



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**TAEE (*Terc*-amil etil éter) como Aditivo para
Gasolinas Automotivas
Síntese, Purificação e Aplicação.**

Dissertação de Mestrado

Ricardo Jesus Coelho Ortega

Porto Alegre, agosto de 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TAAE (*Terc*-amil etil éter) como Aditivo para
Gasolinas Automotivas
Síntese, Purificação e Aplicação.**

**Ricardo Jesus Coelho Ortega
Químico Industrial**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, agosto de 2006.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dra. Denise Schermann Azambuja

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Prof. Dr. Romeu José Daroda

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro
Coordenador do PPGQ - UFRGS

DEDICATÓRIA

Agradeço a minha esposa
Márcia e meus filhos
Laura e Gabriel, pelo
incentivo, paciência e
amor durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo à Deus, em Quem confio e que me ilumine sempre.

Ao orientador e Professor Dr. Renato Cataluña, grande incentivador quanto ao rumo da pesquisa, dedicado na busca de excelência estrutural das condições materiais, com disponibilidade, perseverança nas inovações e paciência incansáveis.

A minha esposa Márcia e meus filhos Laura e Gabriel pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis e pelo grande incentivo, apesar de minha ausência momentânea.

Aos meus pais, Germano e Anita, pela educação, amor e exemplo que sempre me deram.

A minha irmã Denise e ao Antonio pelo incentivo e compreensão.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis: Eliana Menezes, Rosangela da Silva, Henrique De Lorenzi e Maykio Mattje. Pelo dia-a-dia com um bom ambiente de trabalho, pela troca de idéias e apoio das suas experiências acadêmicas e de vida.

Aos colegas e amigos do Laboratório da COPESUL: Míriam Gaiecki, Ricardo Zimmer, André Elicker e Flávio Michel, pelo seu apoio nas execuções práticas e opiniões profissionais de grande valor. Na Unidade de Olefinas 2 em especial ao Eng.º Cristiano Cardoso pelo apoio com o simulador e discussões e ao colega Marcos Machado Cristo pelo apoio técnico na informática. Todos profissionais que disponibilizaram além de seu tempo, muito mais que eu possa agradecer com palavras.

A toda equipe do Laboratório de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis da UFRGS: Alexssandro, Carlos, Luciane, Marcos e Fernando. Grato pelo apoio, disposição, cooperação e disponibilidade.

Aos Professores que gentilmente aceitaram participar da Banca Examinadora: Prof^a Dra. Denise Schermann Azambuja (IQ/UFRGS), Prof^o Dr. Nilson Romeu Marcílio (ENQ/UFRGS) e Prof^o Dr. Romeu José Daroda (ISATEC), pelas importantes contribuições e críticas.

Ao Prof^o Dr. Dimitrius Samios pela valiosa contribuição na etapa da Qualificação.

Aos colegas da biblioteca da COPESUL bibliotecária Helena, ao Rodrigo e Juliana e as funcionárias da biblioteca do Instituto de Química da UFRGS bibliotecárias Luiza e Isabel, a Mara, Genoveva, Adriana e Gládis pelo bom atendimento e eficiência profissional quando da necessidade de busca de artigos em publicações.

Ao Sr. Kyr Ostergreenn, diretor e editor da revista NEWMOTORAGE pela presteza de informações e cordialidade.

Ao Sr. William Piel da TEIR Associates, pela atenção dispensada quanto aos artigos e troca de informações.

Ao amigo Volnei Mathias pelas palavras de apoio durante momentos de grande estresse.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 GASOLINA.....	4
2.1.1 Componentes da gasolina.....	4
2.1.1.1 Hidrocarbonetos.....	4
2.1.1.2 Compostos Oxigenados.....	5
2.1.1.3 Aditivos.....	6
2.1.2 Qualidade da gasolina.....	6
2.1.2.1 Densidade.....	7
2.1.2.2 Volatilidade.....	8
2.1.2.2.1 Pressão de Vapor Reid.....	8
2.1.2.2.2 Destilação.....	9
2.1.2.3 Número de Octano.....	12
2.1.2.4. Aditivos Antidetonantes.....	14
2.1.2.4.1 Chumbo Alquila.....	14
2.1.2.4.2 MMT- Metil Ciclopentadienila Manganês Tricarbonila.....	16
2.1.2.4.3 Outros aditivos.....	16
2.1.2.4.4 Aromáticos.....	17
2.1.2.4.5 Oxigenados.....	17
2.1.2.4.5.1 Etanol.....	21
2.1.2.4.5.2 MTBE.....	21
2.1.2.4.5.3 ETBE.....	22

2.1.2.4.5.4 TAME.....	22
2.1.2.4.5.5 TAEE.....	22
2.2 TOXICIDADE DE ALGUNS ÉTERES.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 EQUIPAMENTOS.....	27
3.2 MATERIAIS.....	28
3.3 MÉTODOS.....	31
3.3.1 Sistema Reacional.....	31
3.3.1.1 Sistema de Reação e Purificação.....	31
3.3.1.2 Determinação da velocidade espacial da reação.....	33
3.3.1.3 Cálculo da relação molar etanol/ IA da carga.....	33
3.3.1.4 Cálculo da conversão dos reagentes em produtos.....	33
3.3.1.5 Determinação dos fatores resposta molares.....	34
3.3.1.6 Identificação dos compostos da carga e produtos da reação.....	35
3.3.2 Diagramas de equilíbrio TAEE/etanol/água.....	36
3.3.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido TAEE/etanol/água.....	36
3.3.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido TAEE/etanol/água utilizando Método UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficient) e Programa Simulador ASPEN PLUS®.....	36
3.3.2.3 Diagrama de equilíbrio líquido/vapor TAEE/etanol.....	38
3.3.3 Purificação dos Produtos de Reação.....	39
3.3.4 Formulação da gasolina base com oxigenado TAEE.....	39
3.3.5 Avaliação das propriedades físico-químicas da gasolina base formulada com TAEE.....	40
3.3.5.1 Densidade Relativa a 20/4°C.....	40
3.3.5.2 Volatilidade.....	41
3.3.5.2.1 Pressão de Vapor Reid.....	41
3.3.5.2.2 Destilação.....	41
3.3.5.3 Octanagem (RON e MON).....	42
3.3.6 Métodos Analíticos.....	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 SISTEMA DE REAÇÃO E PURIFICAÇÃO.....	46
4.1.1 Avaliação da conversão.....	46
4.1.2 Avaliação da seletividade.....	51
4.1.3 Identificação de subprodutos	52
4.2 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO TAAE/ETANOL/ÁGUA.....	52
4.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido TAAE/etanol/água.....	52
4.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido/vapor TAAE/etanol.....	56
4.3 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO.....	57
4.4 FORMULAÇÃO DA GASOLINA BASE COM OXIGENADO TAAE.....	61
4.4.1 Avaliação da composição da gasolina base.....	61
4.4.2 Propriedades físico-químicas da gasolina base formulada com TAAE.....	62
4.4.2.1 Densidade Relativa a 20/4°C.....	62
4.4.2.2 Volatilidade.....	63
4.4.2.2.1 Pressão de Vapor Reid.....	63
4.4.2.2.2 Destilação.....	64
4.4.2.3 Octanagem (<i>RON</i> e <i>MON</i>)	65
4.4.2.3.1 Método <i>RON</i> (<i>Research Octane Number</i>) ou Método Pesquisa ASTM D2699.....	66
4.4.2.3.2 Método <i>MON</i> (<i>Motor Octane Number</i>) ou Método Motor ASTM D2700.....	67
5. CONCLUSÃO.....	69
6. TRABALHOS FUTUROS.....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	76
8.1 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS.....	76
8.2 ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS INDEXADAS	76

9.ANEXOS.....	77
9.1 ANEXO 1: Tabela de Especificação da Gasolina Padrão para Ensaio de Consumo e Emissões conforme Regulamento Técnico da ANP N°2/2005.....	77
9.2 ANEXO 2: Cromatograma Expandido- Produtos secundários da reação RM etanol/IA 1,0 e temperatura de reação da ordem de 75°C.....	78
9.3 ANEXO 3: Tabela de especificações aplicáveis às gasolinas automotivas comercializadas no Brasil conforme Regulamento Técnico da ANP N°5/2001.....	80

RESUMO

Esta dissertação tem por objetivo descrever a produção em escala semipiloto do *tert*-amil etil éter (TAEE), em reator de fluxo contínuo, sua purificação e aplicação deste oxigenado em gasolinas automotivas, testando seu desempenho quanto à octanagem (RON, MON e IAD), influência na alteração da propriedade de densidade e ainda volatilidade do combustível (curvas de destilação, pressão de vapor Reid).

