejado um valor inferior a 190°C, valor esse obtido pela gasolina analisada neste trabalho. Portanto, tem-se também que para este ponto não é muito desejado valores que excedam 180°C, pois as frações de combustível que evaporam acima desse ponto geralmente apresentam um menor número de octanas. Para nenhuma mistura analisada o valor da temperatura foi maior do que 180°C.

Já a temperatura de fim de destilação, garante que todo o combustível no motor queime e que os resíduos de líquidos pesados não diluam o óleo lubrificante. Pela norma da ANP este valor também não é especificado para gasolinas do tipo C, mas para gasolinas do tipo A, é limitado em 215°C. Todavia, os resíduos com ponto de ebulição acima de 200°C geralmente não evaporam. Para a gasolina do tipo A, a quantidade de resíduo permitida no combustível é especificada, sendo limitada a 2% de seu volume. A Tabela 11 apresenta as quantidades de resíduo obtidas a partir da destilação de cada amostra e todas permanecem abaixo do valor limitado de 2% em volume.

Tabela 11 – Porcentagem de resíduos em volume contidos nas amostras das misturas álcool-gasolina após destilação.

Resíduos (mL)			
G	1,2	1,2	G
E10	1,2	1,2	B10
E20	1,4	1,3	B20
E30	1,4	1,3	B30
E40	1,4	1,2	B40
E50	1,3	1,4	B50
E60	1,2	1,3	B60
E70	1,7	1,2	B70
E80	1,6	1,0	B80
E90	1,1	0,8	B90
E100	1,1	0,4	B100

Fonte: Autor.

A partir das Figuras 34 e 35 e das Figuras A1-21 (APÊNDICE A), também é possível analisar a influência de cada álcool na mistura combustível e pode-se notar que as misturas contendo butanol até a concentração de 60% (v/v) na amostra apresentam temperatura inicial

de destilação mais baixo que as misturas contendo etanol. Portanto, em aproximadamente 5% de volume já evaporado, esta tendência se inverte e o butanol passa a apresentar temperaturas de ebulição mais altas.

Para as concentrações de álcool nas amostras até 70% (v/v), essa tendência volta a se inverter com as misturas de etanol apresentando novamente temperaturas mais altas para volumes mais avançados de evaporado com a temperatura final de destilação da amostra sendo consideravelmente mais alta para a mistura gasolina-etanol na composição de 60% (v/v). Contudo, em geral, a presença de butanol na amostra em concentrações maiores tende a aumentar o seu ponto de ebulição.

4.7 CALOR DE COMBUSTÃO

Os testes de calor de combustão para as amostras de combustíveis foram realizados de acordo com a norma ASTM D4809 (Standard Test Method For Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter). Os valores obtidos para as amostras analisadas são mostrados na Tabelas 12.

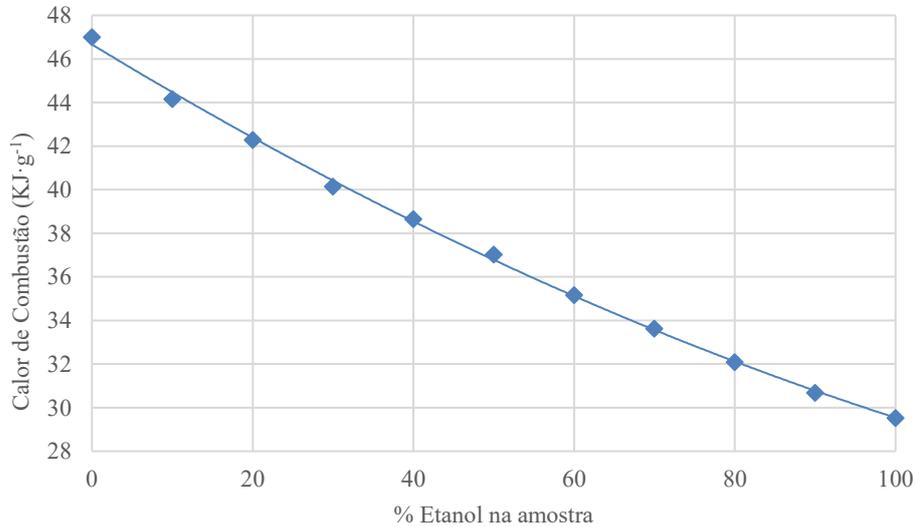
Tabela 12 – Valores de calor de combustão ($J \cdot g^{-1}$) obtidos para as amostras em todo espectro de composição.

Calor de combustão ($J \cdot g^{-1}$)			
G	47005	47005	G
E10	44160	44576	B10
E20	42288	43295	B20
E30	40154	42159	B30
E40	38653	41034	B40
E50	37024	39952	B50
E60	35168	39284	B60
E70	33636	38181	B70
E80	32096	37362	B80
E90	30689	36513	B90
E100	29532	35748	B100

Fonte: Autor.

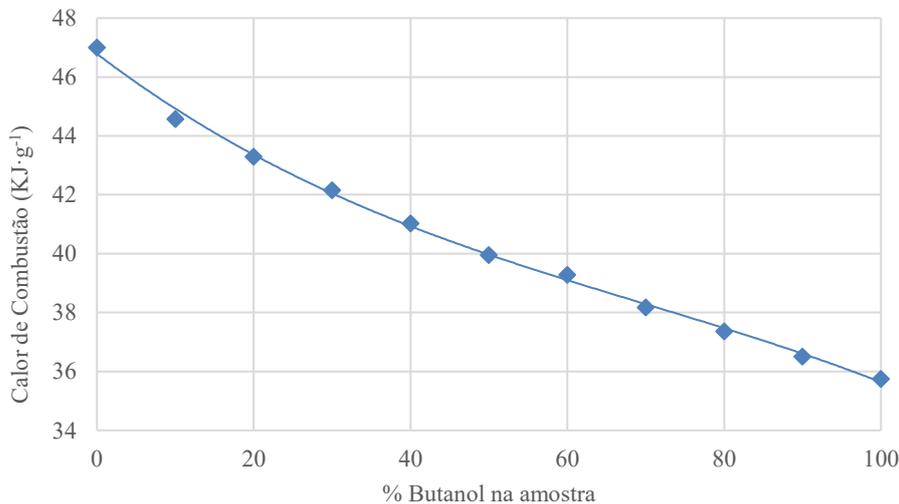
A partir dos valores obtidos, foram traçados gráficos de calor de combustão para as misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol, em toda faixa de composição. Os gráficos estão apresentados nas Figuras 36 e 37 para misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol, respectivamente.

Figura 36 – Valores de calor de combustão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol em toda faixa de composição de composição: \blacklozenge , Experimental; —, Ajuste polinomial.



Fonte: Autor.

Figura 37 – Valores de calor de combustão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol em toda faixa de composição: \blacklozenge , Experimental; —, Ajuste polinomial.



Fonte: Autor.

O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor liberada durante a combustão, quando uma quantidade unitária do combustível é queimada. Logo, os efeitos na potência do motor e nas características da eficiência térmica dependem do valor energético do combustível e da taxa de fluxo de massa de ar para o motor. Para um melhor

desempenho do motor, um maior poder calorífico do combustível é desejado, pois um valor alto facilita a liberação de calor durante a combustão, fornecendo a energia necessária para suprir a demanda do motor.

Como pode ser observado nas Figuras 36 e 37, que os valores do poder calorífico diminuem com a adição dos álcoois na gasolina para as misturas estudadas. Assim, a quantidade de massa de combustível levada para o cilindro de combustão precisa aumentar para que a necessidade da quantidade de energia gerada seja atingida. Como consequência desse aumento, o consumo específico de combustível é aumentado e mais combustível será consumido por quilômetro, à medida que a fração de álcool na mistura aumenta.

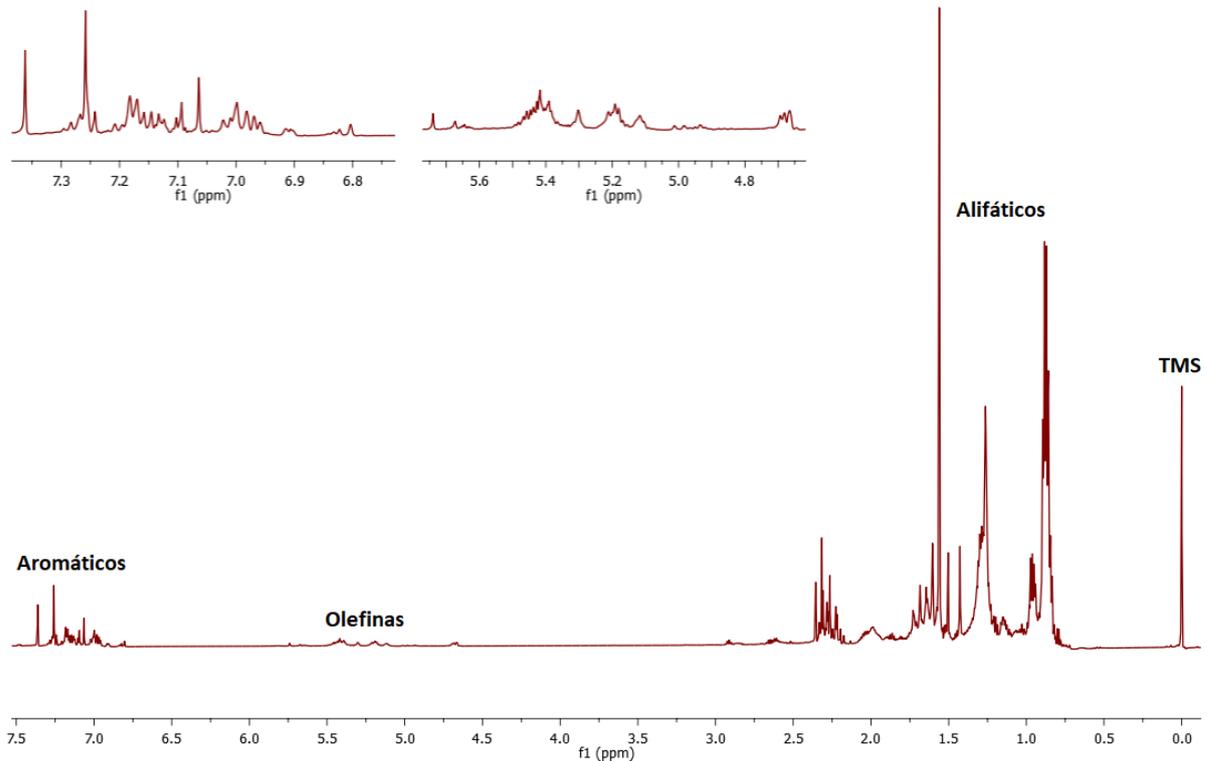
Através dos valores obtidos para o calor de combustão das amostras, pode-se notar também que o poder calorífico do butanol é maior que o do etanol e mais próximo ao valor obtido para a gasolina pura. Logo, neste quesito, sua utilização como aditivo à gasolina será melhor do que a do etanol, pois faz com que uma menor quantidade de combustível tenha de ser consumida para garantir um melhor funcionamento do motor.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Em análises de RMN de hidrogênio (^1H -RMN), estes são identificados quando presentes em uma composição química. Quanto menor o deslocamento químico do H apresentado no espectro, maior sua blindagem, ou seja, os outros átomos vizinhos a ele não apresentam alta eletronegatividade. Por sua vez, quanto mais deslocado, isto é, mais afastado da referência do padrão de TMS, mais desblindado o átomo se encontra, normalmente devido a uma proximidade com átomos mais eletronegativos. Assim, é de se esperar que grupamentos CH_3 apresentem um deslocamento químico menor para os hidrogênios do que os grupamentos OH.

Neste trabalho, os testes de ^1H -RMN para as amostras de combustíveis foram realizados e foram obtidos espectros para todas as amostras. A Figura 38 apresenta o espectro obtido para a gasolina pura com ampliação de algumas áreas importantes, assim como a sinalização de qual tipo de estrutura cada sinal representa no espectro.

Figura 38 – Espectro de ^1H -RMN obtido para a gasolina pura.



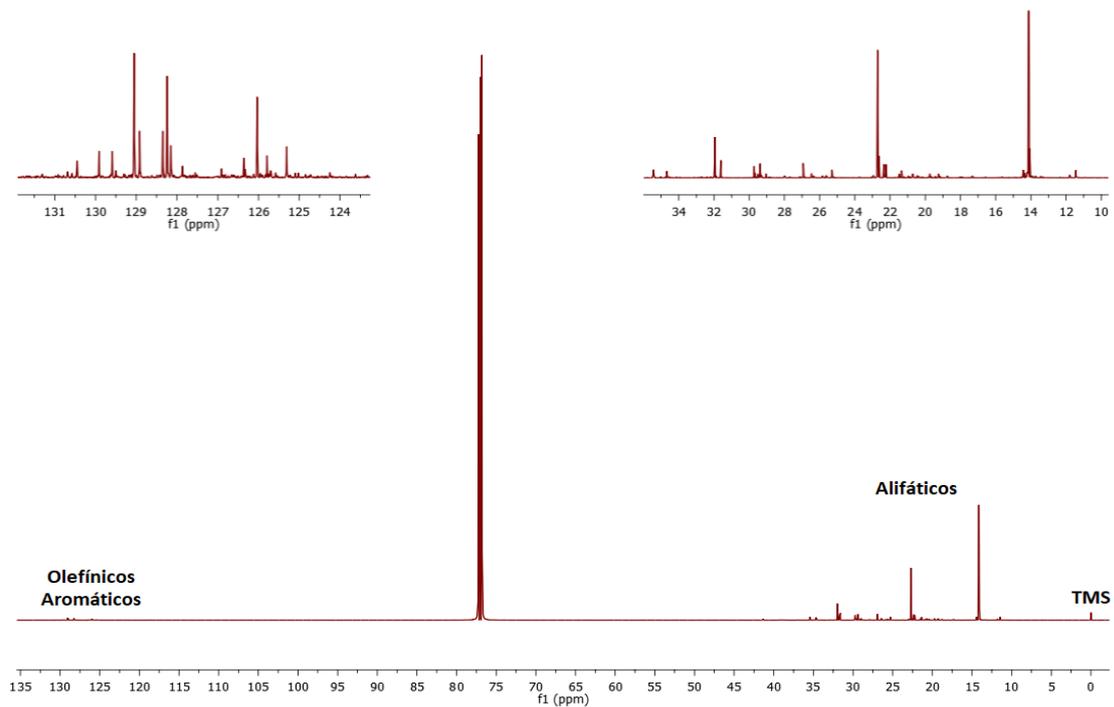
Fonte: Autor.

Quando comparado o espectro observado na Figura 38 com a referência mostrada na Figura 14, é possível identificar alguns grupamentos funcionais. É visto que a amostra apresenta sinais amplos entre um deslocamento de 0,5 e 2,0. Isso significa que ela contém grupos parafínicos marcados por hidrogênios de grupos alifáticos, cujo deslocamento é característico desta área. Na região entre 5,0 e 6,0 os sinais são mais sutis e marcam a presença das olefinas no composto em estudo, que são grupos que apresentam H ligado a C de dupla ligação. Finalmente, na região entre 7,0 e 7,5 são mostrados os picos para compostos naftênicos e aromáticos, estando incluso também o sinal para o solvente que foi utilizado para preparação da amostra, que neste caso foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3), deslocamento de 7,26.

Nas análises de RMN de carbono (^{13}C -RMN), estes são identificados quando presentes em uma composição química e quanto menor o deslocamento químico do C apresentado no espectro, maior sua blindagem, isto é, os outros átomos vizinhos a ele não apresentam alta eletronegatividade. Por sua vez, quanto mais afastado da referência do padrão de TMS, mais desblindado o átomo se encontra, normalmente devido a uma proximidade com átomos mais eletronegativos.

Neste trabalho, os testes de ^{13}C -RMN para as amostras de combustíveis foram realizados e foram obtidos espectros para todas as amostras, assim como valores de deslocamento químico para átomos de carbono contidos nelas. A Figura 39 apresenta o espectro obtido para a gasolina pura com ampliação de algumas áreas importantes, assim como a sinalização de qual tipo de estrutura cada sinal representa no espectro.

Figura 39 – Espectro de ^{13}C -RMN obtido para a gasolina pura.



Fonte: Autor.

Para os espectros de carbono obtidos, os picos foram todos projetados em um só lado do espectro para que sua análise e sua comparação pudessem ser facilitadas. Quando comparado o espectro observado na Figura 39 com a referência mostrada na Figura 15, é possível a identificação de alguns grupamentos funcionais. A amostra apresenta sinais amplos entre um deslocamento de 10 e 40, significando que ela contém quantidades de grupamentos parafínicos com hidrogênios de grupos alifáticos, cujo deslocamento é característico desta área. Na região entre 120 e 130 os sinais são mais sutis e marcam a presença dos compostos olefinicos, naftênicos e aromáticos. O sinal obtido próximo de 77 é o sinal do solvente CDCl_3 para espectros de ^{13}C -RMN.

Ao observar os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN obtidos para a gasolina pura, pode-se concluir que a amostra de gasolina analisada apresenta em sua composição quantidades maiores

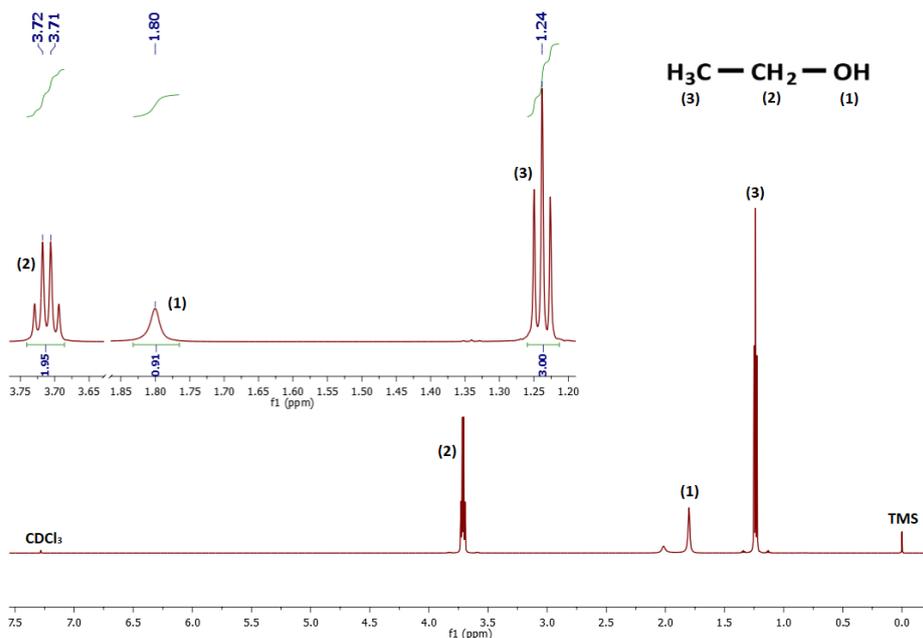
de compostos parafínicos, apresentando quantidades pequenas para compostos olefínicos, naftênicos e aromáticos.

4.8.1 Etanol

Nesta seção, estão apresentados os espectros de ^1H -RMN para as amostras de combustíveis contendo etanol. Foram obtidos espectros para todas as amostras, assim como valores de deslocamento químico para átomos de hidrogênio contidos nelas. Os espectros individuais obtidos para misturas de gasolina-etanol estão apresentados nas Figuras B1-B9 (APÊNDICE B).

A partir do espectro obtido para amostra de etanol puro apresentado na Figura 40, é possível observar os sinais obtidos para os núcleos de hidrogênio ligados aos grupamentos CH_3 e CH_2 . O sinal obtido em 1,24 apresenta um triplo e uma integração de 3,00 que representa os 3 hidrogênios ligados ao grupamento CH_3 , assim como suas interações com outros 2 hidrogênios vizinhos (desdobramento do sinal). Há um sinal do espectro (3,71-3,72) que apresenta um quadruplo e uma integração próxima de 2,00 que representa os 2 hidrogênios ligados ao grupamento CH_2 , assim como sua interação com outros 3 hidrogênios vizinhos. Na região do deslocamento de 1,80 ppm aparece o sinal característico do hidrogênio ligado ao oxigênio do grupamento OH que apresenta valor de integração igual a 1,00.

Figura 40 – Espectro de ^1H -RMN obtido para o etanol puro.