Para obtenção do TAEE foi usada uma corrente de hidrocarbonetos rica em componentes de cinco carbonos, na qual estão o 2-metil-1-buteno e o 2-metil-2-buteno (componentes reativos), e ainda etanol de pureza elevada. Como catalisador usou-se a resina Amberlyst A35.

A avaliação das melhores condições de reação percorreu diferentes relações molares de etanol/ iso-amilenos (1,0; 1,1; 1,6 e 2,5) e temperaturas de reação entre 44°C à 75°C, obtendo-se então as conversões dos iso-amilenos.

Na etapa para obtenção de TAEE com grau de pureza de 99,0% além de uma seção de destilação, foi necessária uma seção de extração com água, devido à formação de azeótropo entre TAEE e etanol. A partir da construção de um diagrama de equilíbrio líquido-vapor, com misturas do éter e do álcool, foi identificado tal azeótropo com ponto de ebulição à 77°C e composição molar de TAEE igual à 0,25.

Os testes realizados com TAEE em gasolina automotiva mostraram que este oxigenado melhora as características antidetonantes e reduz a pressão de vapor, diminuindo as perdas por evaporação e minimizando as emissões de compostos orgânicos voláteis.

ABSTRACT

This dissertation purports to describe the production, on a semi-pilot scale, of tert-amyl-ethyl ether (TAEE) in a continuous flow reactor, its purification, and the application of this oxygenate in automotive gasolines, testing its performance in terms of octane rating (RON, MON and IAD) and its influence on the alteration of the fuel's properties of density and volatility (distillation curves, Reid vapor pressure).

To obtain the TAEE, a hydrocarbon flow rich in five carbon compounds was used, containing 2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene (reactive compounds) as well as high purity ethanol. Amberlyst A35 resin was used as the catalyst.

The best reaction conditions were evaluated by testing different molar ratios of ethanol/isoamylenes (1.0, 1.1, 1.6 and 2.5) and reaction temperatures ranging from 44°C to 75°C to achieve the conversion of the isoamylenes.

In the process of obtaining purity with 99.0% of TAEE, in addition to a distillation section, a water extraction section was required due to the formation of an azeotrope between TAEE and ethanol. Based on the construction of a diagram of liquid-vapor equilibrium, with mixtures of ether and alcohol, this azeotrope was identified at a boiling point of 77°C and a TAEE molar composition of 0.25.

The tests carried out with TAEE in automotive gasoline demonstrated that this oxygenate improves the antiknock characteristics and reduces the vapor pressure, reducing losses by evaporation and minimizing volatile organic compound emissions.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Curva de destilação para uma gasolina.....	10
Figura 2: Curva de destilação de uma gasolina e o comportamento do motor com as diversas frações que a compõe.....	11
Figura 3: Número de octano de várias famílias de hidrocarbonetos.....	13
Figura 4: Fórmula química e estrutura do TEL (chumbo tetra-etila).....	15
Figura 5: Estrutura do composto organometálico MMT(ciclopentadienil manganês tricarbonil).....	16
Figura 6: Efeito da concentração de oxigenados no PVR das misturas de gasolina (Gasolina base: Indoleno HO III).....	18
Figura 7: Sistema de reação e purificação. Diagrama de fluxo para síntese de TAEE.....	31
Figura 8: Curva de calibração para o fluxo de C ₅ com CFL 500 mL/h.....	32
Figura 9: Curva de calibração para o fluxo de etanol com CFL 200 mL/h	32
Figura 10. Gráfico da conversão de 2M1B e 2M2B em TAEE em função da temperatura no 1.º Passe pelo reator.....	47
Figura 11. Gráfico da conversão de 2M1B e 2M2B em TAEE em função da temperatura no 2.º Passe pelo reator.....	50
Figura 12. Diagrama ternário da mistura TAEE/etanol/água.....	53
Figura 13: Diagrama ternário da mistura TAEE/etanol/água obtido a partir do simulador Aspen Plus [®] , utilizando modelo UNIFAC para predição.....	54
Figura 14. Diagrama isobárico do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária TAEE/etanol obtido experimentalmente.....	56
Figura 15. Diagrama de fluxo da unidade de processo de produção /purificação do TAEE.....	57
Figura 16. Diagrama ternário para análise da extração líquido-líquido do sistema (água/etanol/TAEE).....	58
Figura 17. Diagrama de fluxo da unidade de purificação do TAEE.....	59
Figura 18: Cromatograma expandido do TAEE com 99,5% molar (GC-FID).....	60
Figura 19: Densidade relativa à 20/4°C da formulação da gasolina base com TAEE nas proporções (v/v) de 5, 10, 15 e 20%.....	62

Figura 20: Pressão de vapor Reid à 20/4°C da formulação da gasolina base com TAEÉ nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v).....	64
Figura 21: Curva de destilação da gasolina base e formulações com TAEÉ nas proporções de 10 e 20% (v/v).....	65
Figura 22: RON (<i>Research Octane Number</i>) da gasolina base e das formulações com TAEÉ nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v).....	66
Figura 23: MON (<i>Motor Octane Number</i>) da gasolina base e das formulações com TAEÉ nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v).....	67

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I – Composição média do Corte C ₅	28
TABELA II - Especificação da gasolina base.....	29
TABELA III - Análise da composição da gasolina (% volume).....	29
TABELA IV – Características para amostra e aparato de destilação conforme grupo.....	42
TABELA V- Condições de testes RON e MON para motores CFR.....	44
TABELA VI – Composição média do destilado topo da coluna fracionadora.....	49
TABELA VII - Composição média e vazão das correntes da seção de purificação.....	60

ABREVIATURA E SIMBOLOGIA

ABNT : Associação Brasileira de Normas Técnicas

A_{EtOH} : área cromatográfica do etanol resultante da análise por GC-FID

A_{TAE} : área cromatográfica do TAE resultantes da análise por GC-FID

ANP : Agência Nacional de Petróleo

ASTM: American Society for Testing and Materials

A35 : resina Amberlyst 35

C_5 : corrente de hidrocarbonetos com 5 átomos de carbono

C_5 inertes: corrente de hidrocarbonetos com 5 átomos de carbono não reagente (inerte)

C_{10} : corrente de hidrocarbonetos com 10 átomos de carbono

C_{15} : corrente de hidrocarbonetos com 15 átomos de carbono

CFR : Cooperative Fuel Research

CO: monóxido de carbono

COPEL: Companhia Petroquímica do Sul

DEE : dietil éter

DHA : Detailed Hydrocarbon Analysis

DVPE : dry vapor pressure equivalent

EPA : Environmental Protection Agency, Agência Norte-Americana de Proteção

EtOH: etanol

ETBE: etil *terc*-butil éter

FCC : craqueamento catalítico em leito fluidizado

FR_{EtOH} : fator de resposta do etanol (unitário)

FR_{TAE} : fator de resposta do TAE em relação ao etanol

GC-FID: “gas chromatography with flame ionization detector” ou CG-DIC: cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

GC-TCD: “gas chromatography with thermic conductivity detector” ou CG-DCT: cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica

GC-MSD: “gas chromatography with mass selectivity detector” ou CG-DSM: cromatografia gasosa com detector seletivo de massas

HC: hidrocarbonetos

IA: isômeros iso-amilenos
IAD: índice antidetonante
IPA: álcool isopropílico
ISO: International Organization for Standardization
MMT : metil ciclopentadienila manganês tricarbonila
MON : “motor octane number” ou número de octano motor
MTBE : metil terc-butil éter
2M1B : 2-metil-1-buteno
2M2B : 2-metil-2-buteno
NBR : Normas Brasileiras
NO_x : óxidos de nitrogênio
NRTL : Non-Random Two Liquid
Pb : chumbo
PDR : processo de destilação reativa
PT 100 : sensor de temperatura tipo termoresistência, o qual converte seu sinal em um sinal linear de corrente elétrica (4.20 mA)
PVR : pressão de vapor Reid
RON : “research octane number” ou número de octano pesquisa
RM : relação molar etanol /iso-amilenos
SNC : sistema nervoso central
TAA : terc-amil álcool
TAEE : terc-amil etil éter
TBA : terc-butil álcool
TEL : chumbo tetra-etila
TML : chumbo tetrametila
UNIFAC : universal *quasi* chemical functional group activity coefficients
UNIQUAC : universal *quasi* chemical
VE : velocidade espacial

F : grau Farrenheit
g/ cm³ : grama por centímetro cúbico

kg/h : kilograma por hora
kJmol⁻¹ : kilo Joule por mol
kPa : kilo Pascal
K : temperatura absoluta Kelvin
K⁻¹ : inverso da temperatura absoluta
mL/h : unidade de vazão, mili litros por hora
mm Hg : milímetros de mercúrio
RPM : rotações por minuto
T : temperatura em (°C ou K)
T 90% : temperatura dos noventa por cento evaporados
T 50% : temperatura dos cinquenta por cento evaporados
T 10% : temperatura dos dez por cento evaporados
Tipo K : tipo de sensor de temperatura –Termopar chromel/alumel
V : volt

bar : unidade de pressão
h⁻¹ : unidade utilizada para VE
x : fração molar
ξ : conversão de iso-amilenos em TAEE
ΔH_R : entalpia de reação (kJ mol⁻¹)
μL : micro litro

1. INTRODUÇÃO

O uso dos compostos oxigenados na busca de melhor qualidade de gasolinas automotivas é uma das alternativas usadas atualmente em todo o mundo, diante de várias mudanças nas diretrizes ambientais. Inicialmente, o principal objetivo na especificação de gasolinas era de proporcionar o bom desempenho e durabilidade do motor. Porém, com a introdução de limites para emissão de vários compostos específicos, tais como CO (monóxido de carbono), HC (hidrocarbonetos) e NO_x (óxidos de nitrogênio), visou-se a redução de emissões veiculares. Tais limites estabelecidos fazem parte de um grupo maior de restrições, que o conjunto motor-combustível deve atender. Esse cenário é bastante restritivo nos países desenvolvidos, embora existam algumas variações quanto a critérios estabelecidos, como, por exemplo, concentrações de olefinas, aromáticos, benzeno e enxofre, entre outros.

Até o início dos anos oitenta o uso de compostos derivados de chumbo tetra-etila atendia ao quesito de ação antidetonante. Após, com a descoberta da propriedade carcinogênica destes compostos, estes foram retirados das formulações de gasolinas, criando uma lacuna, pois se desejava manter a qualidade do combustível quanto ao bom desempenho dos motores. A solução imediata foi então um aumento na proporção de butanos e aromáticos nas gasolinas, o que atendeu bem quanto a número de octanas. Porém, foi notado que a qualidade do resíduo da sua queima era ruim, aumentando emissões de hidrocarbonetos não queimados e CO. Uma nova classe de componentes, apresentando baixas emissões ambientais (emissões de gases como NO_x e CO) e enriquecedora de octanagem passou a ser utilizada: os compostos oxigenados.

A partir de 1990, foram criadas legislações, como por exemplo, *Clean Air Act Amendments*, nos Estados Unidos, que determinam novos limites nas gasolinas formuladas, dentre esses um percentual de oxigênio mínimo, visando regular emissões para atmosfera. Novas adequações da indústria foram necessárias, dando grande impulso ao interesse no que diz respeito a produção e pesquisa de compostos oxigenados como aditivos nas gasolinas.

Somente dois tipos de compostos oxigenados (álcoois e éteres) são usados como componentes de significativa concentração (maiores que 1 ou 2%) na gasolina. Dentre os álcoois destacam-se metanol, etanol, *terc*-butanol (TBA) e isopropanol (IPA). Para os

éteres tem-se metil *terc*-butil éter (MTBE), *terc*-amil metil éter (TAME), etil *terc*-butil éter (ETBE), e *terc*-amil etil éter (TAEE). Todos possuem elevado número de octano e por esse motivo começaram a ser usados. Notou-se também que favorecem a qualidade da combustão das misturas de gasolinas, devido à presença do átomo de oxigênio, diminuindo as emissões de CO e HCs não queimados. Porém, numa comparação entre álcoois e éteres no seu uso como aditivos as misturas com álcool resultam em gasolinas com elevada pressão de vapor devido a alta volatilidade deste oxigenado. Ainda ocorre a inconveniente emissão de formaldeído nos gases de descarga. Outro prejuízo é, no caso de presença de água, ocorrerá separação entre fases, separando o álcool na fase aquosa. Já no caso dos éteres, como estes têm maior similaridade com hidrocarbonetos do que com água, isso não ocorre. Os éteres têm ainda a seu favor uma baixa volatilidade, que ocasiona reflexo na diminuição da pressão de vapor da gasolina formulada.

A reação entre iso-olefinas e álcool em presença de catalisador resulta na formação de éteres ramificados. No caso de MTBE e ETBE utiliza-se iso-butenos com metanol e etanol respectivamente. Quanto ao TAME e TAEE ocorre a reação de iso-amilenos com metanol e etanol. Todos, exceto TAEE, possuem plantas industriais de produção.

Dentre os éteres, quem detém a maior produção em escala industrial ainda é o MTBE. Mas seu suprimento já era insuficiente para atender a demanda. Partiu-se para busca de outros éteres que complementassem sua carência. Porém, alguns acidentes ocorridos nos EUA levaram ao seu desuso, principalmente devido a sua maior solubilidade em água, dificultando sua recuperação do lençol freático. Iniciou-se então uma procura por alternativas: como primeira solução, as plantas de MTBE foram transformadas em ETBE ou ainda mesmo em iso-octano. Como a disponibilidade de matéria-prima é limitada, buscou-se utilizar os iso-amilenos em substituição dos iso-butenos.

Os iso-amilenos, presentes na corrente de hidrocarbonetos de cinco átomos de carbonos, causam inconvenientes quando utilizados na formulação da gasolina: sua grande reatividade, devido à presença de duplas ligações, favorece reações de polimerização, o que resulta na formação de goma. Ainda, quando retirados da corrente de corte C₅, diminuem sensivelmente a quantidade de olefinas voláteis, reduzindo a pressão de vapor da gasolina formulada. O TAEE possui um dos menores valores de PVR (pressão de vapor Reid) comparando-se com outros éteres (é inferior a 6,9 kPa). Entretanto, o principal motivo está

em transformar uma corrente secundária em produto final, com elevado valor agregado, utilizando fontes renováveis, como o etanol que é derivado da biomassa. E ainda, que a sua produção no Brasil tem como vantagem a disponibilidade da matéria-prima renovável (etanol).

O etanol anidro está presente, no Brasil, como composto oxigenado nas gasolinas automotivas. Este álcool apresenta maior octanagem do que os éteres. No entanto, a adição de etanol à gasolina base causa um aumento na pressão de vapor da mistura, devido a formação de azeótropos de mínima com os hidrocarbonetos, os quais possuem temperatura de ebulição menor do que os dois componentes isoladamente. Esse efeito tem como consequência o aumento nas emissões de compostos voláteis.

O desenvolvimento deste trabalho tem como objetivo a síntese do TAEE em escala semipiloto utilizando um sistema reacional em bancada e a avaliação físico-química de formulação de gasolina com TAEE. Os produtos da reação separados por destilação fracionada são utilizados na formulação de gasolinas automotivas. Como base neste objetivo é desenvolvido um sistema de reação e purificação para obtenção do TAEE, a partir dos iso-amilenos provenientes de processos industriais. O éter é então aplicado na formulação de gasolinas, constatando como o aditivo afeta a qualidade do combustível, quanto à característica antidetonante e propriedades de volatilidade.

A partir das conclusões deste trabalho pode-se avaliar a viabilidade de uma planta de produção industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GASOLINA

A gasolina é uma mistura complexa de diversas frações de hidrocarbonetos derivados do petróleo, que podem ser obtidas por vários processos de refino. Tal mistura compõem-se principalmente de hidrocarbonetos olefínicos, aromáticos, naftênicos e parafínicos. Normalmente o tamanho da cadeia varia na faixa de quatro a dez átomos de carbono, estando seus limites de destilação atmosférica entre 30 à 220°C. Alguns compostos sulfurados, nitrogenados e traços de metais também são detectados. Em função das características do petróleo, e do processo de refino utilizado, é possível escolher as alternativas mais convenientes e econômicas para adequação da produção às exigências da especificação necessária ^{1,2}.