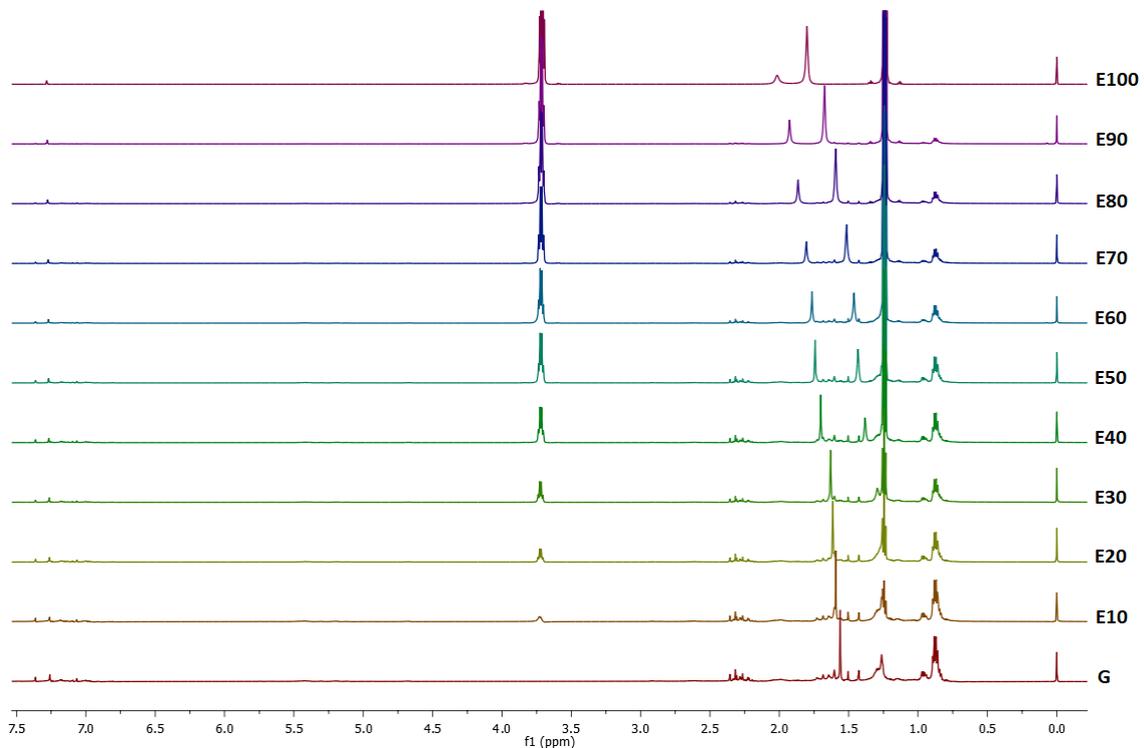


Fonte: Autor.

O hidrogênio do grupamento OH no espectro de etanol puro, normalmente aparece com deslocamento químico de aproximadamente 5,35 ppm. Porém, como a análise de hidrogênios ligados a grupamentos mais eletronegativos é sensível ao solvente, quando utilizado um solvente não polar, como o CDCl_3 , o deslocamento químico do hidrogênio do grupamento OH é deslocado para a região próxima de 2,0 ppm. Pode-se notar também, que ao invés de aparecer como um tripleto, o sinal aparece como um singleto. Isso ocorre porque o H do grupamento hidroxila pode trocar de lugar com íons de hidrogênio livres que são gerados, ou até mesmo em transferências de prótons entre as próprias moléculas do álcool. Essa troca remove o efeito de acoplamento spin-spin e a ressonância do hidrogênio da hidroxila, fazendo com que seu sinal apareça como um singleto (KUZMIN, TOPOL'NIK e SUJKOV, 2013).

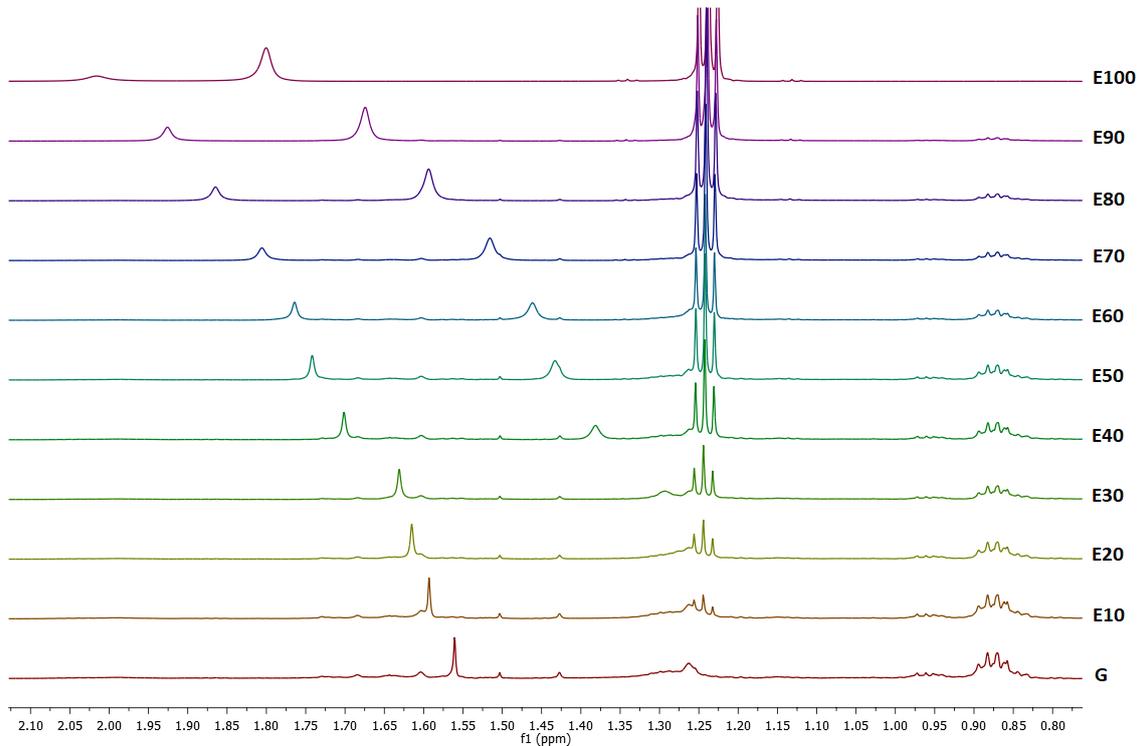
A comparação dos espectros obtidos para gasolina e etanol em toda faixa de composição está apresentada nas Figuras 41 e 42. Na Figura 41 é apresentada uma visão mais geral dos espectros, enquanto na Figura 42, os espectros foram ampliados entre um deslocamento de 0,8 e 2,10 ppm para uma melhor visualização da diluição do grupamento OH na gasolina.

Figura 41 – Espectros de ^1H -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e etanol.



Fonte: Autor.

Figura 42 – Espectros de ^1H -RMN ampliados obtidos para todas as amostras contendo gasolina e etanol.



Fonte: Autor.

Quando observados os espectros das misturas, o deslocamento obtido para os hidrogênios dos grupamentos CH_3 e CH_2 do etanol praticamente não variam com a adição de gasolina. Eles permanecem na mesma região entre 1,23 e 1,26 ppm para os picos do grupamento CH_3 e entre 3,69 e 3,74 ppm para os sinais do grupamento CH_2 . Uma tabela com os valores obtidos encontra-se na Tabela B1 (Apêndice B).

A partir da comparação dos espectros, pode-se observar claramente a mudança na concentração e composição das amostras. O espectro mostrado mais ao topo, pro etanol puro, apresenta sinais mais claros permitindo que sejam identificados facilmente os grupamentos CH_3 e CH_2 . É observado também, que os sinais para estes grupamentos diminuem até desaparecerem por completo, no caso do CH_2 , e serem englobados por outros sinais, como no caso do CH_3 .

À medida que a concentração de gasolina aumenta na amostra, alguns outros sinais começam a aparecer. Pode-se observar picos surgindo nas regiões de 0,8-1,0; 2,2-2,4; 5,0-5,5 e 7,0-7,4 ppm. Esses novos picos se intensificam com o aumento da concentração de gasolina.

Por mais que a composição da mistura varie quando a concentração de etanol na amostra varia, os deslocamentos químicos das espécies identificadas em CH_3 e CH_2 não apresentam diferença significativa de uma amostra para outra. Porém, uma diferença no deslocamento entre

uma amostra e outra pôde ser notada para o sinal obtido do grupamento OH. Os sinais apresentados nesta parte do espectro se encontram mais deslocados para misturas com alta concentração de etanol e à medida que essa concentração diminui, estes sinais se aproximam cada vez mais do sinal obtido para o CH₃ até que eles se sobreponham.

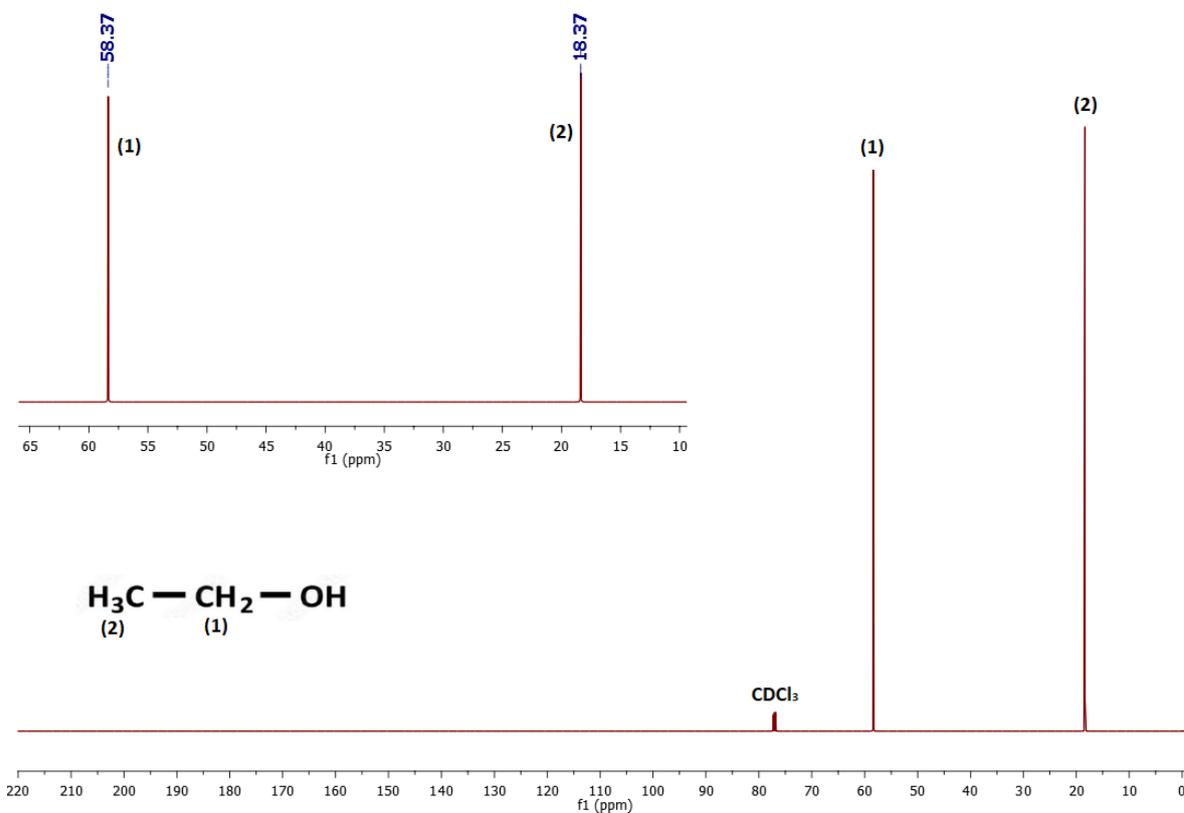
Uma vez que a principal influência no deslocamento químico é dada pela blindagem do núcleo analisado, à medida que a concentração de gasolina aumenta, o núcleo deixa de fazer ligações de hidrogênio e passa a sofrer interações de van der Waals. Logo, sua blindagem aumenta, fazendo com que seu deslocamento seja menor em comparação ao TMS. A altas concentrações, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de etanol, desprotegem o núcleo, e seu sinal aparece mais afastado da referência do TMS. Por conta disso, os núcleos envolvidos em ligações de hidrogênio são normalmente observados em uma grande variedade de valores de deslocamento químico (KUZMIN, TOPOL'NIK e SUJKOV, 2013).

Além dos espectros de ¹H-RMN, nesta seção, estão apresentados também os espectros de ¹³C-RMN para as amostras de combustíveis contendo etanol. Foram obtidos espectros para todas as amostras, assim como valores de deslocamento químico para átomos de carbono contidos nelas. Os espectros individuais obtidos para misturas de gasolina-etanol estão apresentados nas Figuras B10-B18 (Apêndice B). A Figura 43 mostra o espectro para a amostra contendo o etanol puro.

Pode-se observar os sinais obtidos para os carbonos ligados aos grupamentos CH₃ e CH₂. O sinal obtido mais à direita do espectro na Figura 43 representa o carbono do grupamento CH₃ que é mais blindado e aparece mais próximo ao espectro do TMS, e o sinal obtido mais à esquerda do espectro representa o carbono do grupamento CH₂ que se liga ao oxigênio.

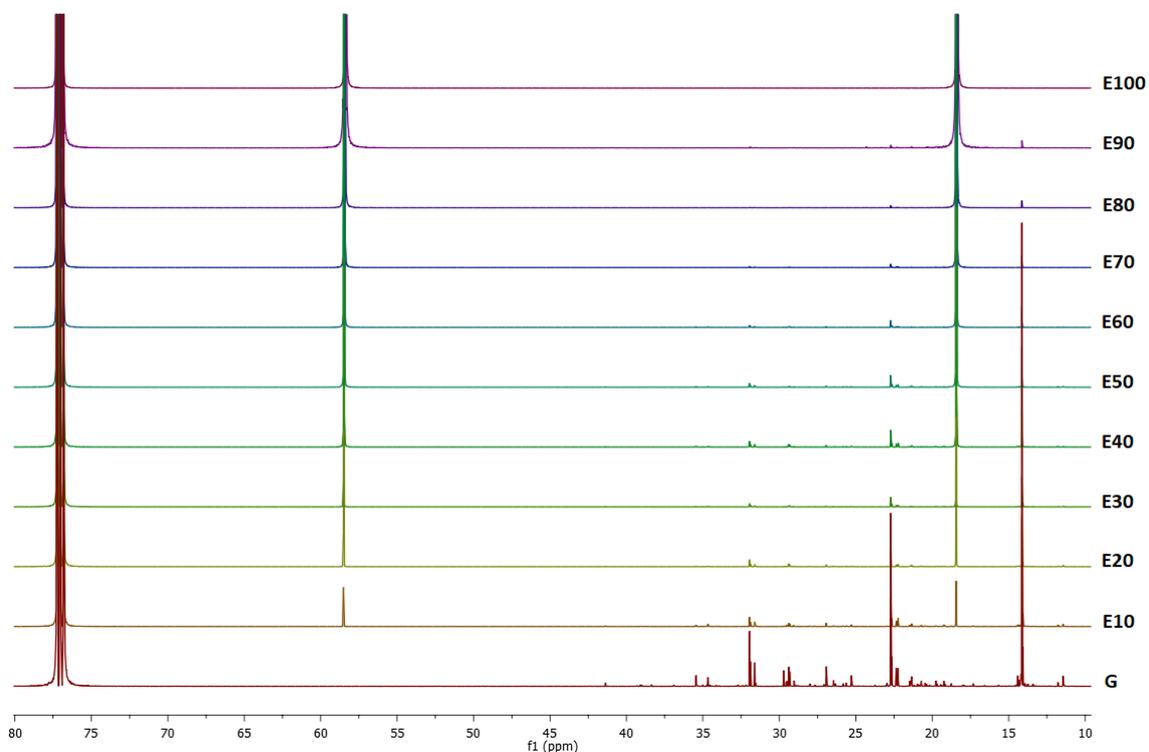
A comparação dos espectros obtidos para a gasolina e etanol em todo espectro de composição está apresentada na Figura 44.

Figura 43 – Espectro de ^{13}C -RMN obtido para o etanol puro.



Fonte: Autor.

Figura 44 – Espectros de ^{13}C -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e etanol.



Fonte: Autor.

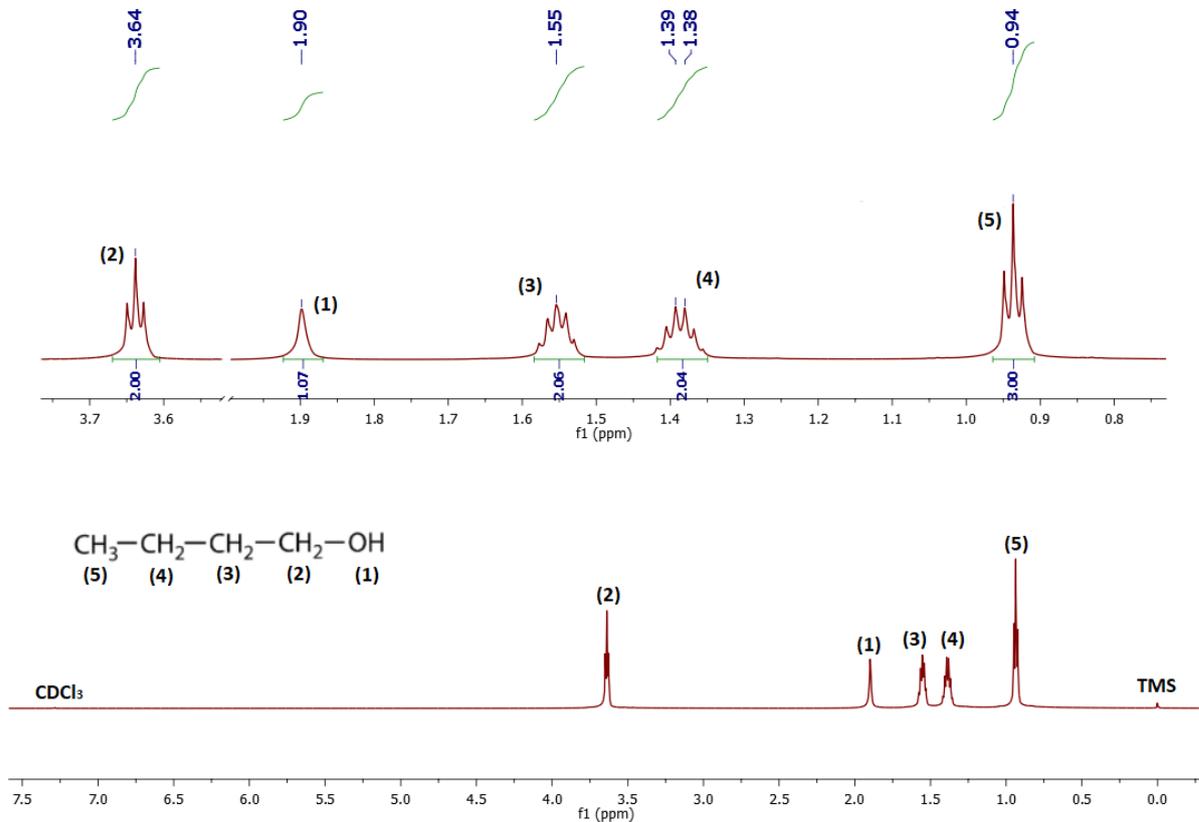
Quando observados os espectros das misturas, tem-se que o deslocamento obtido para os carbonos dos grupamentos CH_3 e CH_2 do etanol praticamente não mudam com a adição de gasolina. Eles permanecem na mesma região de 18 ppm para os picos do grupamento CH_3 e na região de 58 ppm para os picos do grupamento CH_2 . Isso mostra que não há conversão química envolvida nas misturas, mas somente uma mudança nas forças intermoleculares presentes nelas. Os valores obtidos para os deslocamentos podem ser observados na Tabela B1 (Apêndice B).

A partir da Figura 44, também pode-se observar a mudança na concentração e composição das amostras. O espectro mostrado mais ao topo, pro etanol puro, apresenta uma menor quantidade de sinais permitindo que sejam identificados os grupamentos CH_3 e CH_2 . Observa-se também que estes sinais perdem sua intensidade à medida que a concentração de etanol na amostra diminui até o desaparecimento dos sinais na amostra contendo a gasolina pura. À medida que a concentração de gasolina aumenta na amostra, vários outros sinais começam a aparecer e se tornam maiores à medida que a concentração de gasolina na mistura aumenta.

4.8.2 Butanol

Nesta seção, são apresentados os espectros obtidos de ^1H -RMN para as amostras de combustíveis contendo butanol. Foram obtidos espectros para todas as amostras, assim como valores de deslocamento químico para átomos de hidrogênio contidos nelas. As Figuras B19-B27 (Apêndice B) mostram os espectros individuais obtidos para misturas de gasolina-butanol. A Figura 45 apresenta o espectro para a amostra contendo o butanol puro.

Figura 45 – Espectro de ^1H -RMN obtido para o butanol puro.



Fonte: Autor.

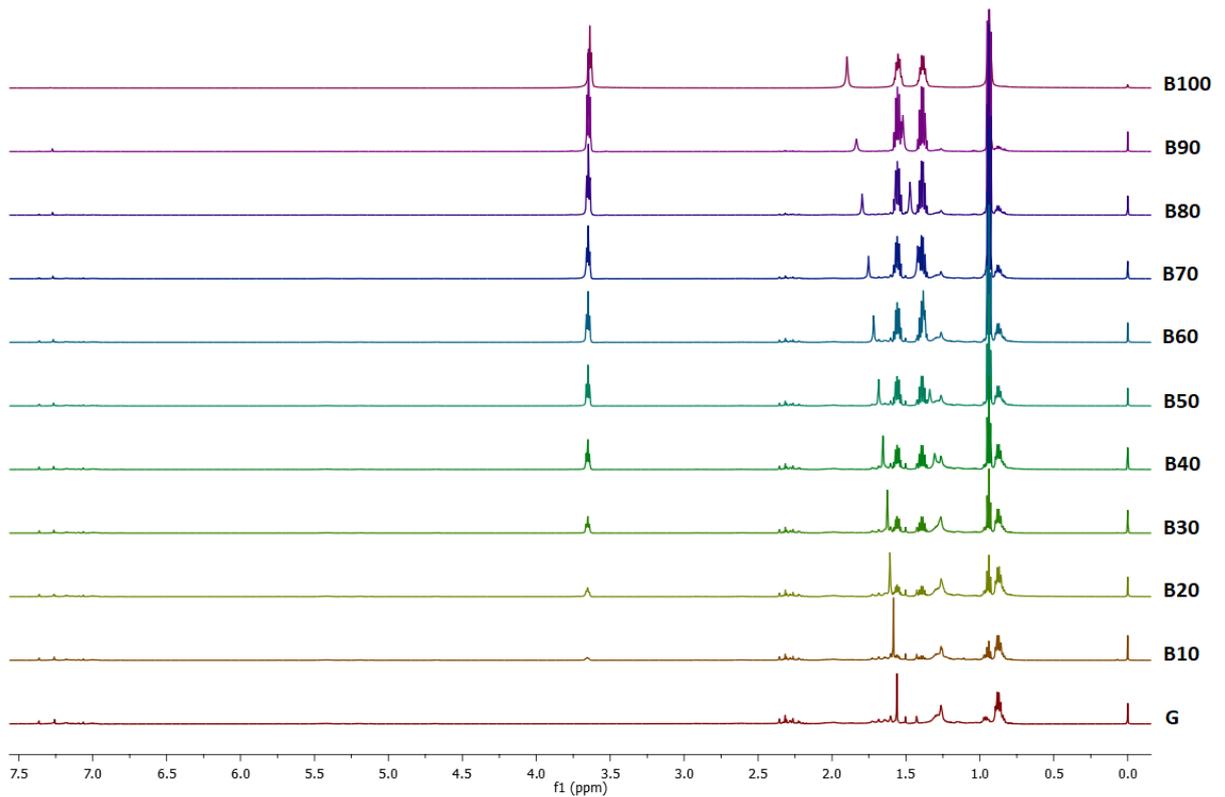
A partir do espectro, pode-se observar os sinais obtidos para os hidrogênios ligados aos grupamentos CH_3 e CH_2 . O sinal obtido mais à direita do espectro (0,94) apresenta um tripleto e uma integração de 3,00 que ilustra claramente os 3 hidrogênios ligados ao grupamento CH_3 , assim como suas interações com outros 2 hidrogênios vizinhos. O sinal obtido na região entre 1,35 e 1,45 ppm apresenta um multipletto com 6 picos e uma integração de aproximadamente 2,00 que ilustra os 2 hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao grupamento metila, assim como suas interações com outros 5 hidrogênios vizinhos (3 do grupamento CH_3 e 2 do grupamento CH_2 adjacente a ele).

O sinal observado na região entre 1,50 e 1,60 ppm indica um quintupletto e uma integração de aproximadamente 2,00 que representa os hidrogênios ligados ao próximo grupamento CH_2 da molécula, mais próximo ao carbono que se liga ao oxigênio. Este grupamento apresenta 2 átomos de hidrogênio e apresenta interações com outros 3 átomos de hidrogênio vizinhos. Já o sinal obtido mais à esquerda do espectro (3,64) apresenta um tripleto e uma integração próxima de 2,00 que representam os 2 hidrogênios ligados ao grupamento CH_2 mais próximos ao grupamento OH , assim como sua interação com outros 2 hidrogênios

vizinhos. Na região de 1,90 ppm tem-se o sinal característico do hidrogênio ligado ao oxigênio do grupamento OH que apresenta integração igual a 1,00.

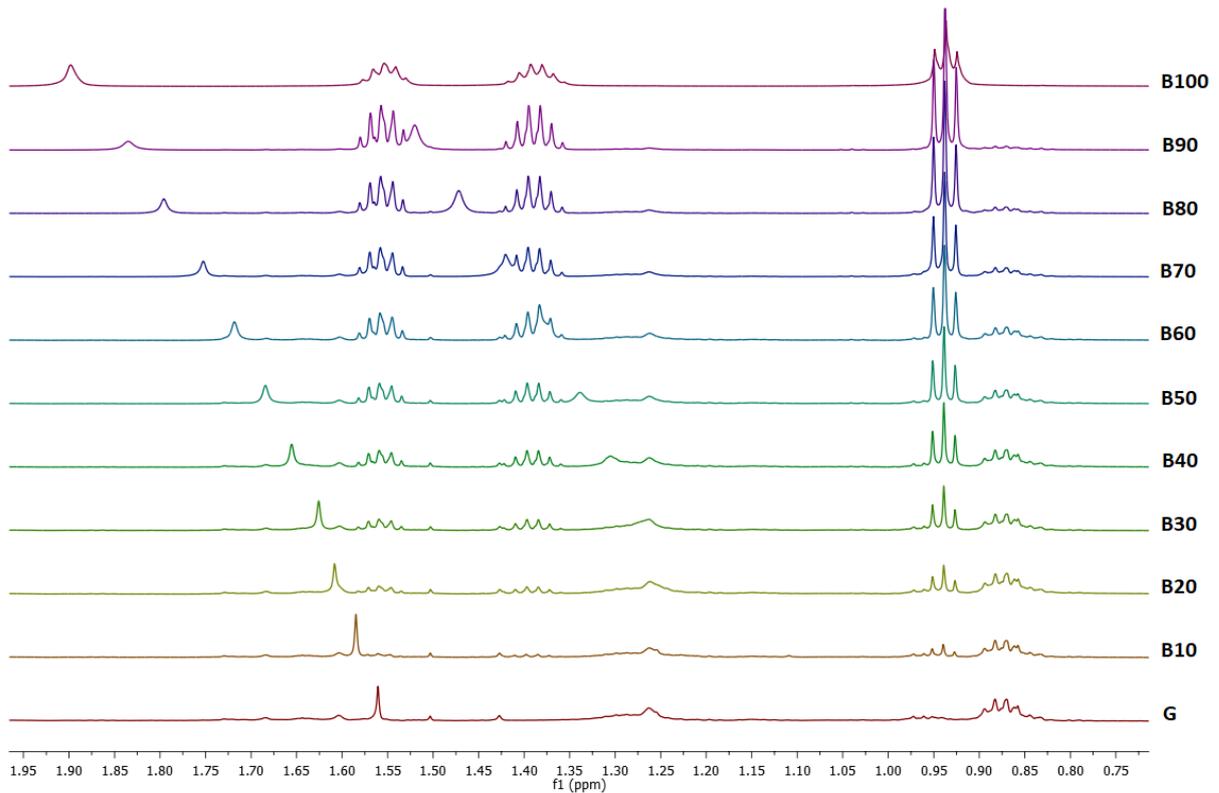
A comparação dos espectros obtidos para a gasolina e butanol em toda faixa de composição está apresentada nas Figuras 46 e 47. Na Figura 46 é apresentada uma visão mais geral dos espectros, enquanto na Figura 47, os espectros foram ampliados entre um deslocamento de 0,75 e 1,95 ppm para uma melhor visualização da diluição do OH na gasolina.

Figura 46 – Espectros de ^1H -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e butanol.



Fonte: Autor.

Figura 47 – Espectros de ^1H -RMN ampliados obtidos para todas as amostras contendo gasolina e butanol.



Fonte: Autor.

Quando observados os espectros das misturas, tem-se que o deslocamento obtido para os hidrogênios dos grupamentos CH_3 e CH_2 do butanol praticamente não variam com a adição de gasolina. Eles permanecem na mesma faixa entre 0,92 e 0,95 ppm para os picos do grupamento CH_3 ; entre 1,36 e 1,42 ppm para os picos do multipletto com 6 picos; entre 1,52 e 1,58 ppm para os picos do quintupletto, e entre 3,63 e 3,66 ppm para os picos do grupamento CH_2 ligado ao grupamento OH . A Tabela B2 (Apêndice B) apresenta os valores obtidos.

A partir da comparação dos espectros, pode-se observar a mudança na concentração e composição das amostras. O espectro mostrado mais ao topo, pro butanol puro, apresenta sinais mais claros permitindo que sejam identificados os grupamentos CH_3 e CH_2 . É observado também que os sinais para estes grupamentos diminuem até desaparecerem por completo, no caso dos grupamentos CH_2 ; e serem sobrepostos por outros sinais, como no caso do grupamento CH_3 .

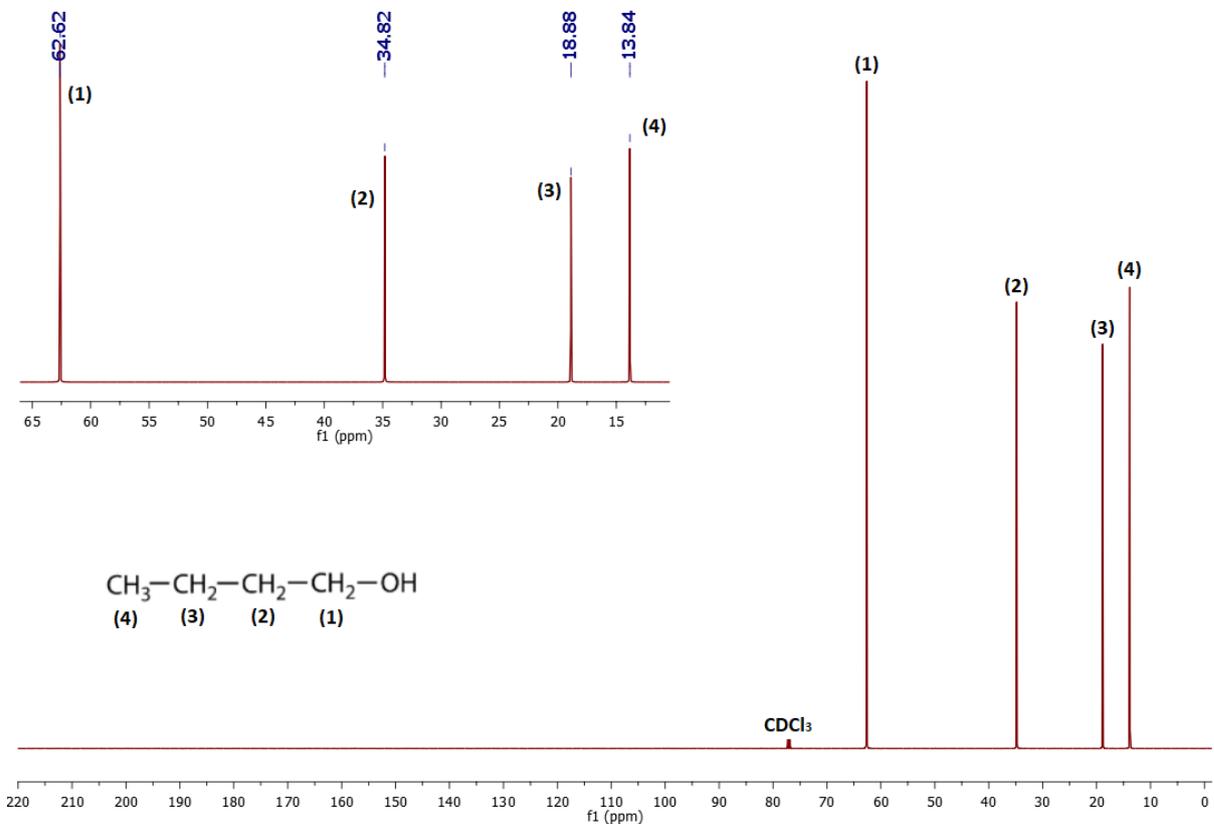
À medida que a concentração de gasolina aumenta na amostra, alguns outros sinais começam a aparecer. Pode-se observar picos surgindo nas regiões de 0,8 e 1,0; 2,2 e 2,4; 5,0 e

5,5, e 7,0 e 7,4 ppm. Esses novos picos se intensificam com o aumento da concentração de gasolina na amostra e se tornam cada vez mais visíveis.

Por mais que a composição da mistura varie quando a concentração de butanol na amostra varia, os deslocamentos químicos das espécies identificadas em CH₃ e CH₂ não apresentam diferença significativa de uma amostra para outra. Porém, assim como nos espectros obtidos para misturas contendo etanol, uma diferença no deslocamento entre uma amostra e outra pôde ser notada para o sinal obtido do grupamento OH também devido à quebra de ligações de hidrogênio e à formação de interações de van der Waals à medida que a concentração do grupamento OH diminui.

Além dos espectros de ¹H-RMN, nesta seção, estão expostos também os espectros obtidos como resultado para os testes de ¹³C-RMN para as amostras de combustíveis contendo butanol. Foram obtidos espectros para todas as amostras, assim como valores de deslocamento químico para átomos de carbono contidos nelas. As Figuras B28-B36 (Apêndice B) apresentam os espectros individuais obtidos para misturas de gasolina-butanol. Na Figura 48 tem-se o espectro para a amostra contendo o butanol puro.

Figura 48 – Espectro de ¹³C-RMN obtido para o butanol puro.

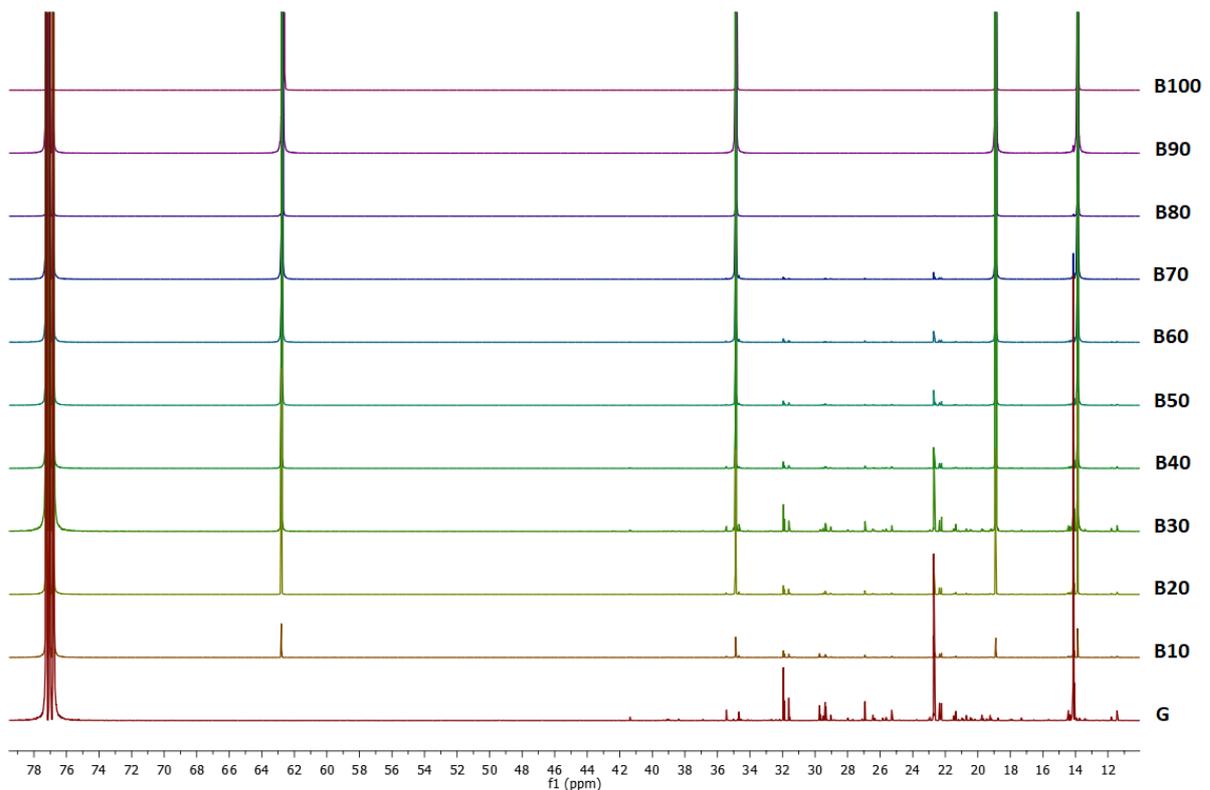


Fonte: Autor.

Nos espectros, pode-se observar os sinais obtidos para os carbonos ligados aos grupamentos CH_3 e CH_2 . O sinal obtido mais à direita do espectro na Figura 48, representa o carbono do grupamento CH_3 que é mais blindado e aparece mais próximo ao espectro do TMS, e o sinal obtido mais à esquerda do espectro representa o carbono do grupamento CH_2 que se liga ao oxigênio.

A Figura 49 apresenta a comparação dos espectros obtidos para gasolina e butanol em faixa de composição.

Figura 49 – Espectros de ^{13}C -RMN obtidos para todas as amostras contendo gasolina e butanol.



Fonte: Autor.

Quando observados os espectros das misturas, tem-se que o deslocamento obtido para os carbonos dos grupamentos CH_3 e CH_2 do butanol praticamente não mudam com a adição de gasolina. Eles permanecem na mesma faixa de 13 ppm para os picos do grupamento CH_3 e de 18, 34 e 62 ppm para os picos do grupamento CH_2 . A Tabela B2 (Apêndice B) apresenta os valores obtidos para os deslocamentos.

A partir da Figura 49, também pode-se observar a mudança na concentração e composição das amostras. O espectro mostrado mais ao topo, para o butanol puro, apresenta uma menor quantidade de sinais permitindo que sejam identificados facilmente os grupamentos

CH₃ e CH₂. Observa-se também que estes sinais diminuem à medida que a concentração de etanol na amostra diminui até desaparecerem na amostra contendo a gasolina pura. À medida que a concentração de gasolina aumenta na amostra, vários outros sinais começam a aparecer e se tornam maiores à medida que a concentração de gasolina na mistura aumenta.

4.9 OCTANAGEM

Os testes de octanagem para valores de RON e MON para as amostras de combustíveis foram realizados, respectivamente, de acordo com as normas ASTM D2699 (Standard Test Method For Research Octane Number Of Spark-Ignition Engine Fuel) e ASTM D2700 (Standard Test Method For Engine Octane Number Of Spark-Ignition Engine Fuel). Os valores de RON e MON obtidos para as amostras analisadas estão listados na Tabela 13.

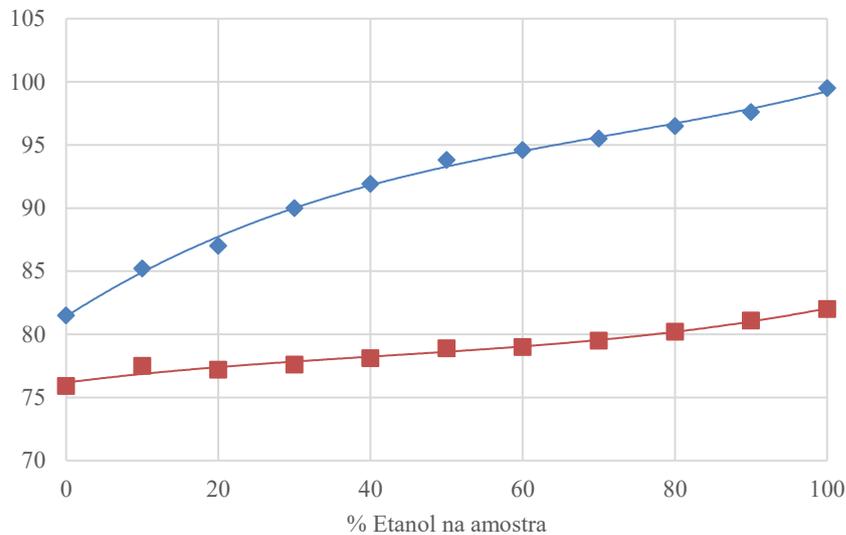
Tabela 13 – Valores de RON e MON obtidos para as amostras em todo espectro de composição.

	RON	MON	RON	MON	
G	81,5	75,9	81,5	75,9	G
E10	85,2	77,5	85,2	76,8	B10
E20	87,0	77,2	87,2	77,2	B20
E30	90,0	77,6	88,0	76,9	B30
E40	91,9	68,1	86,1	75,1	B40
E50	93,8	78,9	83,3	73,0	B50
E60	94,6	79	97,6	70,3	B60
E70	95,5	79,5	75,3	67,5	B70
E80	96,5	80,2	70,9	64,6	B80
E90	97,6	81,1	66,7	62,1	B90
E100	99,5	82	61,4	58,6	B100

Fonte: Autor.

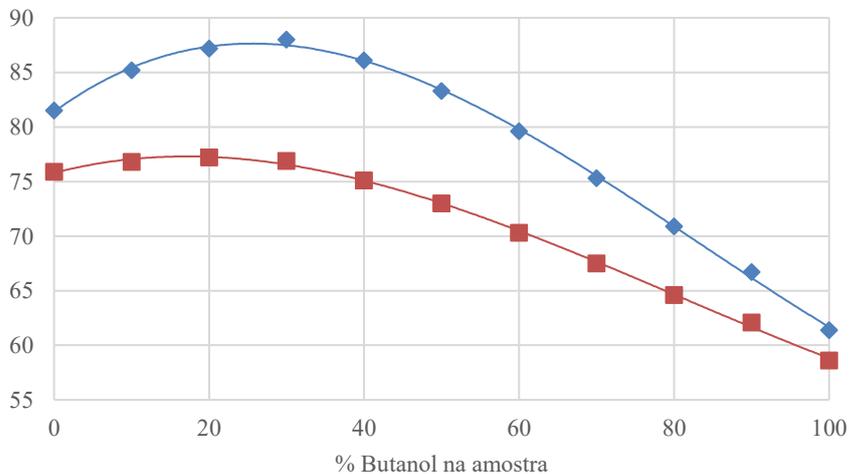
A partir dos valores obtidos, foram traçados gráficos expressando a octanagem das misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol em toda faixa de composição. As Figuras 50 e 51 apresentam os valores de RON e MON para misturas de gasolina-etanol e gasolina-butanol, respectivamente.