O refino consiste em um grande número de processos usados, que podem ser combinados, para a produção. Podem ser divididos em duas categorias: processos de separação e processos de conversão (ou purificação).

Nos processos de separação são divididas as frações de acordo com um determinado critério (temperatura, solubilidade) sem uso de reações químicas. Entre os principais processos destacam-se: destilação atmosférica, destilação à vácuo, desparafinação à solvente, desoleificação à solvente, extração de aromáticos e adsorção de n-parafinas.

Quanto aos processos de conversão, estes ocorrem com a formação ou eliminação de compostos, envolvendo reações químicas. Dentre alguns estão: craqueamento térmico, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento moderado, hidrocraqueamento severo, reforma catalítica, isomerização catalítica, entre outros ^{3,4,5}.

As gasolinas formuladas são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas das frações componentes, para que sejam atendidos os critérios de desempenho nos motores⁶.

2.1.1 Componentes da gasolina

2.1.1.1 Hidrocarbonetos

Entre os componentes da gasolina, as parafinas e naftênicos são hidrocarbonetos saturados, de cadeia linear e cíclica respectivamente. Olefinas são hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono. Quando presentes em altos teores são responsáveis pela

instabilidade química da gasolina, pois apresentam a tendência de reagirem entre si e com outros hidrocarbonetos na presença de oxigênio, luz ou calor, gerando polímeros (goma). Altas concentrações de olefinas contribuem para maior nível de emissão de óxidos de nitrogênio. Os compostos aromáticos destacam-se por conferirem a gasolina uma boa resistência à auto-ignição, devido ao anel benzênico na sua estrutura molecular. Entretanto, geram mais fumaça e depósitos de carbono durante a queima no motor do que o verificado para compostos saturados e olefinicos⁷.

2.1.1.2 Compostos Oxigenados

Os compostos oxigenados são adicionados à gasolina visando a elevação da octanagem, propriedade fundamental para um bom desempenho do motor. Através do seu uso ocorre também uma redução da emissão de CO e de NO_x, proporcionando melhora significativa na qualidade dos gases de combustão.

O uso de compostos oxigenados, como álcool na gasolina, iniciou nos meados de 1920, quando a qualidade de elevada octanagem do metanol e etanol deixou-os em destaque como componentes de extremo valor em formulações. Mas foi devido a crise de alta do preço do petróleo entre os anos de 1970 que se tornaram economicamente viáveis, pela expansão de sua utilização⁸.

Os éteres também começaram a ser utilizados com maior frequência devido a maior importância que passaram a receber das refinarias, aproveitando seu potencial enriquecedor de octanagem na formulação de gasolina. Tiveram destaque em pesquisa e desenvolvimento durante o desuso de compostos antidetonantes a base de tetra-alquil chumbo, acrescentando maior flexibilidade por estarem associados à alta demanda com qualidade^{8,9}.

Éteres e álcoois são usados em vários percentuais na gasolina (entre 1 a 20% de concentração em volume). Entre os álcoois de maior destaque está o metanol, etanol isopropanol e *t*-butanol. Dos éteres desponta o MTBE, além do ETBE, TAME e TAEE, entre outros.

A presença da água na gasolina diminui a solubilidade do metanol e TBA em meio orgânico. Portanto formulações com tais álcoois requerem cuidado maior devendo buscar-

se minimizar contato com a água. Éteres tendem a ter relativa facilidade de mistura com componentes da gasolina⁸.

2.1.1.3 Aditivos

Entre os aditivos usados em gasolinas estão antioxidantes com função de finalizadores de reações em cadeia que envolve radicais livres na oxidação de hidrocarbonetos. Os produtos da oxidação são “gomas” que causam inúmeros problemas durante a estocagem e também no motor. Desativadores de metal são usados para prevenir que metais, como o chumbo, dissolvidos na gasolina catalisem reações de oxidação. Ainda há outros tipos de aditivos, como marcadores corantes (usados devido a razões legais como evitar adulteração ou evasões de impostos), inibidores de corrosão (protegendo tubulações e tanque de combustível), materiais surfactantes, biocidas, aditivos antiestática, detergentes, etc⁸.

2.1.2 Qualidade da gasolina

O desempenho da gasolina é determinado por alguns parâmetros como volatilidade, qualidade de combustão e estabilidade.

As propriedades da gasolina dependem basicamente:

- das características químicas do petróleo processado;
- dos processos de refino e das respectivas condições operacionais praticadas;
- das proporções utilizadas de cada fração na formulação da mistura;
- da necessidade de otimizar a produção global de refinaria para atender as demandas dos diversos produtos;
- dos aditivos especiais com finalidades específicas, como antioxidantes, antidetonantes, detergentes, corantes, etc.

Em um primeiro momento, o principal objetivo da especificação da gasolina era de proporcionar o bom desempenho do motor. As propriedades físicas de um combustível, em geral, têm o efeito fundamental sobre o processo de combustão, especialmente sob condições difíceis: partida do motor e performance sob efeito de frio e calor. As características de maior importância são densidade e volatilidade. Outras medidas como viscosidade e calor de combustão também são importantes⁵.

As características principais da gasolina devem permitir:

- boa partida a frio do motor e rápido aquecimento;
- boa resposta à necessidade de ultrapassagem do veículo;
- resistência à detonação;
- minimizar agressões aos componentes do sistema do motor quanto à corrosão e oxidação;
- reduzir a evaporação, a qual causa emissões de hidrocarbonetos do tanque de combustível ou bloqueando os dutos de combustível pela formação de vapores;
- evitar formação de depósitos no sistema de admissão através de uma queima completa;
- minimizar danos ambientais gerados durante sua queima que possa produzir poluentes em excesso^{10,11}.

Após o primeiro enfoque visando apenas o motor, foi introduzido limites para emissões de vários compostos, tais como CO, NO_x e aldeídos. Estes são apenas alguns compostos que tiveram seus limites estabelecidos para emissões gasosas, fazendo parte de um grupo maior de restrições, que o conjunto motor-combustível deve atender. A seguir são apresentadas algumas propriedades utilizadas nesse trabalho, sendo por isso relevantes, e que fazem parte do conjunto de análise da gasolina¹.

2.1.2.1 Densidade

O conceito usual de densidade relativa da gasolina, medida a 20/4°C, é definido como a razão entre a massa específica em g/cm³ da gasolina a 20°C e a massa específica da água em g/cm³ a 4°C. O Brasil não possui especificação regulamentada da densidade para a gasolina. No entanto as gasolinas produzidas no estado do Rio Grande do Sul, possuem densidade entre 0,740 a 0,760 g/cm³ a 20/4°C, segundo a Agência Nacional do Petróleo¹². Na Europa a gasolina convencional deve possuir uma densidade entre 0,725 e 0780 g/cm³. Nos EUA, os valores mínimo e máximo são 0,745 e 0,765 g/cm³ respectivamente. No Japão, há somente o limite máximo de 0,783 g/cm³ para as gasolinas⁵.

Em determinadas condições, o fluxo mássico de combustível que segue para o sistema de combustão do motor é uma função da densidade do combustível. Um aumento de densidade refletirá em um incremento desse fluxo mássico, diminuindo a razão ar-

combustível da mistura. Isso trará alterações na performance do sistema do motor. Um incremento na proporção de compostos aromáticos acarreta no aumento da densidade de forma que as gasolinas com elevada octanagem apresentam grandes valores de densidade. Compostos olefinicos possuem densidade intermediária e iso-parafínicos baixa, comparando-se componentes com mesmo número de átomos de carbono. Quando compostos oxigenados, como éteres, são adicionados à gasolina também ocorre um incremento no número de octanas, porém sem mudança significativa na densidade.^{5,8}

2.1.2.2 Volatilidade

Volatilidade é a propriedade na qual é indicada uma tendência do combustível passar para a forma gasosa, influenciando em suas emissões evaporativas². Nos motores é necessário que a gasolina vaporize antes de ser queimada. Sua vaporização precisa ser fácil, porém não deve ser em excesso. Poderá causar interrupção do fluxo normal de combustível no motor devido à formação de bolhas de vapor (fenômeno também conhecido como Vapor Lock)¹⁰. Essa bolsa de combustível vaporizado fica entre o tanque de combustível e o carburador ou sistema de injeção¹³.

As características de evaporação da gasolina são controladas por meio de ensaios como curvas de destilação. Outro ensaio, pressão de vapor, pode usar diferentes métodos. Entre estes estão o método Reid, método Grabner e, com menor frequência, razão vapor-líquido⁵. As seções a seguir descrevem brevemente alguns métodos, principalmente os que foram utilizados nesse trabalho.

2.1.2.2.1 Pressão de Vapor Reid

A pressão de vapor de uma mistura complexa, a uma determinada temperatura, é a pressão na qual o equilíbrio líquido-vapor é estabelecido. Volatilidade está diretamente relacionada com a pressão de vapor. Uma pressão de vapor alta contribui para um aumento das emissões evaporativas, através de respiros e vazamentos, nos postos de abastecimento de veículos e em parque de tancagem. Os hidrocarbonetos liberados, quando em presença de luz solar e NO_x, fazem parte da contaminação fotoquímica¹⁴.

Dentre os métodos que são usuais para determinação da pressão de vapor de gasolinas está o método Reid. Basicamente, o procedimento consiste na determinação do

aumento da pressão emanada pelos vapores de uma amostra de combustível do interior de um frasco metálico padrão à temperatura de 37,8° C(100°F)¹⁵.

2.1.2.2.2 Destilação

A destilação, ou curva de destilação, representa a mudança em volume da fração de destilado à pressão atmosférica em função da temperatura, medida utilizando uma aparelhagem padrão (segundo as normas ASTM D 86 e ISO 3405). Este método é freqüentemente chamado de “destilação ASTM”. A gasolina deve ter uma composição tal que atenda as diversas condições de operação do motor, desde sua partida até seu funcionamento em plena carga. Por isso são determinados diversos pontos da curva de destilação. Como a gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, cada qual com seu próprio ponto de ebulição, ocorre a formação de um conjunto de pontos representado por essa curva. A variação de temperatura é traçada como função da quantidade de destilado, sendo registrados:

- o ponto inicial de temperatura em que aparece a primeira gota de destilado
- a temperatura de várias percentagens de destilação (de 1 até 99%)
- o ponto final de destilação, no qual ocorre a última gota de destilado
- a medida das eventuais perdas em % e o nível de resíduo^{5,10}.

A utilização principal das “curvas ASTM” está no controle de qualidade de combustíveis².

A figura 1 mostra um exemplo de curva de destilação para uma gasolina com pontos de ebulição de alguns componentes típicos.

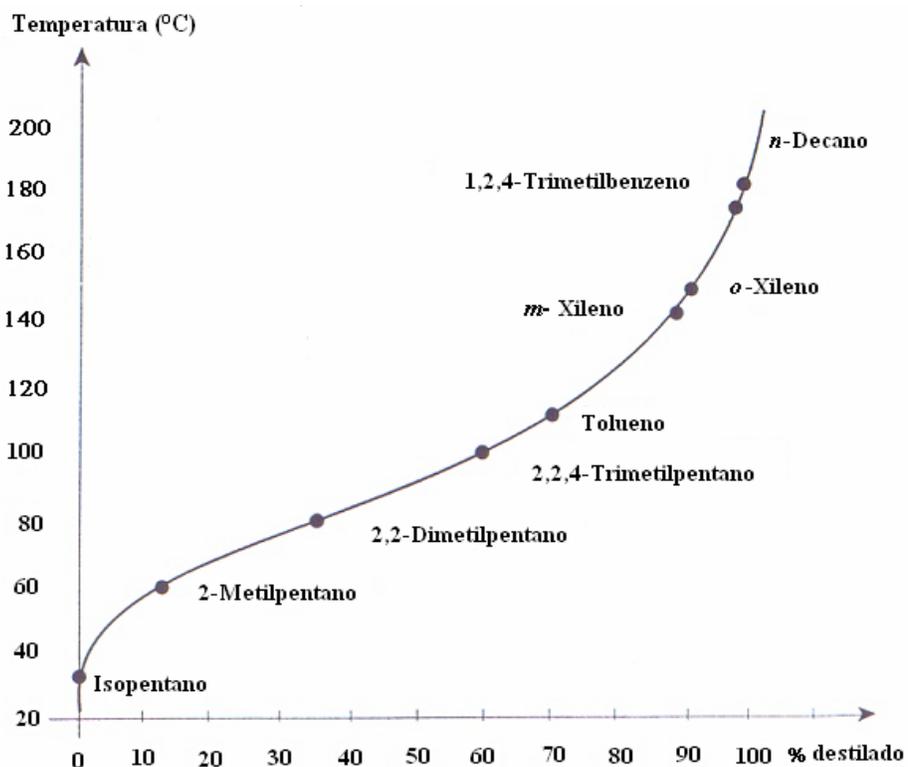


Figura 1: Curva de destilação para uma gasolina⁵

O ponto inicial fica em torno de 35°C, o ponto final está por volta de 180°C e 50% da amostra é destilada à 100°C. Para classificar a volatilidade da gasolina, a escolha da variável não recaí sobre a porcentagem de destilado, mas sim sobre a porcentagem de evaporado.

Crítérios de evaporação podem ser expressos como:

- a temperatura correspondente a uma certa porcentagem de evaporação: por exemplo, T10 corresponde a temperatura para 10% de evaporados
- a porcentagem de evaporado à dada temperatura: E70 deve ser a porcentagem de evaporado à 70°C.

As especificações são geralmente estabelecidas sobre o segundo critério (E70, E100, etc.) porque sua utilização simplifica as regras de misturas para formulações de gasolina. Na classificação de final da curva de destilação é preferível usar os pontos T90 e T95 (temperaturas que correspondem a 90 e 95% de evaporados), pois estas são mais confiáveis do que o ponto final, devido a imprecisão deste último.

A figura 2 apresenta uma curva de destilação e o comportamento do motor em relação a diversas frações que compõe a gasolina.

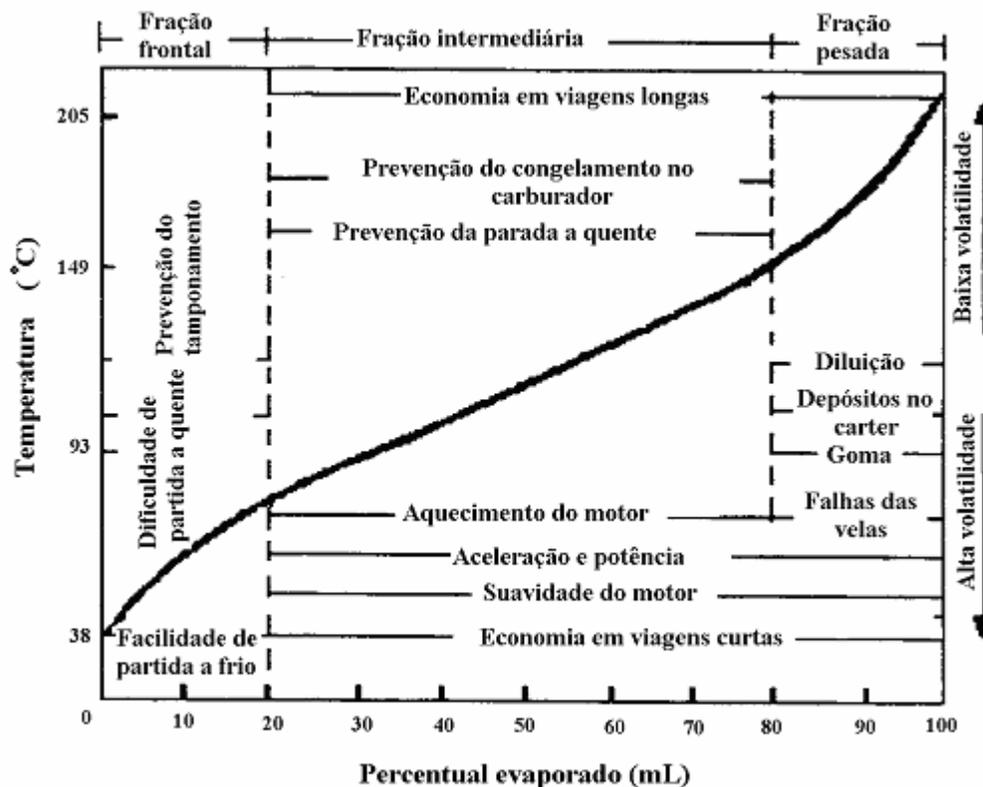


Figura 2: Curva de destilação de uma gasolina e o comportamento do motor com as diversas frações que a compõe¹⁶.