Figura 50 – Valores de RON e MON obtidos para amostras de misturas gasolina-etanol em todo espectro de composição: ◆, RON; ■, MON. Linhas sólidas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

Figura 51 – Valores de RON e MON obtidos para amostras de misturas gasolina-butanol a diferentes composições: ◆, RON; ■, MON. Linhas sólidas representam ajustes polinomiais.



Fonte: Autor.

A partir dos valores de RON e MON pôde-se calcular o valor do AKI, que é obtido através da média aritmética dos dois valores obtidos previamente. Os valores obtidos para as amostras analisadas estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de AKI obtidos para as amostras a diferentes composições.

AKI			
G	78,7	78,7	G
E10	81,3	81,0	B10
E20	82,1	82,2	B20
E30	83,8	82,4	B30
E40	85,0	80,6	B40
E50	86,4	78,2	B50
E60	68,8	75,0	B60
E70	87,5	71,4	B70
E80	88,3	67,7	B80
E90	89,4	64,4	B90
E100	90,8	60,0	B100

Fonte: Autor.

A octanagem de uma mistura combustível, quantificada pelos seus valores de MON e RON, representa a capacidade que esta apresenta de resistir à compressão, sem entrar em processo de detonação (queima espontânea da mistura). O processo de detonação precoce do combustível é bastante prejudicial ao motor e quanto maior sua octanagem, ou seja, quanto mais altos seus valores de MON e RON, maior será sua resistência a esse fenômeno proporcionando uma queima mais completa do combustível no interior do motor reduzindo assim, a perda de desempenho e aumento de consumo. Logo, estas são medidas do desempenho de um combustível em um motor. Os avanços no desenvolvimento de novas tecnologias de veículos têm exigido valores mais altos de MON e RON.

Os compostos oxigenados para adição em gasolina normalmente são conhecidos como agentes antidetonantes, pois apresentam altos valores de octanagem, o que acabam por aumentar a resistência do combustível à detonação. Sendo assim, o esperado em misturas de combustíveis álcool-gasolina, são valores relativamente altos de MON e RON. Na Figura 50, pode-se observar que para as misturas gasolina-etanol isso se faz verdadeiro, pois o aumento da concentração de etanol na mistura aumenta os valores de RON e MON, sendo este aumento mais considerável para os valores de RON das misturas. Pode-se observar também que o aumento inicial de RON para os primeiros 10% (v/v) de etanol adicionado é maior do que cada aumento subsequente de 10% (v/v). Já para os valores de MON, esse aumento é mais moderado, mas também é notado um aumento não linear com o teor volumétrico de etanol.

Para as misturas de gasolina-butanol, os valores obtidos de MON e RON são menos satisfatórios. Entretanto, pode-se notar um aumento considerável nos valores para a octanagem da mistura nas concentrações iniciais, sendo que até os valores de concentração de *n*-butanol na

amostra de 50% (v/v) para o RON e 30% (v/v) para o MON, os valores obtidos são maiores do que os valores obtidos para a gasolina comum. A partir dessas concentrações, o valor tende a diminuir significativamente com o aumento das concentrações de *n*-butanol na amostra atingindo valores bastante baixos e indesejáveis.

Por representarem uma característica bastante importante do combustível, os valores de MON e RON também são regulamentados e especificados pela Resolução ANP nº 807 de 23/01/2020. Pela norma, tem-se que os limites para a octanagem são de no mínimo 82,0 e 93,0 para MON e RON, respectivamente, o que tem por objetivo assegurar um melhor desempenho do motor e uma queima mais completa. Porém, neste trabalho, os dados obtidos de MON e RON para as amostras analisadas não foram muito satisfatórios. Todas as amostras contendo butanol apresentaram valor menor do que o especificado para MON e RON. E para as misturas contendo etanol, somente as amostras contendo de 50 a 100% (v/v) de etanol apresentaram valores mais altos para RON, com a amostra com 100% de etanol sendo a única a apresentar o valor necessário de MON. Todavia, deve ser levado em consideração que a gasolina utilizada foi recolhida diretamente da base da Raízen e não continha nenhum tipo de aditivo para aumento de octanagem.

Para análise destes resultados, a octanagem da gasolina depende da composição química do combustível e sua qualidade varia de acordo com a quantidade dos compostos presentes nelas. A ocorrência e o grau de substituição dos grupamentos CH₃, CH₂ e CH, contidos em sua maioria nas parafinas, apresentam grande impacto na ignição de combustíveis. Um alto teor de CH₃ aumenta a octanagem do combustível. Porém, o alongamento da cadeia principal em *n*-parafinas leva à diminuição do tempo de retardo de ignição e, portanto, tende a diminuir o número de octanas da molécula. Estas parafinas de cadeia linear apresentam então, menor resistência à detonação (ABDUL, 2019).

Já a introdução de um grupamento CH em uma parafina resulta novamente no aumento da octanagem. Isso se dá porque grupos parafínicos CH apresentam uma menor energia de dissociação de ligação em comparação com grupamentos parafínicos CH₂ e CH₃, o que reduz a barreira de energia para reações de abstração e migração de átomos de H. Logo, a octanagem da mistura aumenta com o encurtamento e a ramificação das cadeias parafínicas nela presentes (ABDUL, 2019).

O número de octanas das olefinas é geralmente maior do que o das parafinas lineares correspondentes com o mesmo número de carbono porque os grupos funcionais olefínicos são comparativamente menos reativos. Como observado nos espectros de hidrogênio na região entre 5,0 e 6,0 ppm, as olefinas estão presentes nas amostras de gasolina analisadas em pequenas

frações. Em relação aos compostos naftênicos, estes possuem fórmula molecular semelhante aos monoalcenos, mas sua química de combustão é significativamente diferente devido às suas estruturas. Estes compostos geralmente apresentam maior número de octanas em comparação com parafinas e olefinas com o mesmo número de carbono. Porém apresentam um menor número de octanas quando comparados com compostos aromáticos, pois estes aumentam o tempo de atraso da ignição aumentando a resistência à detonação do combustível (ABDUL, 2019).

A gasolina de destilação direta, normalmente rica em hidrocarbonetos de cadeia linear e longa (parafínicos lineares) é, em geral, a que possui menor resistência à detonação e apresenta baixos valores para o índice de octano. Já a gasolina proveniente de reformas (que contém alto teor de aromáticos e isoparafinas), e de craqueamento catalítico ou térmico (contendo elevado teor de olefinas), apresenta uma menor tendência à detonação, e conseqüentemente, valores mais altos de octanagem.

Ao observar os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN obtidos para a gasolina pura nas Figuras 38 e 39, respectivamente, tem-se que a amostra de gasolina analisada apresenta em sua composição quantidades mais elevadas de compostos parafínicos, apresentando quantidades pequenas de compostos olefínicos, naftênicos e aromáticos. Logo, seu número de octanas esperado realmente não é muito alto.

A adição de álcool nas amostras resulta em uma redução ainda maior dos grupamentos aromáticos, naftênicos e olefínicos presentes nas misturas, mas um aumento constante em RON e MON é observado para misturas gasolina-etanol. Isso ocorre porque, com a adição de etanol, a concentração de OH aumenta de forma constante e compensa o aumento da octanagem dos grupamentos aromáticos, o que mostra que o grupamento OH apresenta um efeito mais dominante no aumento da octanagem, em comparação com os outros grupamentos funcionais estudados. Esse efeito ocorre porque o etanol reage com grupamentos OH para formar principalmente CH_3CHOH e o grupamento OH conectado à cadeia de hidrocarbonetos no etanol enfraquece a força de ligação do CH_2 adjacente, tornando-o fácil de abstrair.

No entanto, as tendências das curvas observadas para MON e RON mostraram que teores de butanol acima de 30% em massa resultam em um decaimento dos valores de octanagem que podem ser relacionados ao fato de as misturas serem mais densas e à intensa redução de sua volatilidade em comparação com outras misturas com menores teores de butanol (BRANDÃO, 2018).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos para as propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos sistemas estudados, foi possível concluir que as misturas analisadas apresentaram valores, segundo a legislação vigente, para propriedades físicas como densidade, velocidade do som e viscosidade, com exceção de misturas contendo elevada concentração de butanol que apresentaram valores para viscosidade consideravelmente altos, o que pode acarretar uma maior dificuldade no escoamento do combustível em meio à tubulação do motor.

Analisando o processo e vaporização das misturas, tem-se que nenhum valor obtido para pressão de vapor ultrapassou o valor limite estabelecido pela ANP, mas valores baixos foram obtidos para misturas com concentrações mais altas de álcool, o que pode vir a dificultar o funcionamento do motor. Para as curvas de destilação obtidas, foi possível observar que todas as misturas contendo etanol atenderam às especificações. Já as misturas contendo butanol, apresentaram alguns desvios dos valores especificados para T_{10} e T_{50} . Entretanto, levando em conta um bom funcionamento do motor, tem-se que os valores obtidos se encontram dentro de um intervalo aceitável.

A partir dos valores obtidos para o calor de combustão das amostras analisadas, é possível notar que o butanol apresenta valores mais altos que o etanol. Logo, neste quesito, sua utilização como aditivo à gasolina seria mais favorável do que a do etanol, pois faz com que uma menor quantidade de combustível tenha de ser consumida para suprir a necessidade energética do motor.

Através dos testes de RMN realizados, foi possível concluir que não há conversão química envolvida nas misturas de gasolina e álcoois, mas somente uma mudança nas forças intermoleculares presentes. Misturas com maiores concentrações de álcool apresentam interações intermoleculares por ligações de hidrogênio e à medida que a concentração de OH diminui, estas interações são substituídas por forças de van der Waals. Isto também acaba impactando na blindagem dos núcleos de hidrogênio do grupamento OH fazendo com que seu deslocamento varie no espectro quando comparados aos espectros obtidos para diferentes misturas.

Os dados obtidos de MON e RON para as amostras analisadas não foram muito satisfatórios. Contudo, a octanagem da gasolina depende da composição química do combustível. A partir das análises de RMN foi possível concluir que a amostra de gasolina analisada apresenta em sua composição quantidades mais elevadas de compostos parafínicos,

apresentando quantidades pequenas de compostos olefínicos, naftênicos e aromáticos. Logo, seu número de octanas esperado realmente não é muito alto.

REFERÊNCIAS

- ABDELLATIEF, T. M. M. et al. Recent Trends for Introducing Promising Fuel Components to Enhance the Anti-Knock Quality of Gasoline: A Systematic Review. **Fuel**. n. 291. 2021. Disponível em: /doi.org/j.fuel.2020.120112 Acesso em: 30 maio 2022.
- ABDUL, G. A. J. **A Functional Group Approach for Predicting Fuel Properties**. 2019. Tese de Doutorado - King Abdullah University of Science and Technology Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP 807**. 2020.
- ALLEMAN, T. L. et al. Octane Modeling of Isobutanol Blending into Gasoline. **Energy & Fuels**. i. 34, n. 7, p.8424-8431. 2020. Disponível em: /doi.org/acs.energyfuels.0c00911 Acesso em: 16 fev. 2022
- AMIRI, H. ; KARIMI, K. Chapter 6 - Biobutanol Production. **Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts**. p. 109-133. 2019. Disponível em: /doi.org/B978-0-12-817941-3.00006-1 Acesso em: 27 junho 2022
- ANDERSEN, V. F.; ANDERSON, J. E.; WALLINGTON, T. J. Distillation Curves for Alcohol-Gasoline Blends. **Energy Fuels**. n. 24, p. 2683-2691. 2010. Disponível em: /doi.org/ef9014795 Acesso em: 28 junho 2022
- ANDERSEN, V. F. et al. Vapor Pressures of Alcohol–Gasoline Blends. **Energy & Fuels**. n. 24, p. 3647-3654. 2010. Disponível em: /doi.org/ef100254w Acesso em: 07 fev. 2022
- ANDERSON, J. E. et al. Octane Numbers of Ethanol-Gasoline Blends: Measurements and Novel Estimation Method from Molar Composition. **SAE Technical Paper**. 2012. Disponível em: /doi.org/2012-01-1274. Acesso em: 01 fev. 2022
- ANTON PAAR. **Medidor de densidade e velocidade do som DSA 5000 M**. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/medidor-de-densidade-e-velocidade-do-som-dsa-5000-m/> Acesso em: 3 nov. 2022.
- ANTON, L. M. R.; MARTIN, F. G.; AREVALO, C. M. Experimental Determination of Some Physical Properties of Gasoline, Ethanol and ETBE Ternary Blends. **Fuel**. n. 156, p. 81-86. 2015. Disponível em: /doi.org/j.fuel.2015.04.040 Acesso em: 21 julho 2022
- ANTON PAAR. **Viscosímetro Cinemático: SVM**. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/svm-series/> Acesso em: 3 nov. 2022.
- ARBAB, M. I. et al. Fuel Properties, Engine Performance and Emission Characteristic of Common Biodiesels as a Renewable and Sustainable Source of Fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n. 22, p. 133-147. 2013. Disponível em: /doi.org/j.rser.2013.01.046 Acesso em: 28 junho 2022

BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z.; KARPOV, S. A. Quantitative Measurement of Ethanol Distribution over Fractions of Ethanol–Gasoline Fuel. **Energy & Fuels**. i. 21, n. 4, p. 2460-2465. 2007. Disponível em: /doi.org/ef0700811 Acesso em: 15 fev. 2022

BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; SILVA, M. T. The Brazilian Experience with Ethanol Fuel: Aspects of Production, Use, Quality and Distribution Logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. i. 33, n. 04, p. 1091 – 1102. 2016. Disponível em: /doi.org/0104-6632.20160334s20150088 Acesso em: 05 abril 2022

BOEHMAN, A. L. et al. The Impact of the Bulk Modulus of Diesel Fuels on Fuel Injection Timing. **Energy & Fuels**. n. 18, p. 1877-1882. 2004. Disponível em: /doi.org/10.1021/ef049880j Acesso em: 07 fev. 2022

BRANDÃO, L. F. P.; SUAREZ, P. A. Z. Evaluation of the Density, Volatility and Anti-Knock Rating Physical-Chemical Properties of Alternative Butanol/Gasoline Fuel Blends. **Acta Scientiarum Technology**. i. 40, n. 1. 2018. Disponível em: /doi.org/actascitechnol.v40i1.39571 Acesso em: 05 abril 2022

CARDOSO, L. C. **Petróleo: do Poço ao Posto**. 1 ed. Rio de Janeiro: Qualitymark Editora, Ltda., 2005.

CHAUMEIX, N.; COMANDINI, A.; NATIVEL, D. Laminar Flame Speeds and Ignition Delay Times of Gasoline/Air and Gasoline/Alcohol/Air Mixtures: The Effects of Heavy Alcohol Compared to Light Alcohol. **Energy & Fuels**. i. 35, n. 18, 14913-14923. 2021. Disponível em: /doi.org/acs.energyfuels.1c01708 Acesso em: 16 fev. 2022

COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Hydrous Ethanol vs. Gasoline-Ethanol Blend: Engine Performance and Emissions. **Fuel**. i. 2, n. 89, p. 287-293. 2010. Disponível em: /doi.org/j.fuel.2009.06.017 Acesso em: 16 fev. 2022

CRUZ, M. J. F. **Determinação Experimental e Predição da Pressão de Vapor de Gasolina com Aditivos Oxigenados**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE. 2003.

DAVIES, A. J. **Waves: Sound Waves**. 1 ed. London: Palgrave, 1993.

DERNOTTE, J. et al. Evaluation of Butanol–Gasoline Blends in a Port Fuel-Injection, Spark-Ignition Engine. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**. i. 65, n. 2, p. 345-351. 2010. Disponível em: /doi.org/ogst/2009034 Acesso em: 24 maio 2022

DOZ, M. B. G.; BONATTI, C. M.; SÓLIMO, H. N. Water Tolerance and Ethanol Concentration in Ethanol-Gasoline Fuels at Three Temperatures. **Energy & Fuels**. i. 18, n. 2, p. 334-337. 2004. Disponível em: /doi.org/ef034040a Acesso em: 15 fev. 2022

ELFASAKHANY, A. Experimental Study on Emissions and Performance of an Internal Combustion Engine Fueled with Gasoline and Gasoline/*n*-Butanol Blends. **Energy Conversion and Management**. n. 88, p. 277-283. 2014. Disponível em: /doi.org/j.enconman.2014.08.031 Acesso em: 21 junho 2022

FILHO, I. N. et al. Analysis of BTEX in Experimental Columns Containing Neat Gasoline and Gasoline-Ethanol. **J. Braz. Chem. Soc.** i. 24, n. 3, p.410-417. 2013. Disponível em: /doi.org/0103-5053.20130053 Acesso em: 20 out. 2021

FRANCESQUETT, J. Z. et al. Determinação do Poder Calorífico de Amostras de Gasolina Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Regressão Multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry.** i. 5, n. 2, p. 88-95. 2013.

HALDERMAN, J. D.; LINDER, J. **Automotive Fuel and Emissions Control Sytems.** 3 ed. New Jersey: Pearson Education, 2012.

HARVEY, B. G.; MEYLEMANS, H. A. The Role of Butanol in the Development of Sustainable Fuel Technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** n. 86, p. 2-9. 2011. Disponível em: /doi.org/jctb.2540 Acesso em: 21 junho 2022

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals.** 2 ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018.

HIRSHFELD, D. S. et al. Refining Economics of Higher-Octane Sensitivity, Research Octane Number and Ethanol Content for U.S. Gasoline. **Energy & Fuels.** i. 35, n. 18, p. 14816-14827. 2021. Disponível em: /doi.org/acs.energyfuels.1c00247 Acesso em: 16 fev. 2022

IHS MARKIT. **Ethanol: Chemical Economics Handbook.** 2021. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/ethanol-chemical-economics-handbook.html> Acesso em: 3 nov. 2022.

KEGL, B. Experimental Investigation of Optimal Timing of the Diesel Engine Injection Pump Using Biodiesel Fuel. **Energy & Fuels.** n. 20, p. 1460-1470. 2006. Disponível em: /doi.org/ef050405a Acesso em: 30 julho 2022

KUZMIN, O.; TOPOL'NIK, V.; SUJKOV, S. ¹H NMR Analysis of the Aqueous-Alcoholic Mixtures, Prepared with Drinking Water of South-Eastern Region of Ukraine. **The Advanced Science Journal.** i. 1, p. 21-31. 2013.

LEFFLER, W. L. **Petroleum Refining for the Nontechnical Person.** 2 ed. Oklahoma: Pennwell Corp., 1985.

MASUK, N. I.; MOSTAKIM, K.; KANKA, S. D. Performance and Emission Characteristic Analysis of a Gasoline Engine Utilizing Different Types of Alternative Fuels: A Comprehensive Review. **Energy & Fuels.** i. 35, n. 6, p. 4644-4669. 2021. Disponível em: /doi.org/acs.energyfuels.0c04112 Acesso em: 30 maio 2022

MELLO, D. **Caracterização do Resíduo Sólido Formado em Motor Automotivo à Gasolina por Meio de Técnicas Analíticas.** 2008. Dissertação de Mestrado na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

NETO, A. F. G. et al. Thermodynamic Analysis of Fuels in Gas Phase: Ethanol, Gasoline and Ethanol - Gasoline Predicted by DFT Method. **J. Mol. Model.** i. 21, n. 10. 2015. Disponível em: /doi.org/s00894-015-2815-x Acesso em: 16 fev. 2022

OBERGRUBER, M. et al. Physicochemical Properties of Biobutanol as an Advanced Biofuel. **Materials (Basel)**. n. 14, p. 1-21. 2021. Disponível em: [/doi.org/ma14040914](https://doi.org/ma14040914). Acesso em: 15 fev. 2022

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5 ed. Stanford: Cengage Learning, 2014.

PRAUCHNER, M. J. et al. Combustíveis Derivados do Petróleo: Obtenção, Propriedades e Usos. **Rev. Virtual Quim.** p. 1-18. 2021. Disponível em: [/doi.org/10.21577/1984-6835.20220073](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220073) Acesso em: 09 nov. 2022

RABELLO, L. R. **Síntese de ABE pela Fermentação de *Clostridium acetobutylicum* Encapsulada em Alginato e Líquido Iônico**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação – Bacharel em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2019.

REITZ, D. et al. The Future of the Internal Combustion Engine. **International Journal of Engine Research**. i. 1, n. 21, p. 3-10. 2019. Disponível em: [10.1177/1468087419877990](https://doi.org/10.1177/1468087419877990)

SANTOS, R. N. G.; LIMA, E. R. A.; PAREDES, M. L. L. ASTM D86 Distillation Curve: Experimental Analysis and Premises for Literature Modeling. **Fuel**. n. 284. 2021. Disponível em: [/doi.org/j.fuel.2020.118958](https://doi.org/j.fuel.2020.118958) Acesso em: 07 fev. 2022

SOLVENWISTOL. **Molécula de 1-Butanol**. 2020. Disponível em: <https://solventwistol.pl/en/products/n-butanol> Acesso em: 24 out. 2022.

TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing. **Subcontractor Report**. 2003. Disponível em: [/doi.org/15003584](https://doi.org/15003584) Acesso em: 08 julho 2022

TAT, M. E. et al. The Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Biodiesel at 21°C from Atmospheric Pressure to 35 MPa. **JAOCs**. i. 77, n. 3. 2000.

VEZA, I.; SAID, M. F. M.; LATIF, Z. A. Progress of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) as Biofuel in Gasoline and Diesel Engine: A Review. **Fuel Processing Technology**. n. 196. 2019. Disponível em: [/doi.org/j.fuproc.2019.106179](https://doi.org/j.fuproc.2019.106179) Acesso em: 24 maio 2022

WANG, Z.; NUR, A. Ultrasonic Velocities in Pure Hydrocarbons and Mixtures. **The Journal of the Acoustical Society of America**. i. 89, n. 2725. 1991.