O controle dos 10% evaporados visa garantir a quantidade mínima de frações leves que vaporizam e queimam com facilidade, garantindo o início do funcionamento do motor a frio. A destilação de 50% evaporados está associada ao tempo de aquecimento do motor, permitindo condições de operação uniforme. A limitação da temperatura da destilação de 90% visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição. O limite da especificação deve ser exigido a fim de evitar que as frações pesadas não queimadas possam vazarem para o cárter do motor, podendo contaminar o óleo lubrificante. Com relação às emissões dos poluentes, os hidrocarbonetos mais pesados necessitam de uma temperatura maior para sua queima. O ponto final de ebulição (PFE) é a mais alta temperatura verificada durante a destilação da gasolina. Caso sejam verificadas

temperaturas acima do especificado poderá ser indicativo de contaminação por óleo diesel, querosene e óleo lubrificante¹⁶.

2.1.1.3 Número de Octano

A octanagem ou índice de octano é uma medida da capacidade do combustível de resistir à auto-ignição em um teste de motor em laboratório. O uso de aditivos que aumentam a razão do número de octanas é a principal área de interface motor-combustível com aplicação na maioria dos trabalhos de pesquisa. Ainda existem perspectivas de novos aditivos serem descobertos que sejam eficientes e completamente seguros do ponto de vista ambiental⁵.

No interior do motor a reação principal que ocorre é a quebra dos hidrocarbonetos que compõem o combustível, produzindo dióxido de carbono, água e liberando energia na forma de calor. Em motores de combustão interna, a gasolina vaporizada recebe uma quantidade de ar tornando-se uma mistura explosiva. Ocorre uma compressão dessa mistura que entrará em combustão sob ação de uma centelha elétrica produzida pela vela do motor. Essa combustão aumenta a pressão deslocando o pistão e esse movimento é transformado em trabalho. Sob determinadas condições, a mistura explosiva pode sofrer auto-ignição ao ser comprimida. Essa situação indesejável, também chamada de “knocking”, afetará o desempenho do motor, diminuindo sua potência e rendimento^{10,17}.

Os valores de RON e MON dos hidrocarbonetos são geralmente dependentes das suas estruturas químicas. A figura 3 mostra uma visão geral das características de RON de cada grupo de hidrocarbonetos.

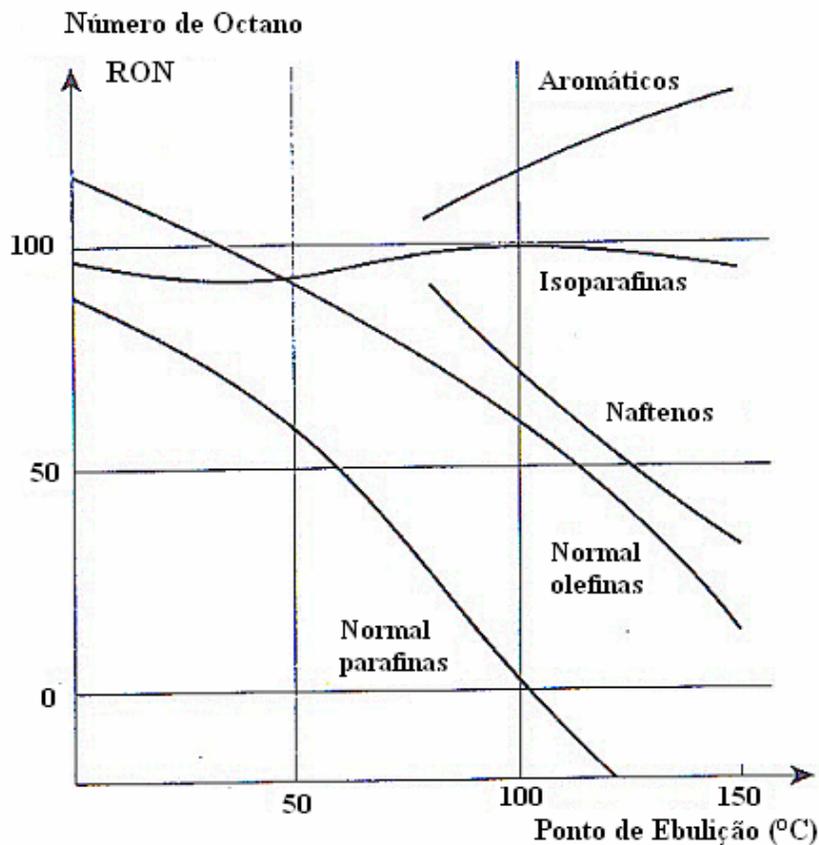


Figura 3: Número de octano de várias famílias de hidrocarbonetos ⁵

Os valores de RON de *n*-parafinas são bastante elevados para constituintes leves e diminuem progressivamente com o aumento do tamanho da cadeia molecular. Por definição o valor para o *n*-heptano é zero. O aumento de ramificações, tanto em número quanto complexidade das cadeias laterais, sempre aumenta o valor de RON. O valor de MON das parafinas é muito próximo do valor de RON. Algumas exceções podem ocorrer: por exemplo para 3-etil-hexano, o valor de MON (igual a 52,4) é muito maior que RON (igual a 33,5). Assim como para RON, as ramificações são um fator importante para o aumento de MON.

Para as olefinas, assim como o caso das parafinas, a dependência do número de octano também está diretamente ligada ao comprimento e ramificação da cadeia molecular. Geralmente os valores obtidos de RON para olefinas são maiores do que aqueles obtidos para parafinas de mesma estrutura molecular. A presença de ligações duplas próximas ao centro das moléculas tende a aumentar o valor de RON, pelo menos para os primeiros

hidrocarbonetos da mesma série molecular. Com raras exceções (por exemplo, *n*-octeno), o MON de olefinas é quase sempre menor do que o RON. A diferença pode estar entre 10 a 15 números de octano, significando um aumento na energia de ativação do processo cinético que leva a auto-ignição. Na prática, o valor de MON está sempre proximamente relacionado com a proporção de olefinas presente nas formulações de combustíveis “comerciais”.

Naftenos (ou cicloparafinas) sempre possuem número de octano elevado, tanto RON quanto MON, em comparação aos seus hidrocarbonetos correspondentes de cadeia aberta. Como por exemplo, *n*-hexano apresenta RON de 24,8, enquanto que ciclohexano tem 83.

Compostos aromáticos têm número de octano entre 115 a 120. Seus valores de MON são igualmente maiores que 100, porém em torno de 10 unidades de RON menores. Os aromáticos que compõem a formulação de gasolina, tais como benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, cúmeno, etc, tem todos excelentes resistência à auto-ignição.

Compostos oxigenados como álcoois e éteres também elevam o número de octano, geralmente maiores que 100. Para o mesmo grupo funcional, álcool, por exemplo, o número de octanas varia com o comprimento e as ramificações de radicais dos hidrocarbonetos, como já discutido anteriormente. Então, valores de RON e MON diminuem continuamente do metanol para *n*-butanol, *n*-hexanol, etc. Da mesma maneira os valores de octanagem do *iso*-propanol são maiores do que aqueles para o *n*-propanol. Uma boa diferença pode ser percebida nos comportamentos do dietiléter e metil-terc-butil-éter (MTBE). Por fim, os valores de MON são sempre maiores do que os valores de RON para todos os compostos oxigenados, e a sensibilidade (RON menos MON) pode ser de 15 a 20 números de octanas⁵.

2.1.2.4. Aditivos Antidetonantes

2.1.2.4.1 Chumbo Alquila

Os derivados de alquilas de chumbo foram adicionados por mais de cinquenta anos, pois estes compostos se mostravam muito flexíveis e economicamente viáveis para alcançar um número de octanas elevado nas gasolinas. Entre os mais usados estão chumbo tetraetila (TEL) e chumbo tetrametila (TML). Eles apresentam grupos metila ou etila ligados ao

átomo metálico. A seguir na figura 4, sua fórmula química e estrutura do TEL são apresentadas:

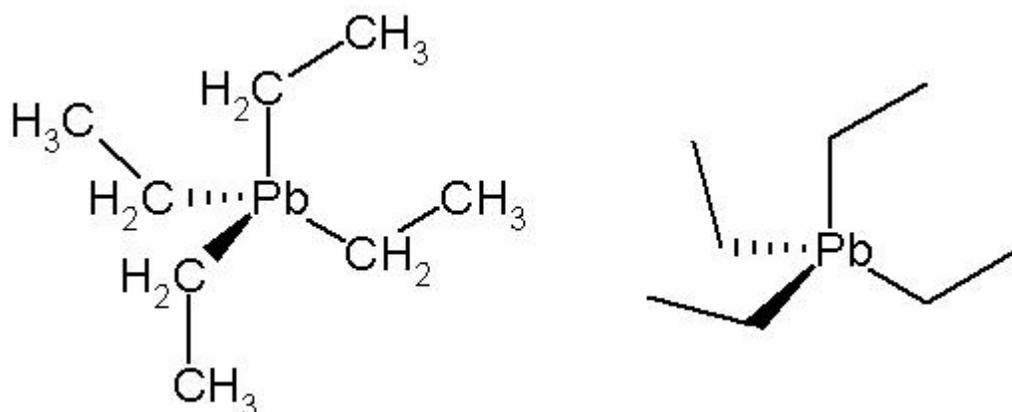
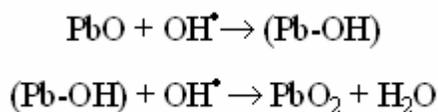


Figura 4: Fórmula química e estrutura do TEL (chumbo tetra-etila)¹⁸.

O chumbo tetra-etila possibilita a inibição das reações de oxidação dos compostos orgânicos e proporciona um atraso na auto-ignição. O agente ativo mais provável é o óxido de chumbo (PbO), resultado da decomposição do composto organo-metálico. Através da formação de partículas do óxido as reações radiculares em cadeia são interrompidas, desativando os radicais livres do tipo OH[•], que estão diretamente envolvidos na propagação. De forma geral a reação de desativação pode ser descrita como segue:



Outros óxidos metálicos de chumbo podem também ter o mesmo efeito de inibição. Como por exemplo, o PbO₂ ou Pb₃O₄⁵.

Problemas ambientais, tais como a toxicidade do chumbo e envenenamento dos conversores catalíticos, alertaram muitos países a adaptarem suas legislações, acabando por banir o uso desse composto organometálico por volta dos anos de 1970^{5,8,18}. No Brasil, em 1992 houve a sua eliminação total, substituído pela adição de álcool¹⁹. Sua especificação nas gasolinas automotivas é de 0,005 g Pb/L²⁰. Nos EUA após a instalação dos conversores catalíticos em veículos novos como uma maneira eficiente de redução das emissões automotivas somente traços de chumbo são admitidos (valores inferiores à 0,013 g Pb /L), evitando assim envenenamento rápido dos reatores. Japão (1975) e Canadá (1977) adotaram mesmas determinações. Na Europa a Inglaterra destacou-se por iniciar a redução

e substituição do chumbo alquila. Formulações de gasolina isenta de chumbo começaram a ser comercializadas no mercado europeu a partir de 1989⁵.

Por se tornar importante contribuinte da poluição atmosférica em áreas com elevado trânsito veicular, os compostos trialquil chumbo (metabolizado a partir do tetraetil chumbo) podem causar uma disfunção neurológica entre outros problemas²¹.

2.1.2.4.2 MMT- Metil Ciclopentadienila Manganês Tricarbonila

Muitos compostos têm sido testados para que outros produtos substituam os compostos alquilas de chumbo. Na década de oitenta o MMT foi aquele que teve maior interesse e foi comercializado com o nome AK33X[®]. A figura 5 mostra a estrutura do composto que possui fórmula química $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{-Mn(CO)}_3$:

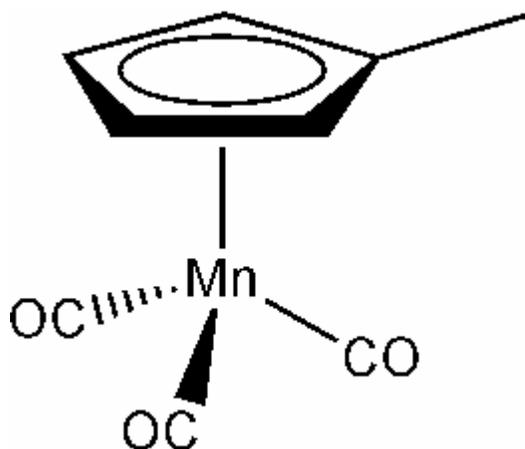


Figura 5: Estrutura do composto organometálico MMT (ciclopentadienil manganês tricarbonil)¹⁸.

Com a introdução da gasolina sem chumbo nos Estados Unidos e Canadá, o MMT foi proposto para elevar o número de octana para veículos equipados com conversores catalíticos. No entanto, apesar de mostrar-se menos tóxico do que o chumbo para esse uso, MMT não foi aprovado de forma irrestrita pela EPA (Environmental Protection Agency) dos EUA. Até 1996 foi usado no Canadá com níveis baixíssimos de concentração (0,0185 g Mn/ L)⁵.

2.1.2.4.3 Outros aditivos

Assim como o MMT há uma série de outros compostos organometálicos com propriedades antidetonantes similares as alquilas de chumbo²². Entre os considerados estão

pentacarbonil ferro [Fe(CO)₅], ferroceno (ou dicitlopentadienil ferro) [Fe(C₅H₄)₂], níquel carbonila [Ni(CO)], e tetraetil estanho [Sn(C₂H₅)₄]. Nenhum destes produtos teve sua produção industrial desenvolvida por razões de toxicidade, custos econômicos ou efeitos secundário relacionados diretamente com seu uso. Também foram propostos como antidetonantes compostos terras raras, entre estes: *itérbio*, *praseodímio*, *neodímio*.

Ainda compostos não-metálicos como iodo, anilina e *n*-metilanilina têm efeitos benéficos, os quais são conhecidos há mais de cinquenta anos. Entretanto são insuficientes seus efeitos para que sejam usados em formulação de gasolina⁵.

2.1.2.4.4 Aromáticos

As gasolinas contendo compostos aromáticos, devido ao anel molecular benzênico, tendem a apresentar uma elevada energia por volume de combustível. Isso ocorre pela densa compactação dos aromáticos (quando comparados a hidrocarbonetos de cadeia linear), apesar de poderem sofrer alterações com temperatura²³. Como consequência foram usados em grande percentual na gasolina até antes da década de 1950, quando houve a substituição pelo chumbo tetraetila como aditivo antidetonante. Após a entrada em desuso do TEL, alguns países voltaram a usá-los nas gasolinas. Nos EUA foi levado em conta o efeito nocivo a saúde e o risco de contaminação do lençol freático. Isso fez restringir seu uso ao máximo de 1% de benzeno. O padrão seguido para as gasolinas européias foi idêntico. Além deste são usados tolueno, xilenos entre outros¹⁸.

2.1.2.4.5 Oxigenados

Desde as primeiras tentativas para redução de aditivos de chumbo à gasolina na década de 80, éteres terciários e álcoois, ou também chamados compostos oxigenados, tem aparecido como uma solução atrativa para a eliminação dos compostos de chumbo das gasolinas. As novas exigências na formulação de combustíveis utilizados nos veículos automotores apresentam-se como problemas desafiadores para as companhias distribuidoras²⁴. Para reduzir emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC's), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), conversores catalíticos foram introduzidos no sistema de gases de descarga de veículos da classe turismo equipados com motores a gasolina, e novos tipos de gasolinas foram necessários. De modo a atender as

novas exigências ambientais foi necessário remover o tetra alquil chumbo e reduzir a quantidade dos compostos de aromáticos na formulação das gasolinas^{25,26}.

A utilização de compostos oxigenados na formulação de gasolinas nos Estados Unidos é uma prática comum. Desde 1990 com os programas “*Clean Air Act Amendments*”, e sua revisão em 1992, foram definidos rigorosos limites para os níveis máximos de emissão de contaminantes dos veículos. Em função da nova legislação vigente, resultou em uma demanda crescente por compostos oxigenados como os éteres de alto peso molecular para os próximos anos²⁷. Os compostos oxigenados são necessários na formulação de gasolinas consumidas nos Estados Unidos para atender as exigências reguladas por esses programas²⁸. A utilização de éteres terciários desempenha um importante papel no que se trata de especificações de novas gasolinas com baixos teores de compostos aromáticos e olefínicos, adicionalmente a utilização de éter de alto peso molecular reduz a pressão de vapor. Na figura 6 pode-se observar que os compostos oxigenados mudam o comportamento do PVR das gasolinas.