WEYDA, H.; KÖHLER, E. Modern Refining Concepts — An Update on Naphtha-Isomerization to Modern Gasoline Manufacture. **Catalysis Today**. n. 81, p. 51–55. 2003. Disponível em: [/doi.org/S0920-5861\(03\)00101-9](https://doi.org/S0920-5861(03)00101-9) Acesso em: 09 junho 2022

WIKIPEDIA. **Molécula de etanol**. 2007. Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol_\(drug\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol_(drug)) Acesso em: 1 nov. 2022.

WIKIPEDIA. **Molécula de *terc*-Butil**. 2015. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Tert-Butyl_alcohol Acesso em: 24 out. 2022.

WIKIPEDIA. **Molécula de 2-Butanol**. 2011. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/2-Butanol> Acesso em: 24 out. 2022.

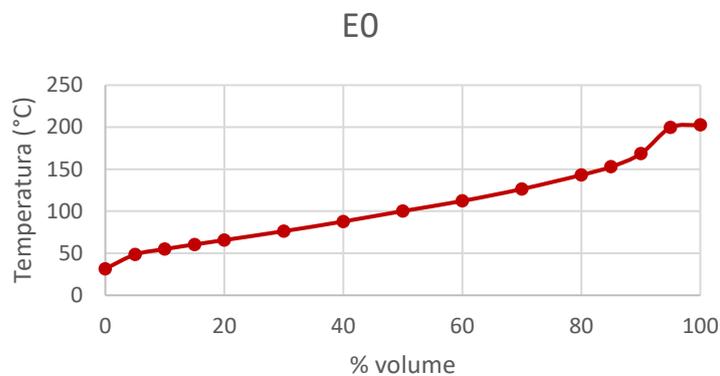
WIKIPEDIA. **Molécula de Isobutanol**. 2011. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Isobutanol> Acesso em: 24 out. 2022.

WILSON, B. Ethanol in Gasoline. **Chemical & Engineering News**. n. 1155. 12 de dezembro, 1994.

YAKIN, A.; BEHCET, R. Effect of Different Types of Fuels Tested in a Gasoline Engine on Engine Performance and Emissions. **International Journal of Hydrogen Energy**. i. 66, n. 46, p. 33325-33338. 2021. Disponível em: [/doi.org/j.ijhydene.2021.07.133](https://doi.org/j.ijhydene.2021.07.133) Acesso em: 30 maio 2022

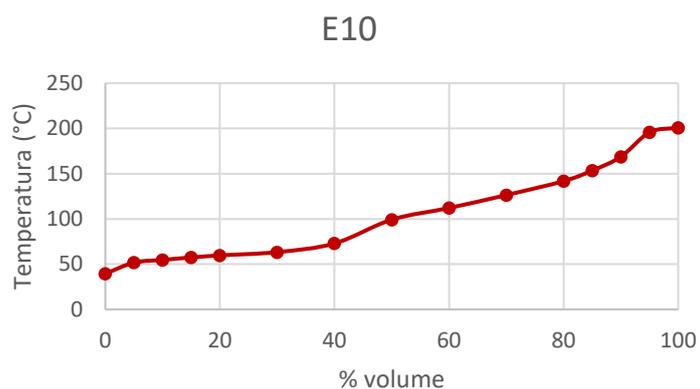
APÊNDICE A – CURVAS INDIVIDUAIS DE DESTILAÇÃO

Figura A1 – Curva de destilação da gasolina pura.



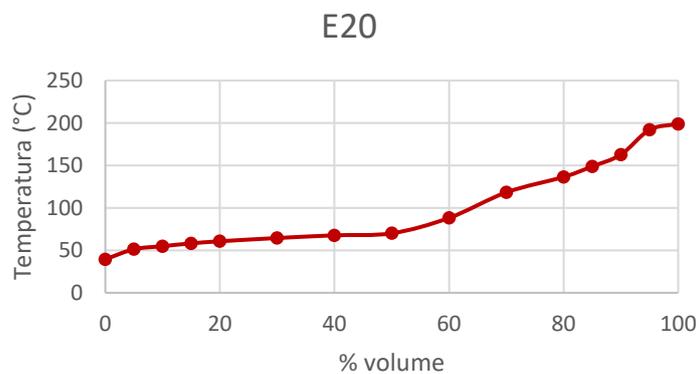
Fonte: Autor.

Figura A2 – Curva de destilação da mistura contendo 10% de etanol.



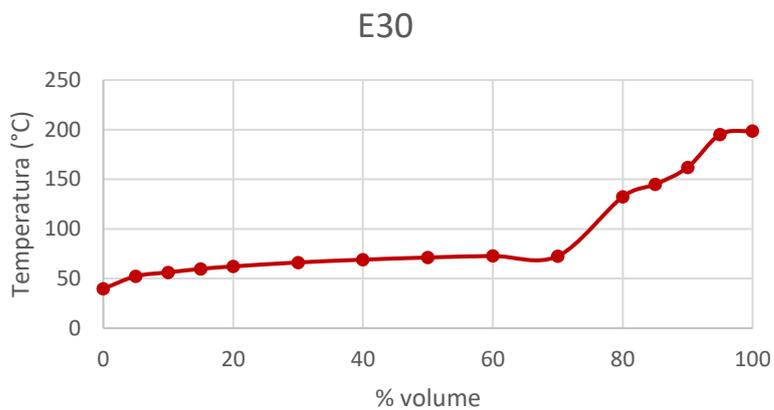
Fonte: Autor.

Figura A3 – Curva de destilação da mistura contendo 20% de etanol.



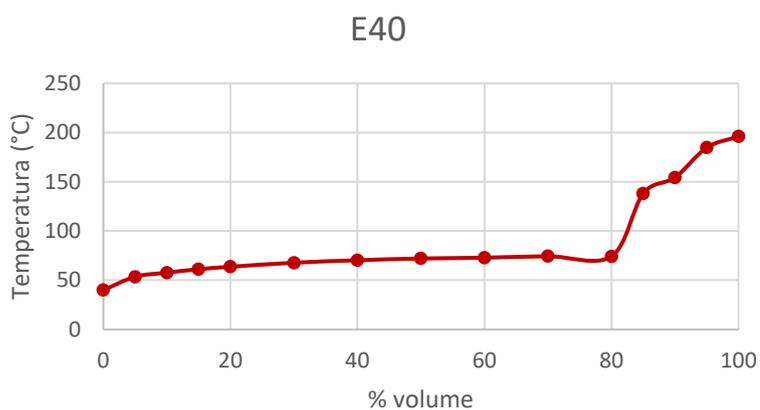
Fonte: Autor.

Figura A4 – Curva de destilação da mistura contendo 30% de etanol.



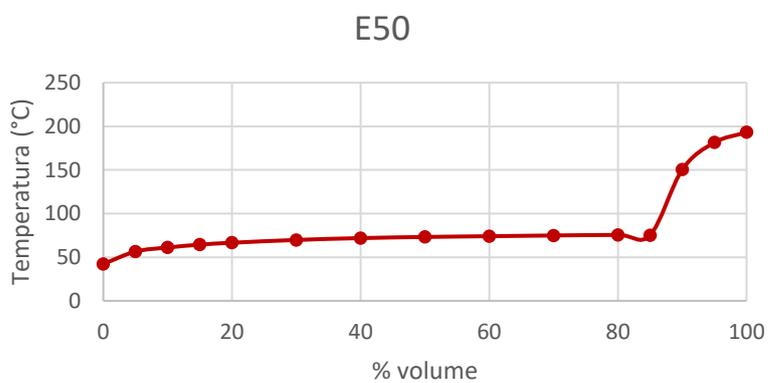
Fonte: Autor.

Figura A5 – Curva de destilação da mistura contendo 40% de etanol.



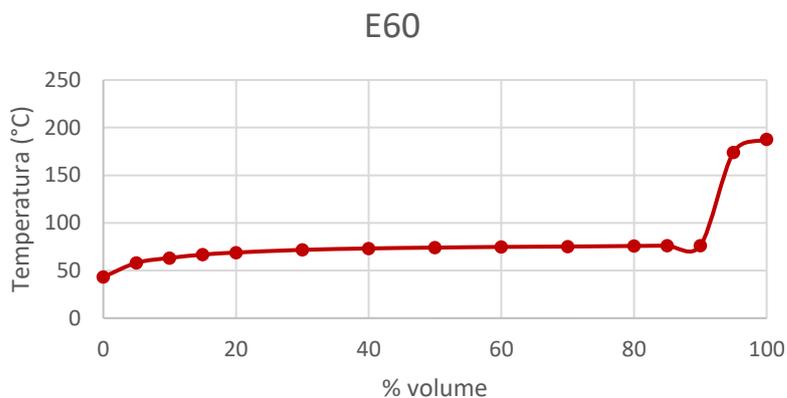
Fonte: Autor.

Figura A6 – Curva de destilação da mistura contendo 50% de etanol.



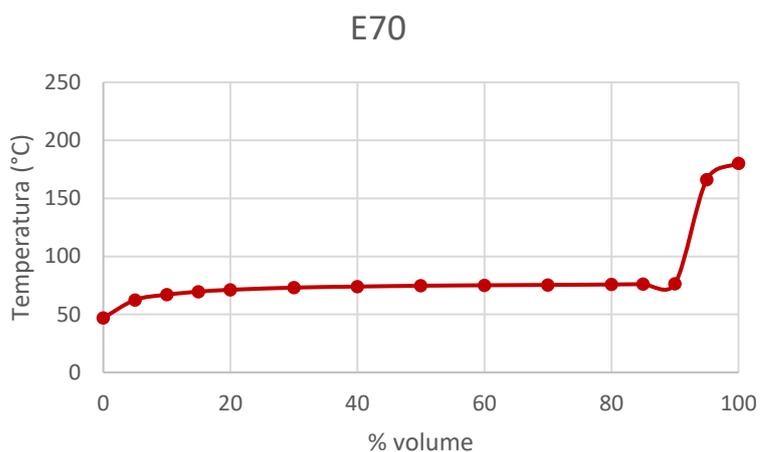
Fonte: Autor.

Figura A7 – Curva de destilação da mistura contendo 60% de etanol.



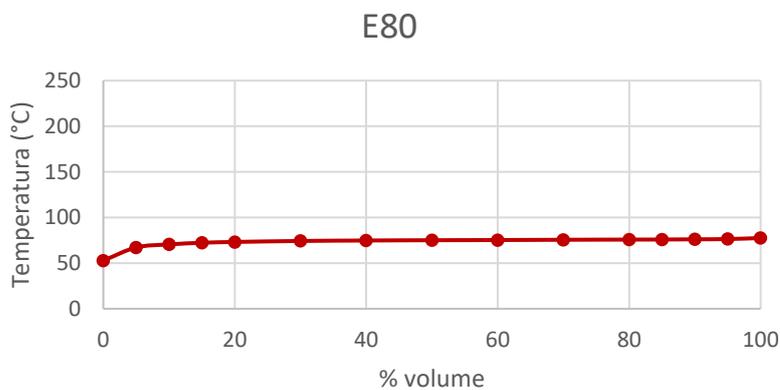
Fonte: Autor.

Figura A8 – Curva de destilação da mistura contendo 70% de etanol.



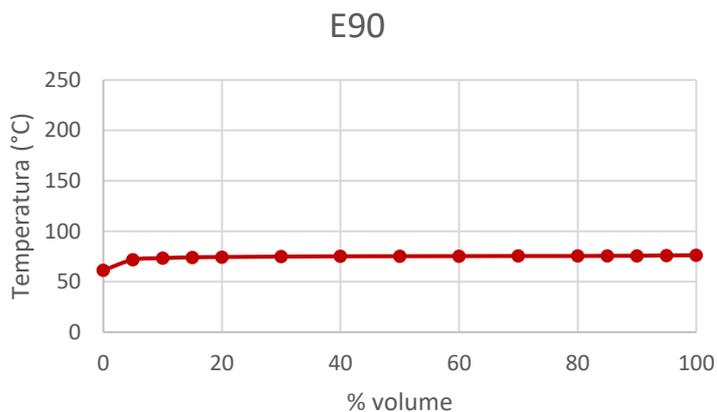
Fonte: Autor.

Figura A9 – Curva de destilação da mistura contendo 80% de etanol.



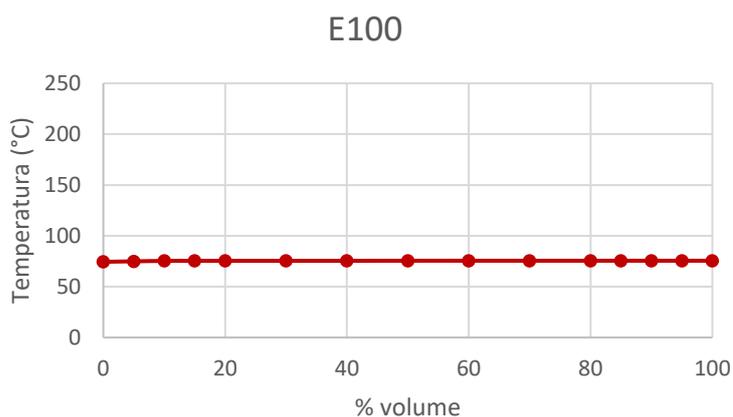
Fonte: Autor.

Figura A10 – Curva de destilação da mistura contendo 90% de etanol.



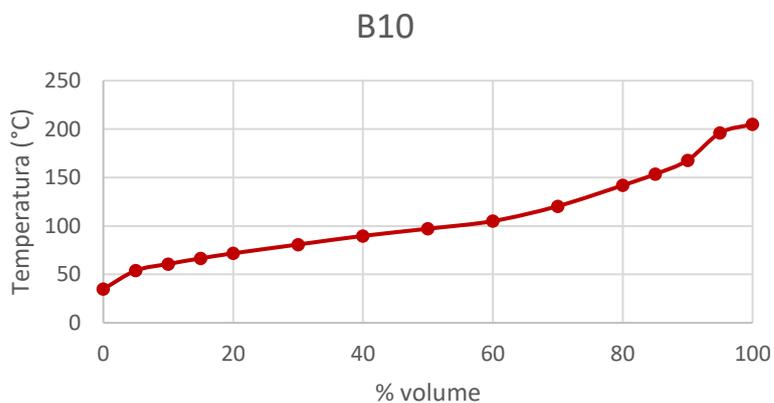
Fonte: Autor.

Figura A11 – Curva de destilação da mistura contendo etanol puro.



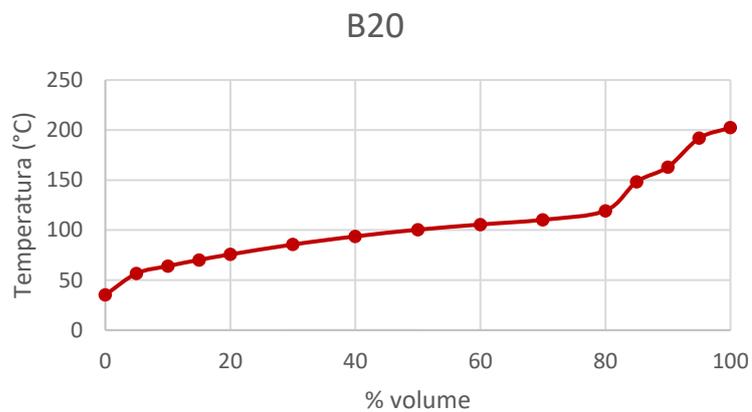
Fonte: Autor.

Figura A12 – Curva de destilação da mistura contendo 10% de butanol.



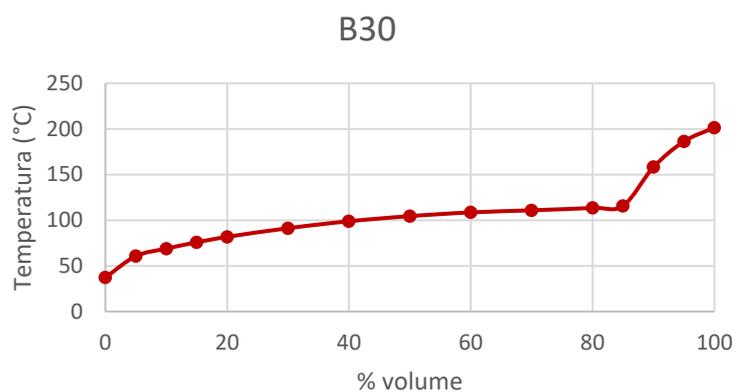
Fonte: Autor.

Figura A13 – Curva de destilação da mistura contendo 20% de butanol.



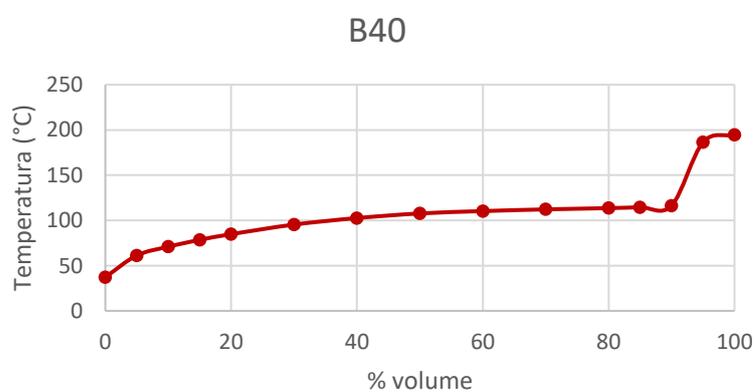
Fonte: Autor.

Figura A14 – Curva de destilação da mistura contendo 30% de butanol.



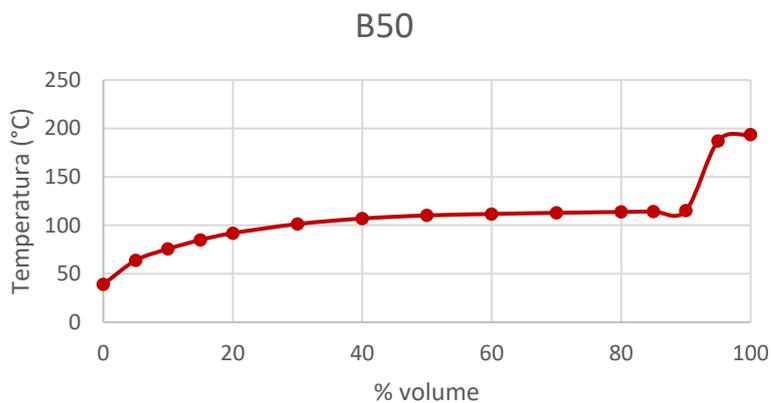
Fonte: Autor.

Figura A15 – Curva de destilação da mistura contendo 40% de butanol.



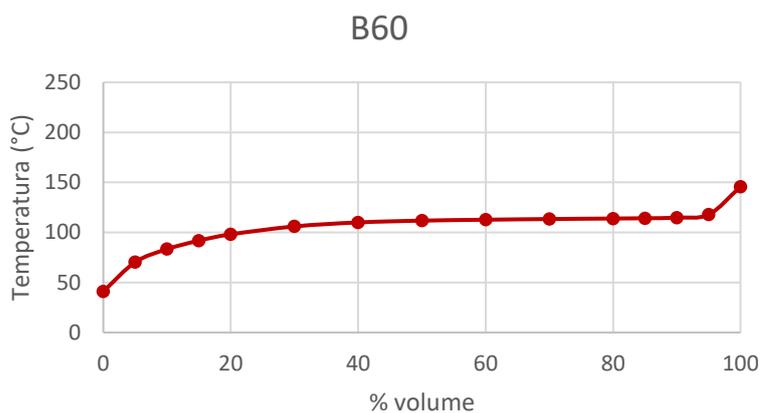
Fonte: Autor.

Figura A16 – Curva de destilação da mistura contendo 50% de butanol.



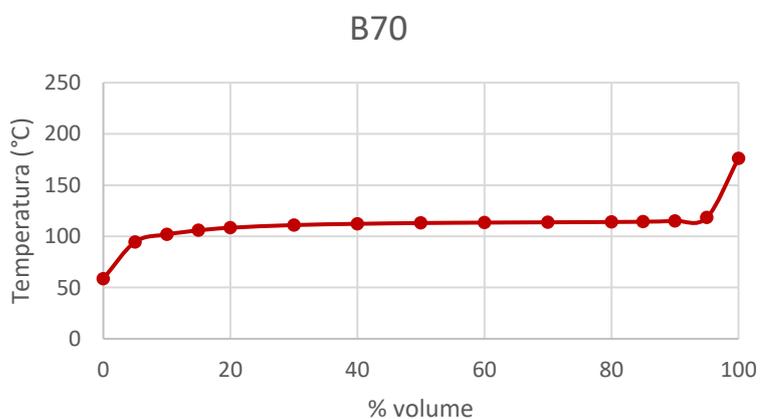
Fonte: Autor.

Figura A17 – Curva de destilação da mistura contendo 60% de butanol.



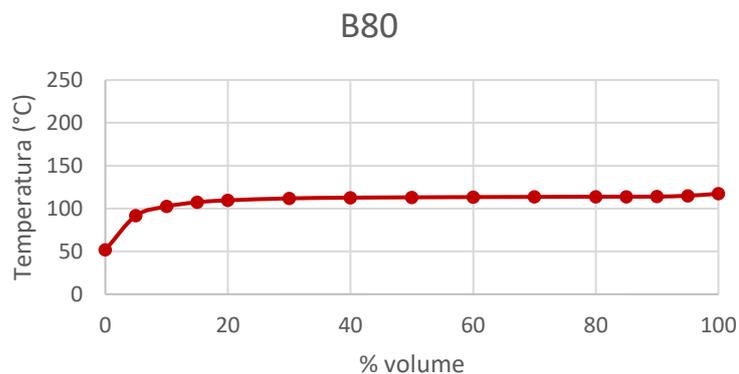
Fonte: Autor.

Figura A18 – Curva de destilação da mistura contendo 70% de butanol.



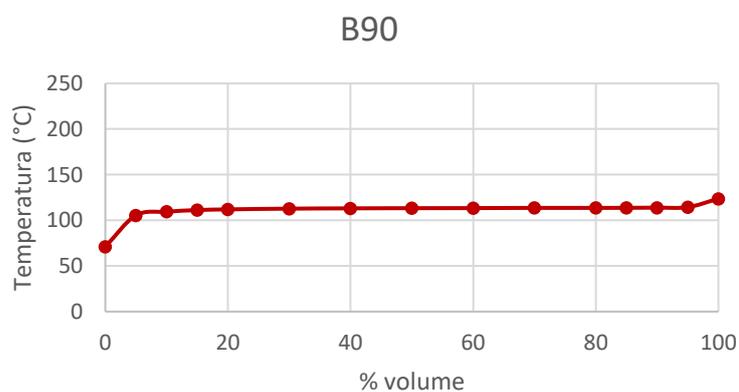
Fonte: Autor.

Figura A19 – Curva de destilação da mistura contendo 80% de butanol.



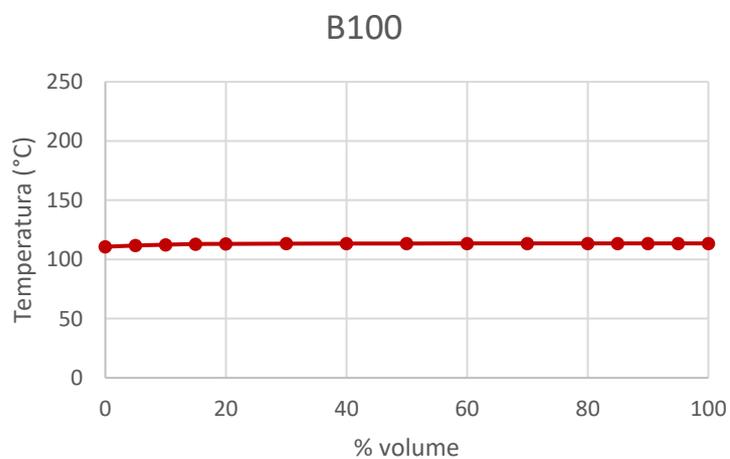
Fonte: Autor.

Figura A20 – Curva de destilação da mistura contendo 90% de butanol.



Fonte: Autor.

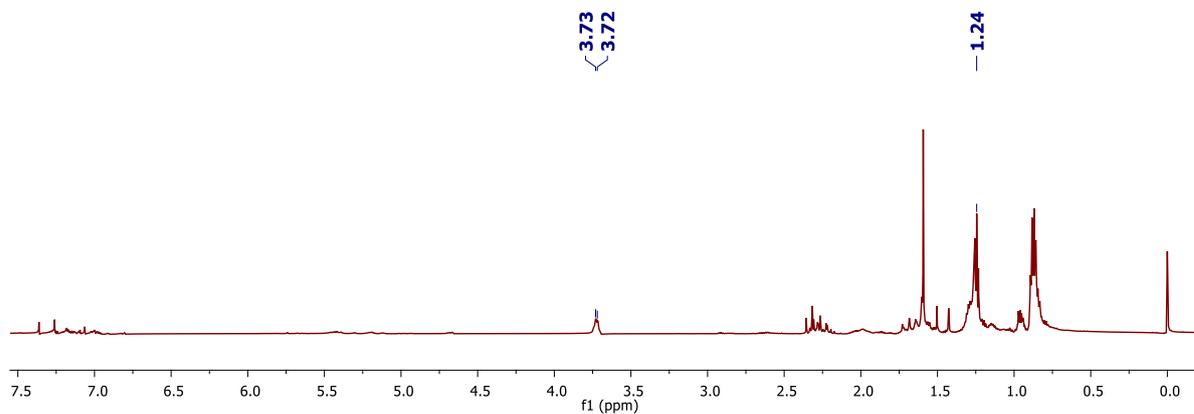
Figura A21 – Curva de destilação da mistura contendo butanol puro.



Fonte: Autor.

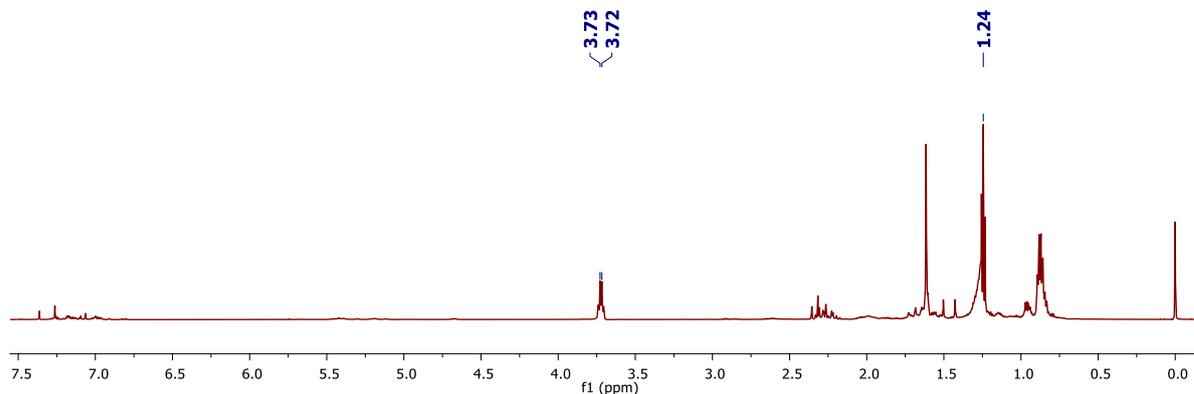
APÊNDICE B – ESPECTROS INDIVIDUAIS DE RMN E TABELAS DE DESLOCAMENTO QUÍMICO

Figura B1 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 10% (v/v) de etanol.



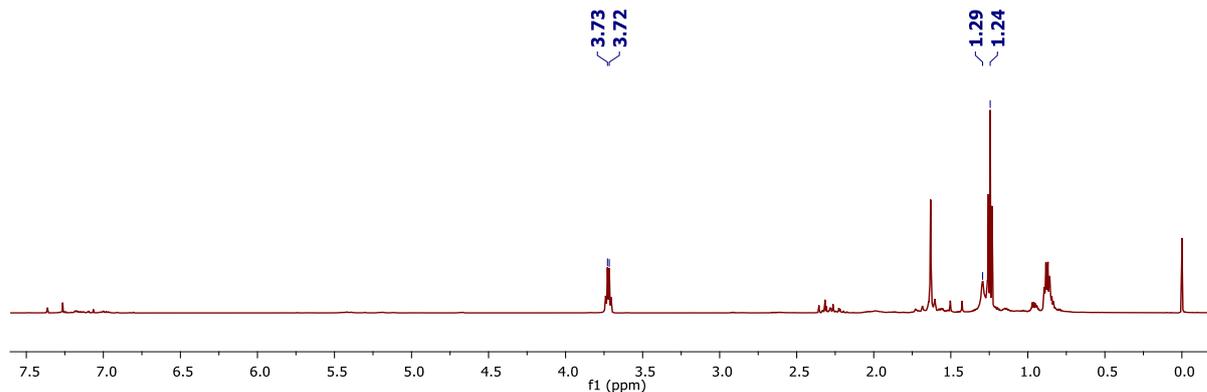
Fonte: Autor.

Figura B2 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 20% (v/v) de etanol.

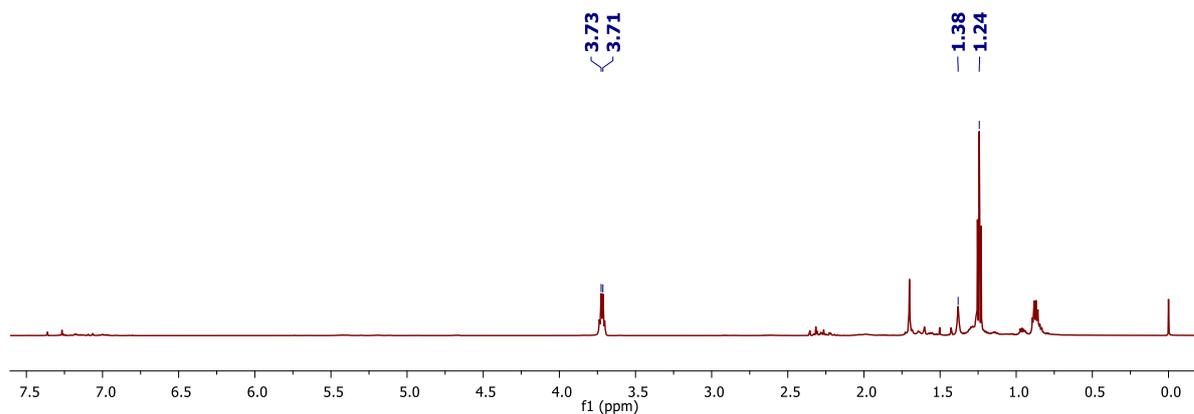


Fonte: Autor.

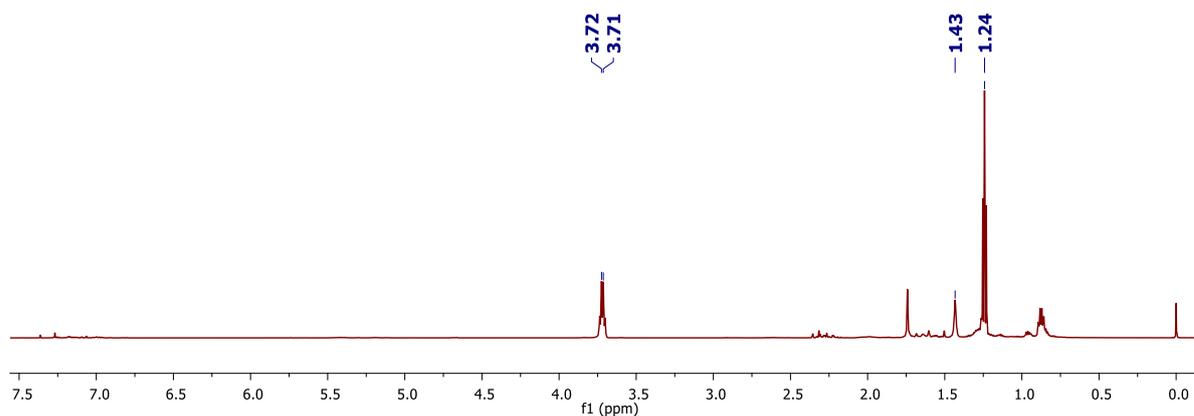
Figura B3 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 30% (v/v) de etanol.



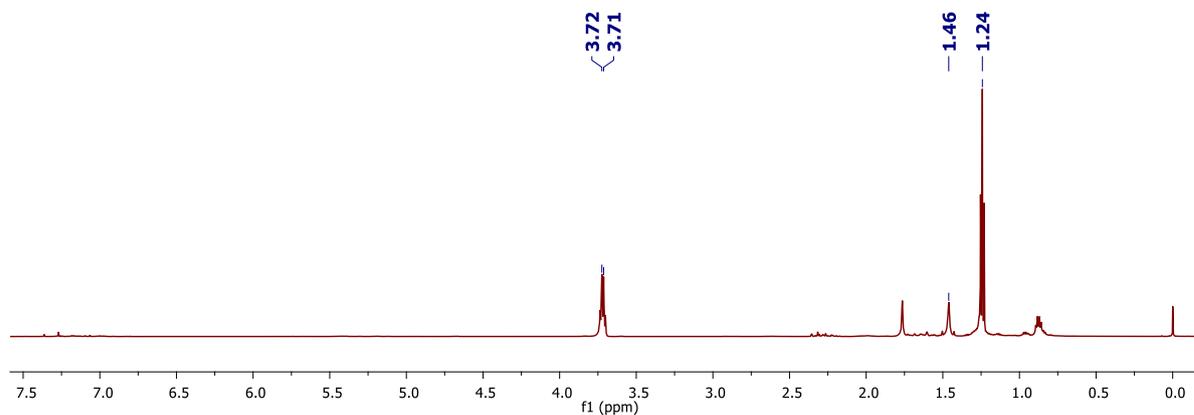
Fonte: Autor.

Figura B4 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 40% (v/v) de etanol.

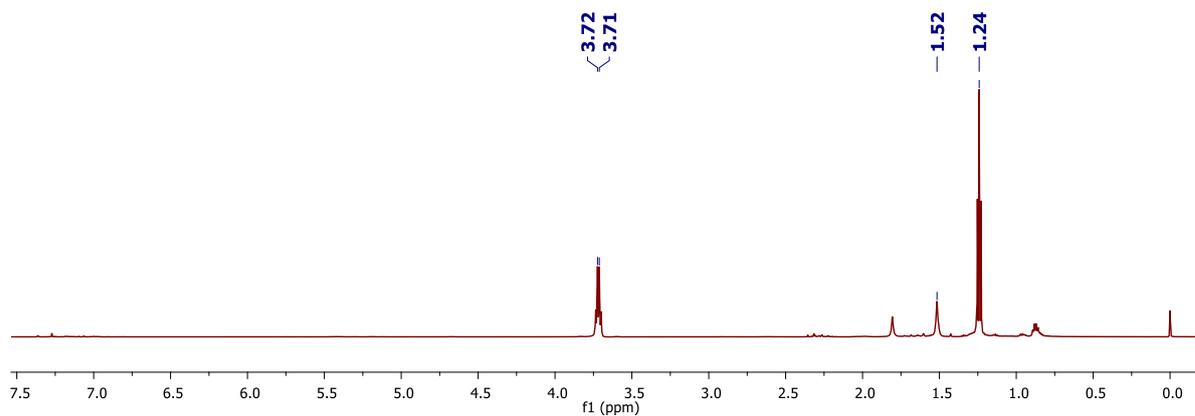
Fonte: Autor.

Figura B5 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 50% (v/v) de etanol.

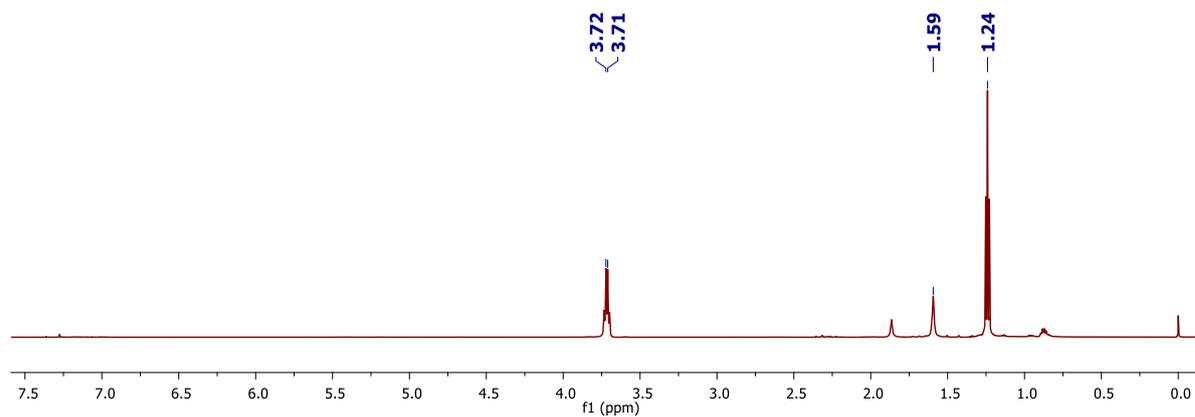
Fonte: Autor.

Figura B6 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 60% (v/v) de etanol.

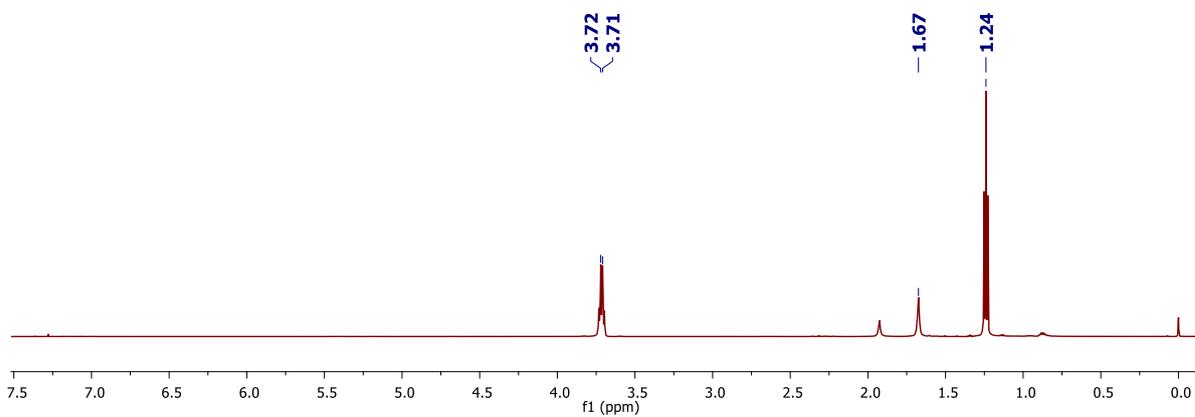
Fonte: Autor.

Figura B7 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 70% (v/v) de etanol.

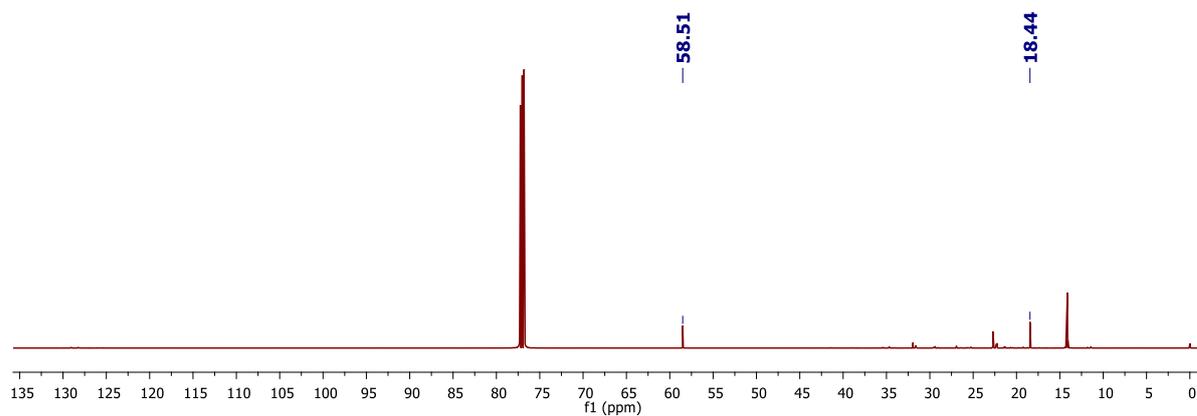
Fonte: Autor.

Figura B8 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 80% (v/v) de etanol.

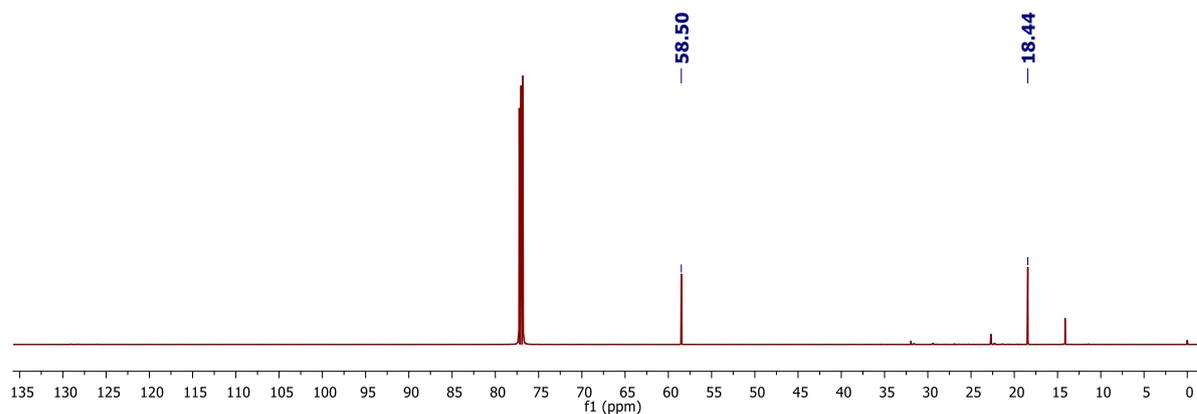
Fonte: Autor.

Figura B9 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 90% (v/v) de etanol.

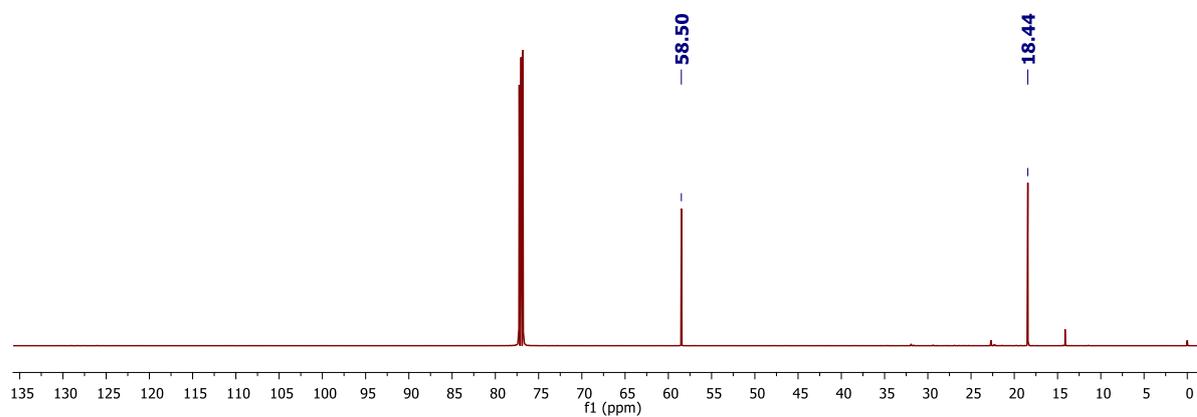
Fonte: Autor.

Figura B10 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 10% (v/v) de etanol.

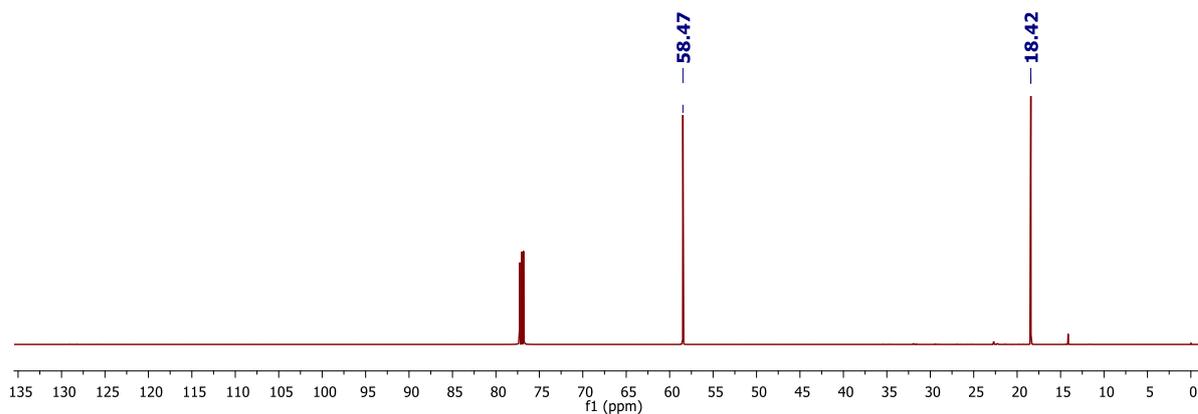
Fonte: Autor.

Figura B11 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 20% (v/v) de etanol.

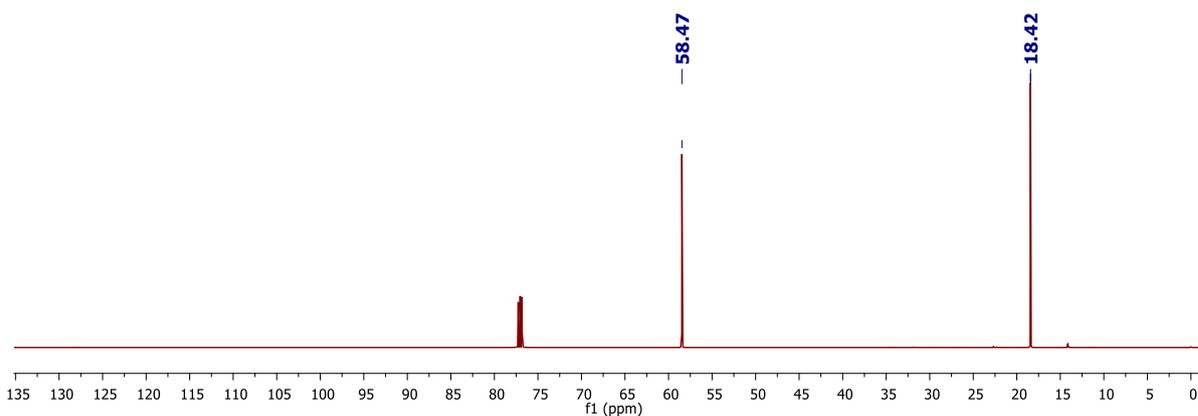
Fonte: Autor.

Figura B12 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 30% (v/v) de etanol.

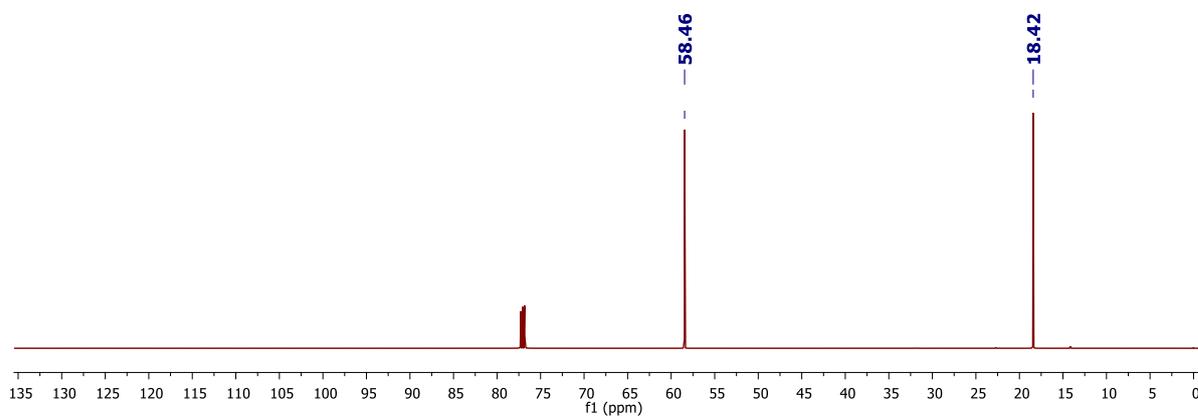
Fonte: Autor.

Figura B13 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 40% (v/v) de etanol.

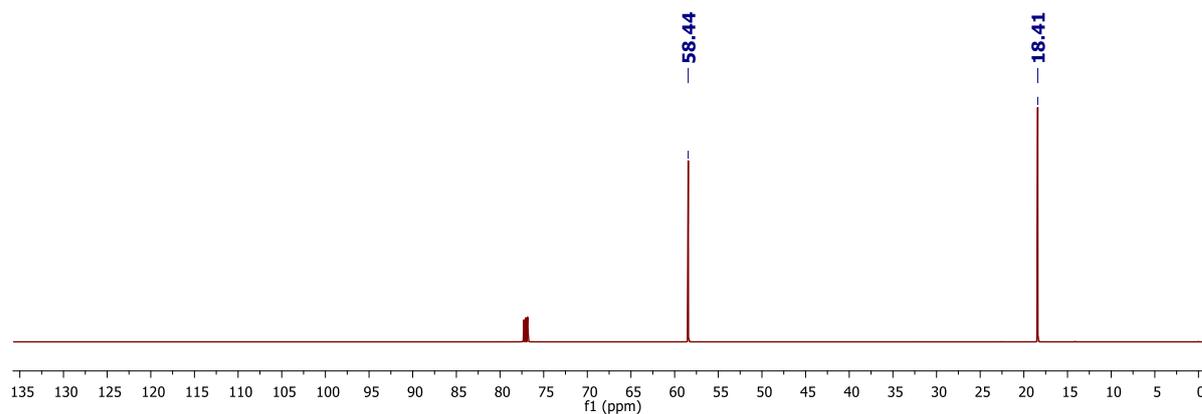
Fonte: Autor.

Figura B14 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 50% (v/v) de etanol.

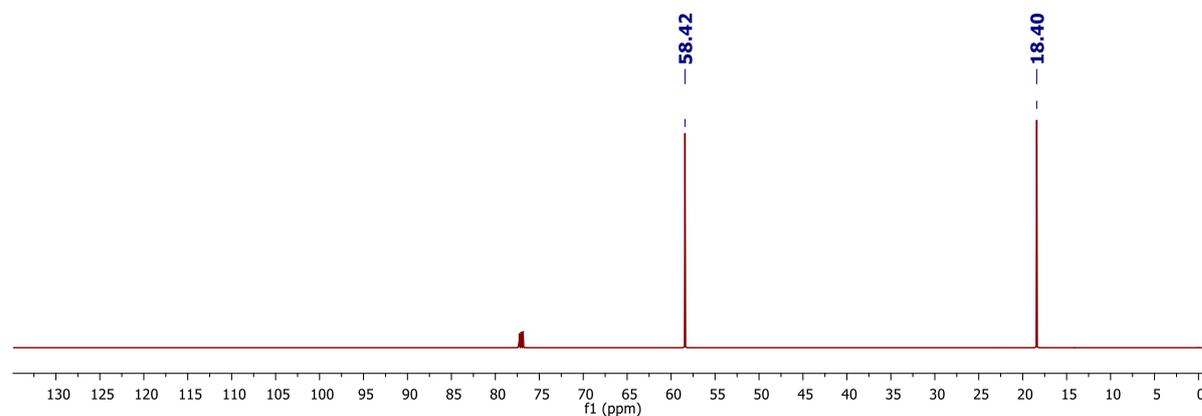
Fonte: Autor.

Figura B15 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 60% (v/v) de etanol.

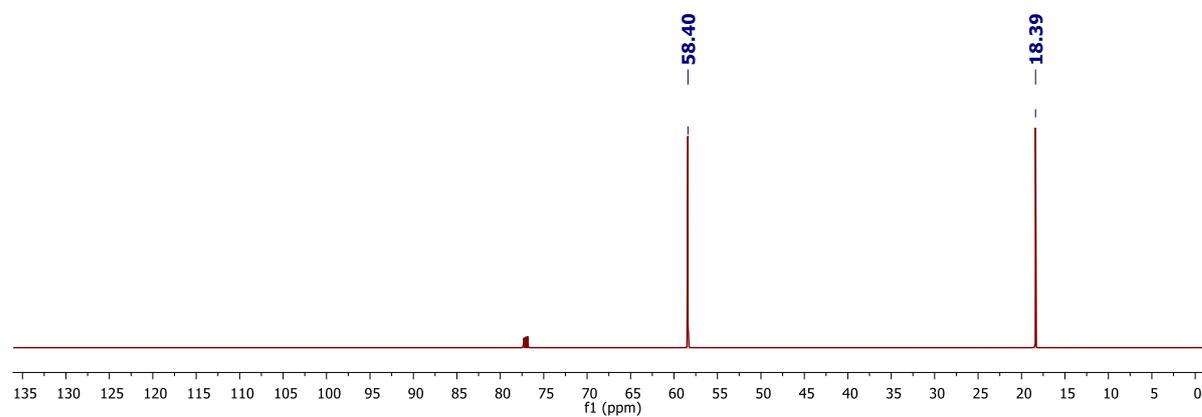
Fonte: Autor.

Figura B16 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 70% (v/v) de etanol.

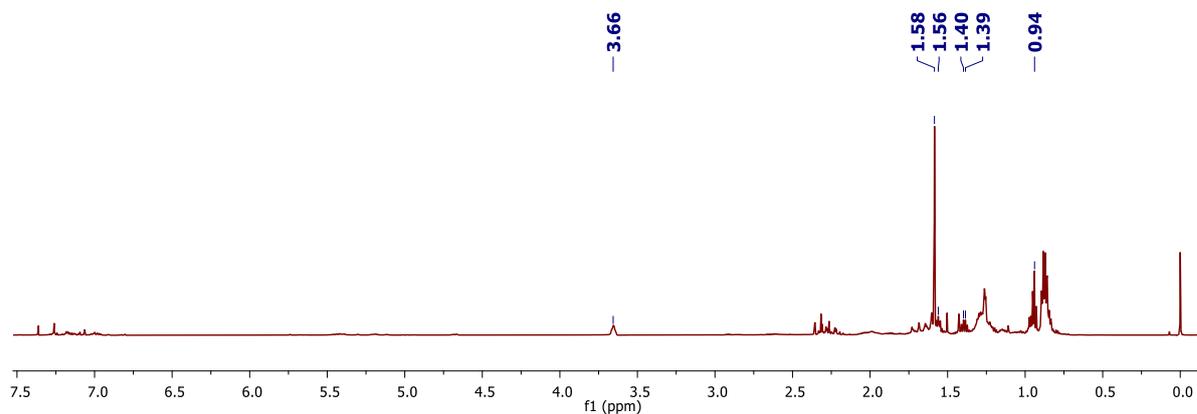
Fonte: Autor.

Figura B17 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 80% (v/v) de etanol.

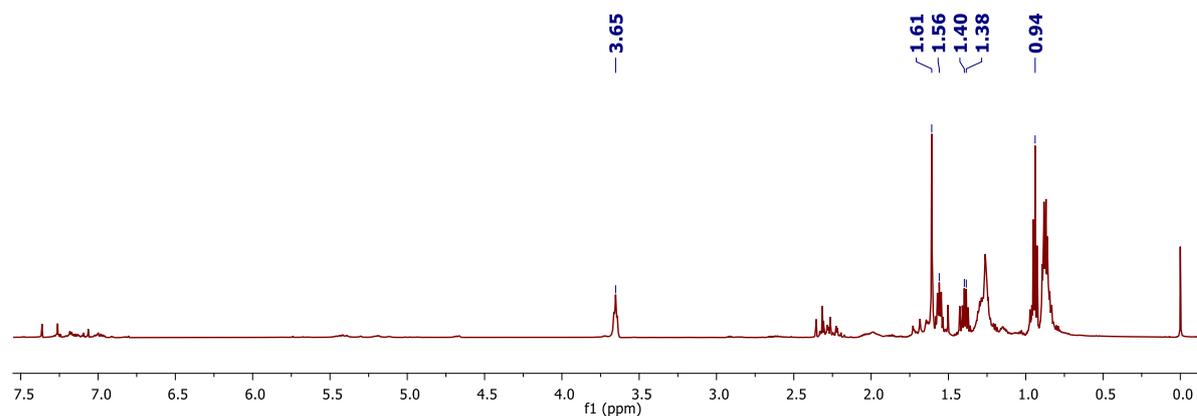
Fonte: Autor.

Figura B18 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 90% (v/v) de etanol.

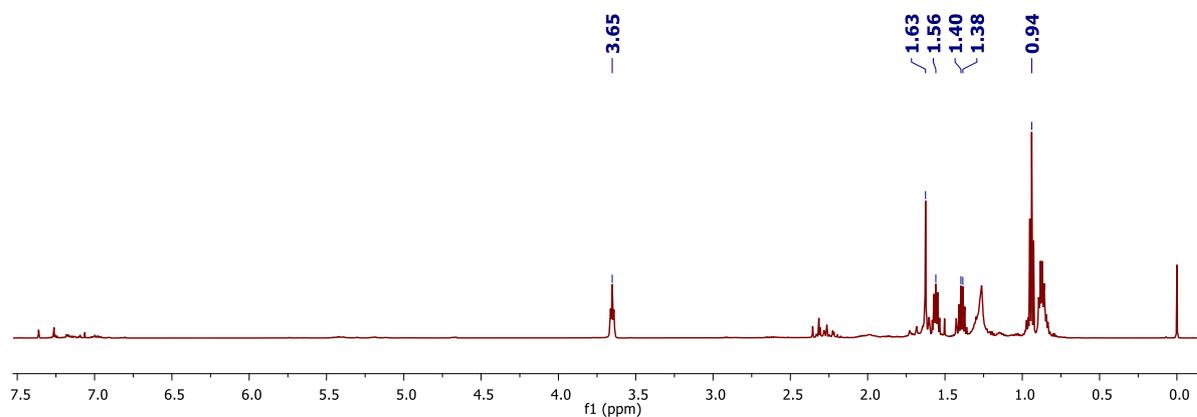
Fonte: Autor.

Figura B19 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 10% (v/v) de butanol.

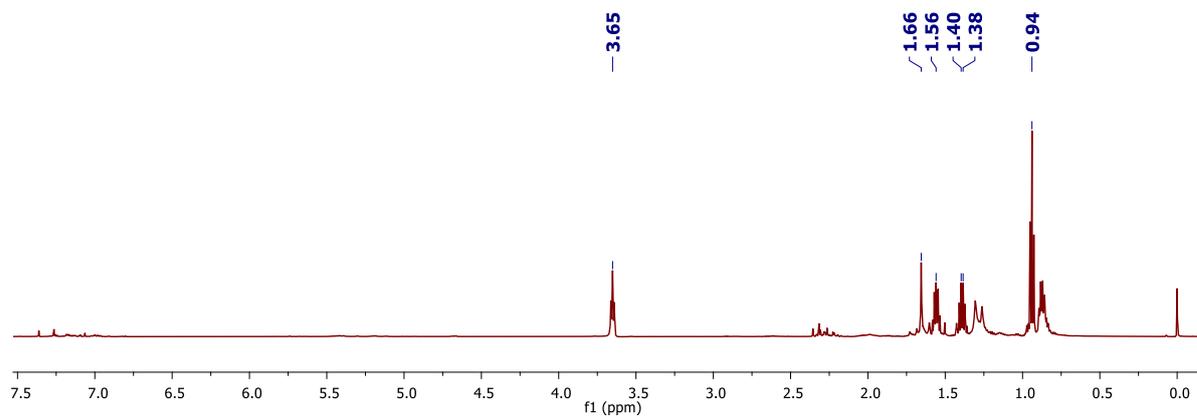
Fonte: Autor.

Figura B20 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 20% (v/v) de butanol.

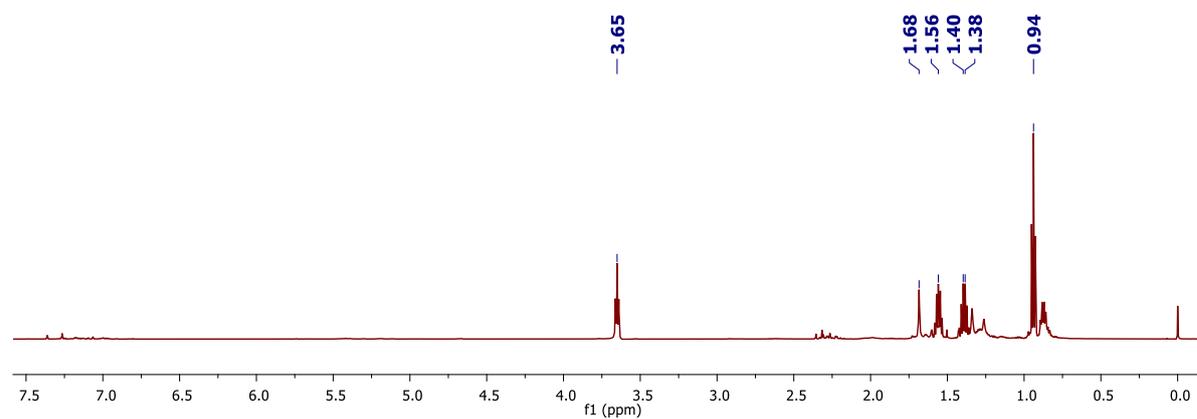
Fonte: Autor.

Figura B21 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 30% (v/v) de butanol.

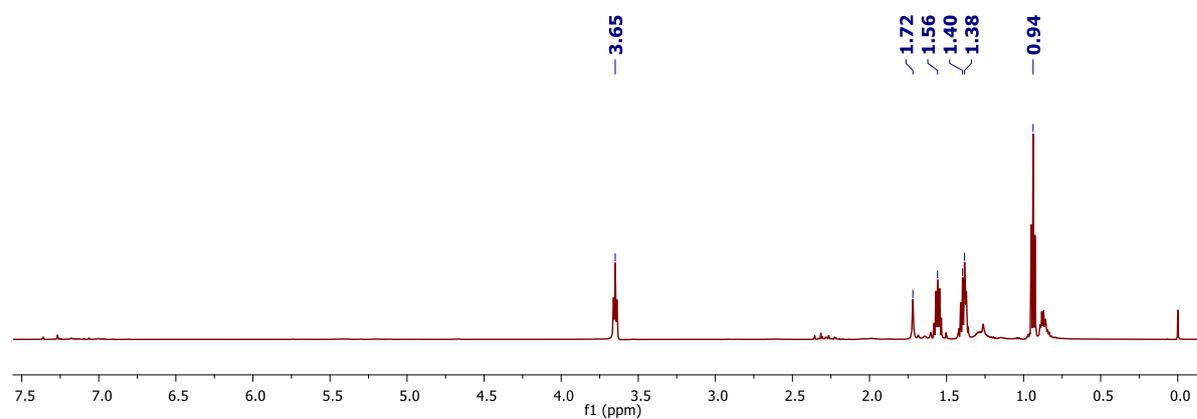
Fonte: Autor.

Figura B22 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 40% (v/v) de butanol.

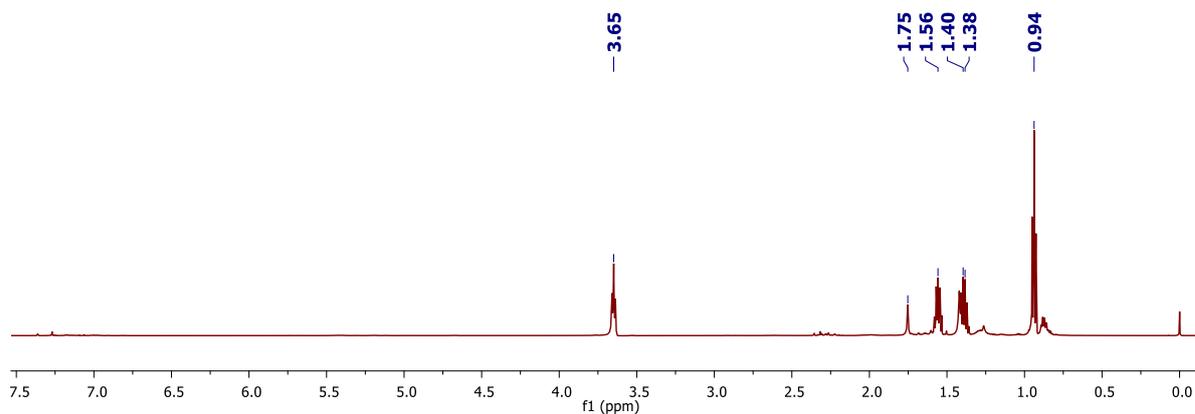
Fonte: Autor.

Figura B23 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 50% (v/v) de butanol.

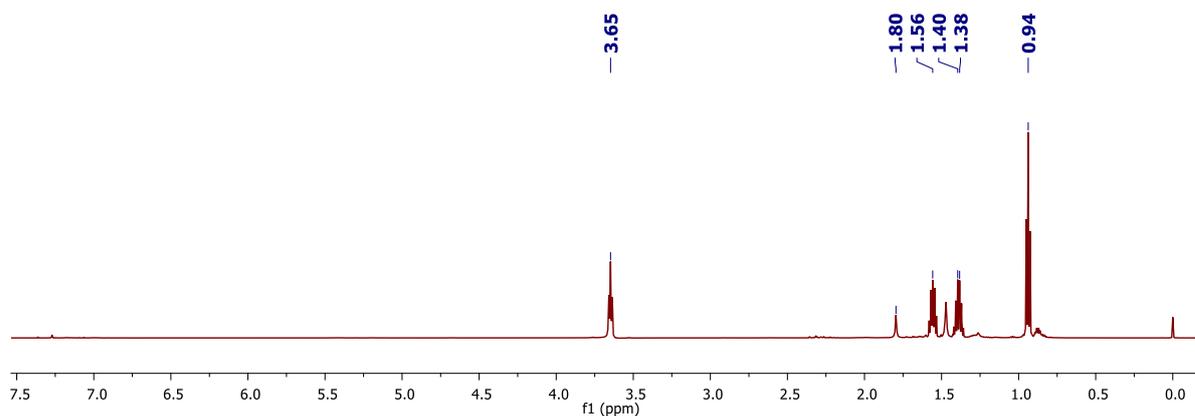
Fonte: Autor.

Figura B24 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 60% (v/v) de butanol.

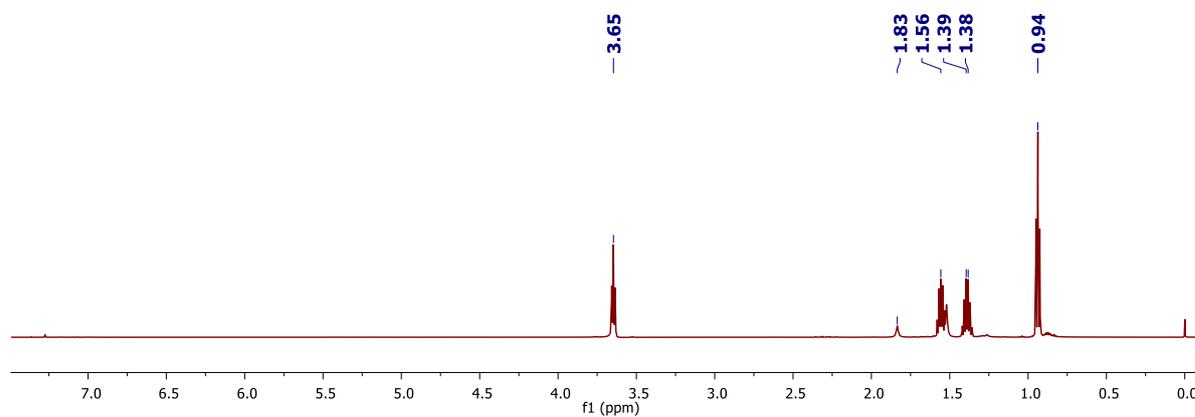
Fonte: Autor.

Figura B25 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 70% (v/v) de butanol.

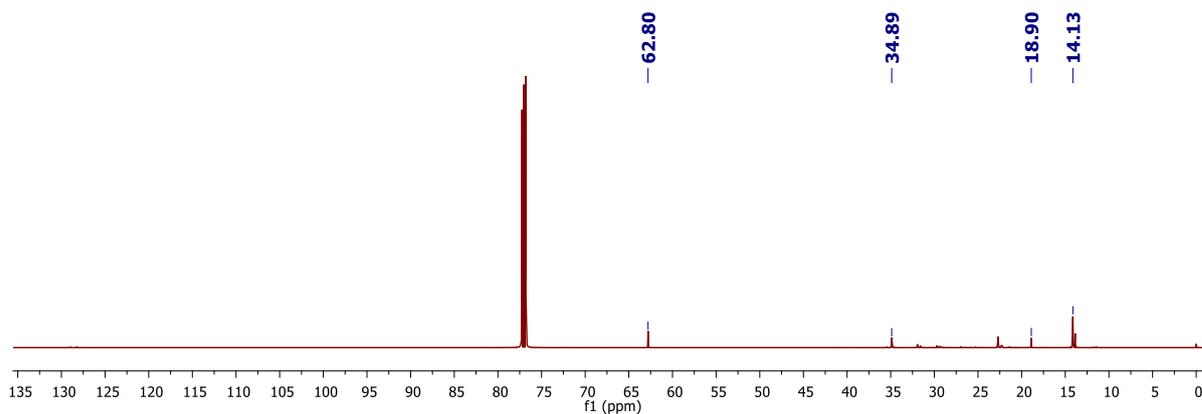
Fonte: Autor.

Figura B26 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 80% (v/v) de butanol.

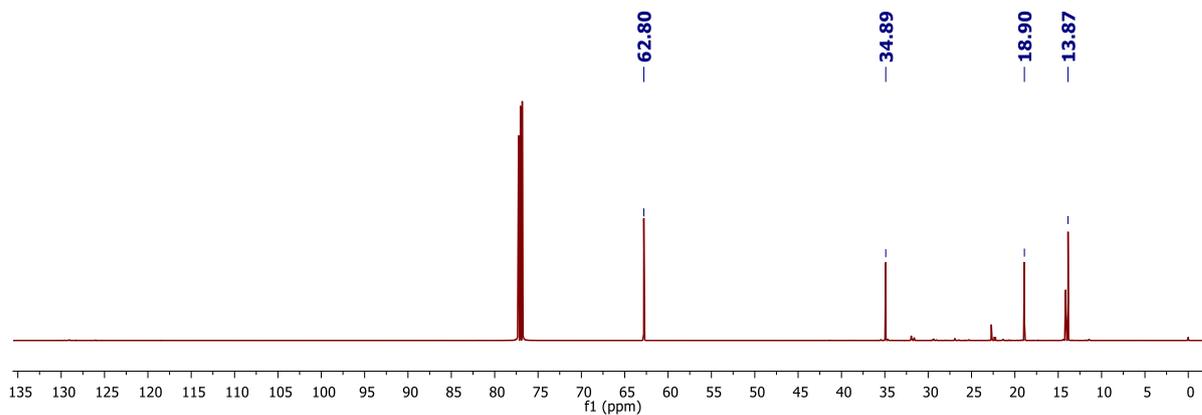
Fonte: Autor.

Figura B27 – Espectro de RMN ^1H obtido para a mistura contendo 90% (v/v) de butanol.

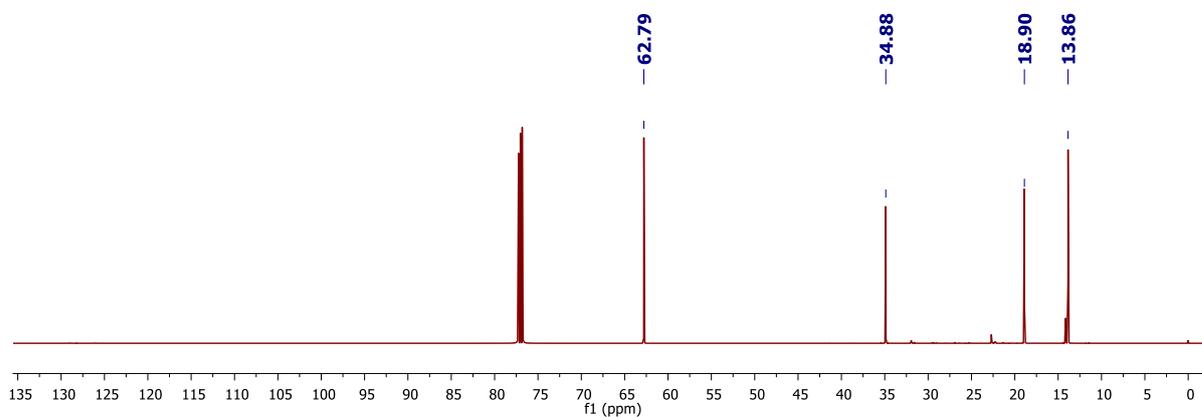
Fonte: Autor.

Figura B28 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 10% (v/v) de butanol.

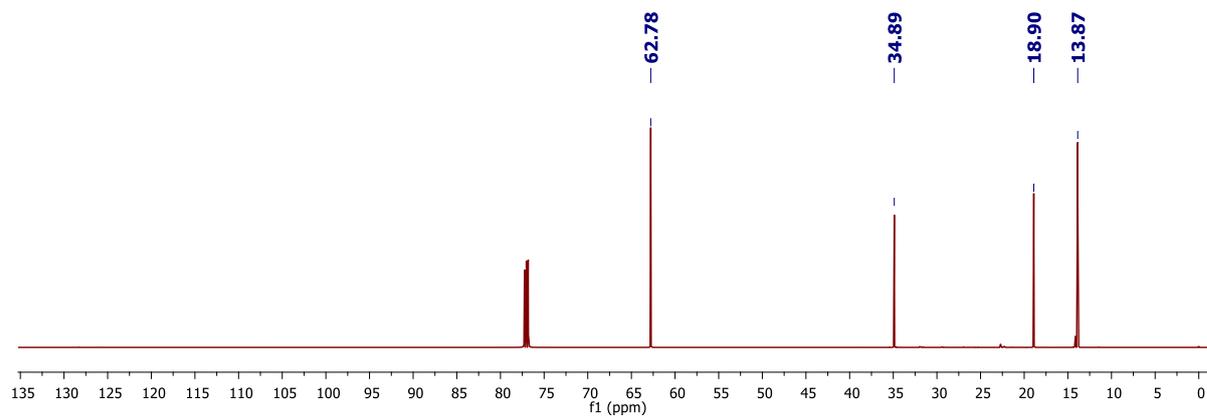
Fonte: Autor

Figura B29 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 20% (v/v) de butanol.

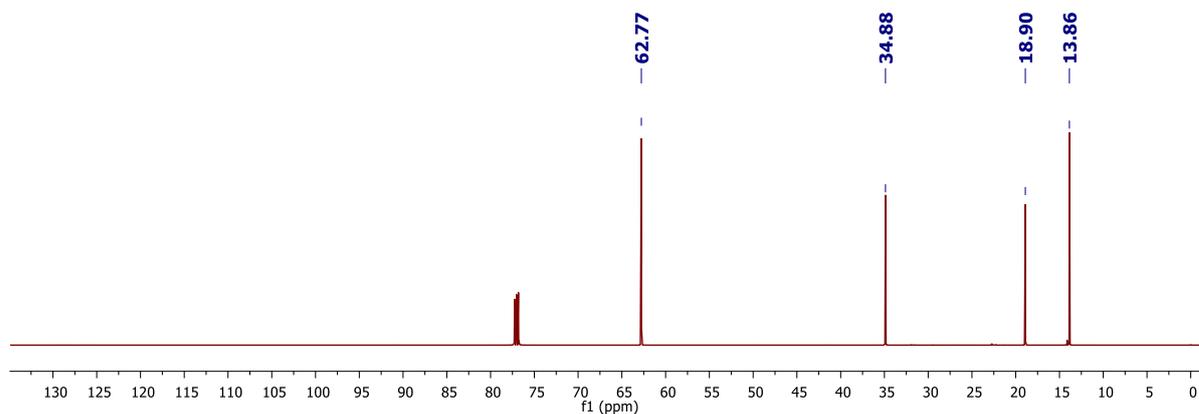
Fonte: Autor.

Figura B30 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 30% (v/v) de butanol.

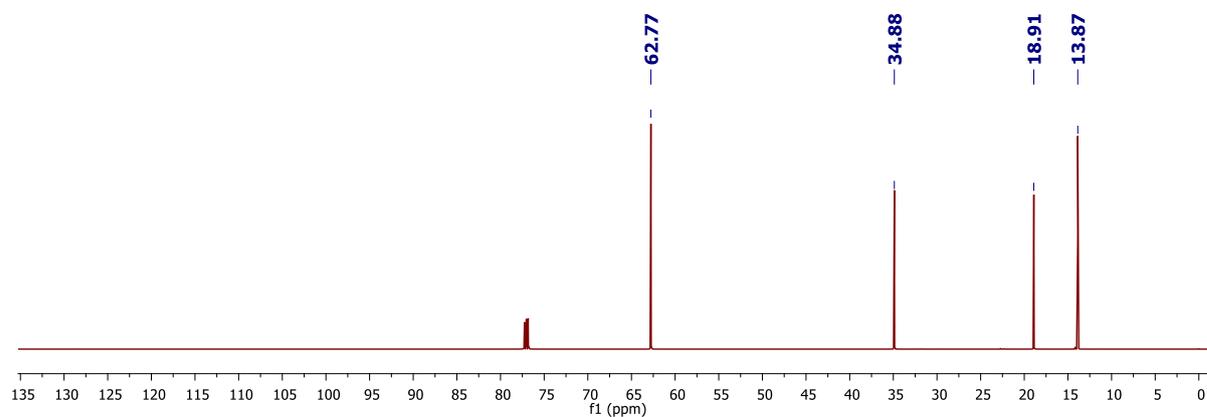
Fonte: Autor.

Figura B31 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 40% (v/v) de butanol.

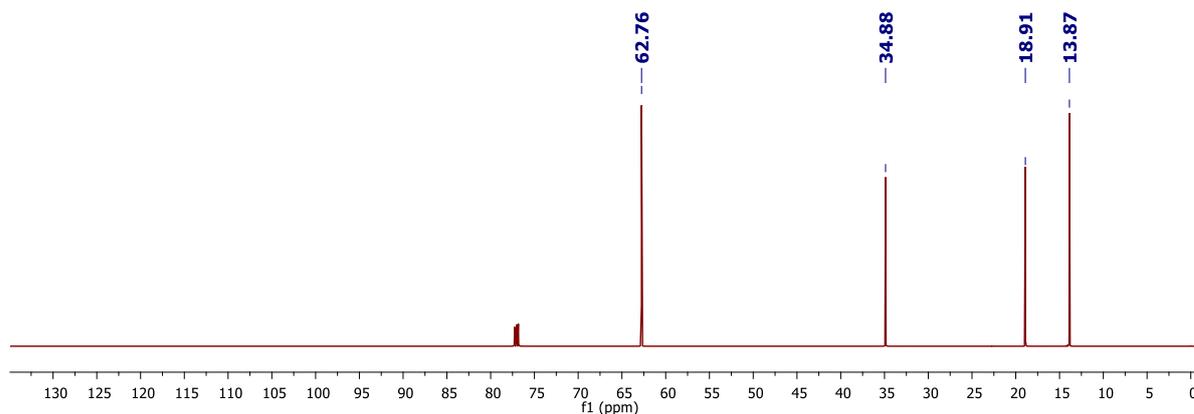
Fonte: Autor.

Figura B32 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 50% (v/v) de butanol.

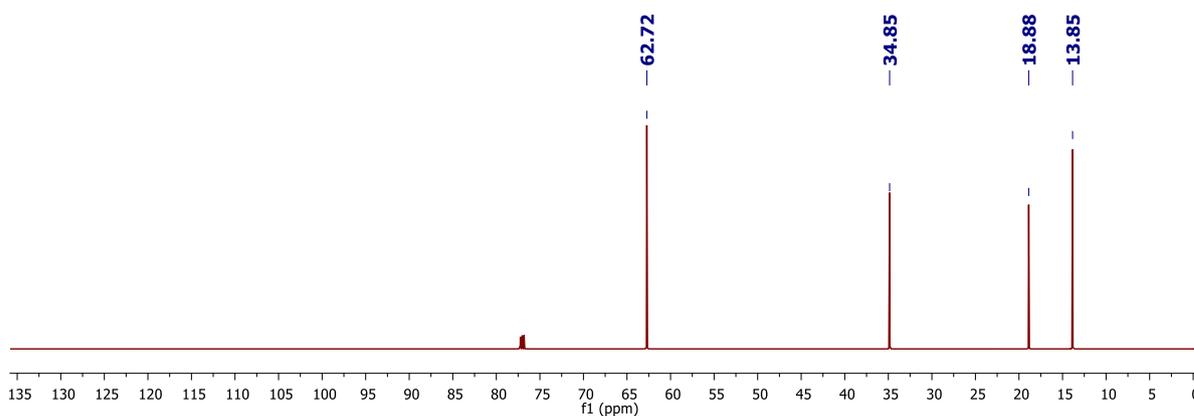
Fonte: Autor.

Figura B33 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 60% (v/v) de butanol.

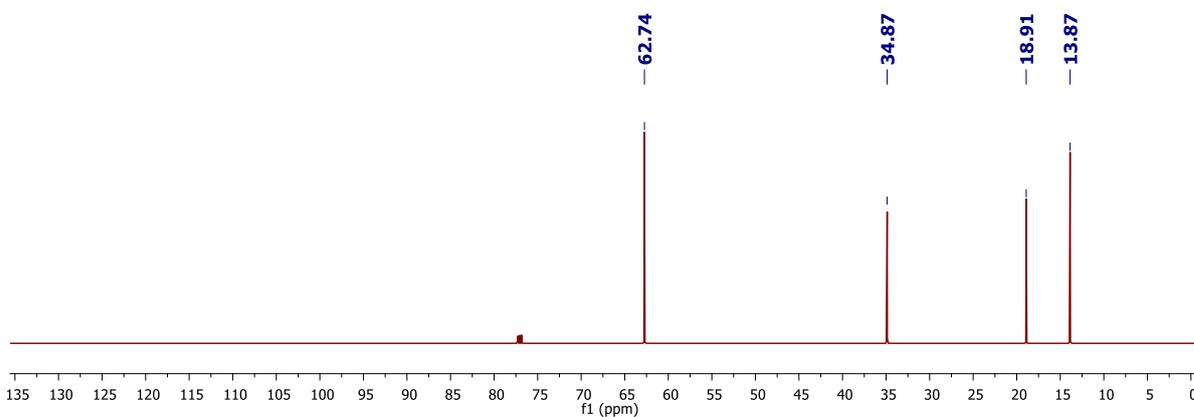
Fonte: Autor.

Figura B34 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 70% (v/v) de butanol.

Fonte: Autor.

Figura B35 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 80% (v/v) de butanol.

Fonte: Autor.

Figura B36 – Espectro de RMN ^{13}C obtido para a mistura contendo 90% (v/v) de butanol.

Fonte: Autor.

Tabela B1 – Deslocamentos químicos para misturas contendo etanol.

	RMN-H			RMN-C	
	CH ₃	CH ₂	OH	CH ₃	CH ₂
E10	1,24	3,725	-	18,44	58,51
E20	1,24	3,725	-	18,44	58,50
E30	1,24	3,725	1,29	18,44	58,50
E40	1,24	3,72	1,38	18,42	58,47
E50	1,24	3,715	1,43	18,42	58,47
E60	1,24	3,715	1,46	18,42	58,46
E70	1,24	3,715	1,52	18,41	58,44
E80	1,24	3,715	1,59	18,40	58,42
E90	1,24	3,715	1,67	18,39	58,40
E100	1,24	3,715	1,80	18,37	58,37

Fonte: Autor.

Tabela B2 – Deslocamentos químicos para misturas contendo butanol.

	RMN-H					RMN-C			
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	OH	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂
B10	0,94	1,395	1,56	3,66	1,58	14,13	18,90	34,89	62,80
B20	0,94	1,39	1,56	3,65	1,61	13,87	18,90	34,89	62,80
B30	0,94	1,39	1,56	3,65	1,63	13,86	18,90	34,88	62,79
B40	0,94	1,39	1,56	3,65	1,66	13,87	18,90	34,89	62,78
B50	0,94	1,39	1,56	3,65	1,68	13,86	18,90	34,88	62,77
B60	0,94	1,39	1,56	3,65	1,72	13,87	18,91	34,88	62,77
B70	0,94	1,39	1,56	3,65	1,75	13,87	18,91	34,88	62,76
B80	0,94	1,39	1,56	3,65	1,80	13,85	18,88	34,85	62,72
B90	0,94	1,385	1,56	3,65	1,83	13,87	18,91	34,87	62,74
B100	0,94	1,385	1,55	3,64	1,90	13,84	18,88	34,82	62,62

Fonte: Autor.