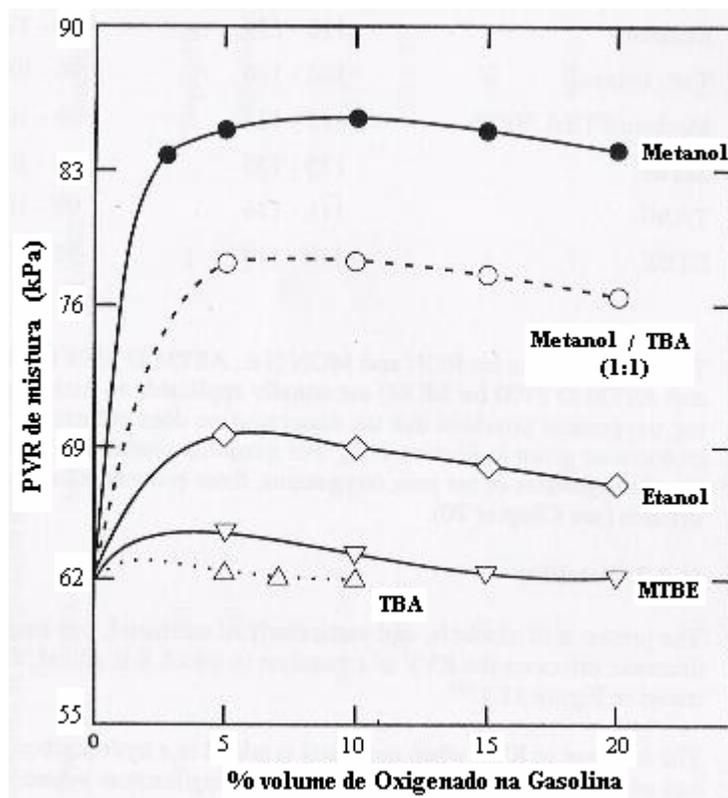


Figura 6: Efeito da concentração de oxigenados no PVR das misturas de gasolina. (Gasolina base: Indoleno HO III)⁸

A pressão de vapor Reid de mistura dependerá do tipo de oxigenado, da quantidade adicionada, da natureza e PVR inicial da gasolina. No caso da figura 6, é mostrado o efeito da concentração e de diferentes tipos de oxigenados adicionados. Em particular, baixas concentrações de metanol podem ter elevados valores de PVR de mistura. A presença de TBA como co-solvente com o metanol reduz o efeito do PVR de mistura⁸.

O teor mínimo de oxigênio na composição das gasolinas reformuladas consumidas nos EUA é de 2% em massa durante o verão²⁹.

Primeiramente os compostos oxigenados eram usados para aumentar o número de octano na gasolina^{30,31}. Mas durante os anos oitenta foi notado que eles também melhoravam a combustão e reduziam emissões de monóxido de carbono. Éteres, em geral, são melhores do que álcoois para misturas com gasolinas²⁸. Misturas com etanol resultam em elevada pressão de vapor e separação de fases na presença de água. Além disso, apresenta como inconveniente a emissão do formaldeído nos gases de descarga²⁹. A preferência dos éteres em relação aos álcoois é devido a sua similaridade para com os hidrocarbonetos e sua baixa volatilidade.

No Brasil, a partir do programa governamental *Pró-álcool* em 1979, existem dois tipos de formas para utilização do combustível: álcool hidratado (93% de etanol, 7% de água) e álcool anidro como aditivo na gasolina⁸. Através do desenvolvimento de uma tecnologia própria o Brasil foi pioneiro na adição do etanol a gasolina. A maior indústria mundial de produção de etanol é a brasileira, que está baseada na cana-de-açúcar. Em 2005 a produção nacional foi 15,2 bilhões de litros por ano de álcool, sendo 54% de seu consumo é direcionado para adição a gasolina. A maioria dos carros produzidos no Brasil está flexibilizada para utilizar etanol, gasolina ou misturas de ambos. Nos EUA a indústria de produção de etanol adota como principal matéria-prima o milho. Em 2005 sua capacidade de produção foi de 15 bilhões de litros por ano. Nesse país o etanol é geralmente misturado a gasolina em formulações de 10% de álcool, sendo essa mistura conhecida como “gasohol”. Tailândia, Índia, China e Japão têm lançado suas políticas nacionais de “gasohol”^{18, 32}. O etanol elimina a necessidade de chumbo, disponibiliza moléculas de oxigênio que melhoram a queima dos hidrocarbonetos e mantém a octanagem do combustível⁶. O uso do etanol atualmente participa com $25 \pm 1\%$ em volume do produto

final na gasolina brasileira. Esse valor é significativamente maior do que nos EUA (2,7% em massa de oxigênio). Isso equivaleria aproximadamente à 8% de etanol¹.

Aditivos oxigenados, como MTBE (metil *tert*-butil éter), ETBE (etil *tert*-butil éter), TAME (*tert*-amil metil éter), TAEE (*tert*-amil etil éter) e outros éteres resultantes da combinação de iso-olefinas de alto peso molecular (isto é C₆) com metanol e etanol tornaram-se bons substitutos para os aromáticos, todos com níveis desejados de octanas e na redução de emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC's) e CO^{25,33}.

Em 2004 foi produzido 0,5 bilhões de m³ de MTBE nos Estados Unidos³⁴. Já em 1994, 507 milhões de m³ de MTBE haviam sido produzidas nos EUA³⁵, que já indicava que a capacidade de produção não atendia a demanda. Como o suprimento de MTBE é insuficiente existe um grande interesse em éteres terciários de maior peso molecular, como ETBE, TAME ou TAEE²⁴. Em complementação ao MTBE, estes éteres têm sido usados convenientemente na formulação de gasolinas de elevada octanagem³⁶. O processamento de frações de baixo peso molecular proveniente do processo de FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado) com álcool é um dos métodos economicamente viáveis usados na produção de compostos oxigenados para compensar o déficit de octanas. A grande razão para o crescimento do interesse em éteres terciários a partir do etanol como ETBE e TAEE é que o etanol pode ser produzido pela fermentação da sacarose proveniente de fontes renováveis, como cana-de-açúcar, cereais ou beterraba³⁷. Em particular, iso-amilenos presentes na fração de gasolina de craqueamento catalítico, a qual tem uma pressão de vapor Reid (pvR) na mistura de 131 e 103,4 kPa respectivamente para seus dois isômeros, 2-metil-1-buteno (2M1B) e 2-metil-2-buteno (2M2B)³⁸, pode alternativamente ser usado para produzir TAEE, o qual tem pvR relatado de somente 6,9 kPa³⁹. Éteres de elevado peso molecular são indicados como compostos para serem usados nas correções dos níveis de misturas de pressão de vapor Reid (pvR) das gasolinas. Durante muitos anos, o mercado de oxigenados foi dominado pelo MTBE, mas o aumento das limitações sobre a volatilidade na gasolina levou à introdução de éteres ramificados de menor volatilidade²⁸. Outra limitação na utilização do MTBE refere-se aos recentes problemas relatados pela sua detecção no lençol freático, os quais estão levando a banir o seu uso na Califórnia e em outros estados dos Estados Unidos. Este fato contribuiu também para o crescente interesse na produção de éteres menos solúveis em água do que o MTBE²⁵. Contudo o MTBE

continua sendo utilizado em alguns países como oxigenado na formulação de gasolinas^{40,41,42}.

A produção de éteres como o TAME e o TAEE contribuem na redução do nível de olefinas leves na gasolina uma vez que a reação da olefina com o álcool diminui a disponibilidade deste tipo de olefina nas refinarias. Olefinas de baixo peso molecular são responsáveis pela formação de goma e precursores de contaminação fotoquímica. O interesse pelo uso de olefinas e álcoois, ambos de elevado peso molecular, como reagentes para produção de outros éteres tem crescido pelos seguintes motivos:

- (1) Elevada demanda de oxigenados como componentes de gasolina;
- (2) Disponibilidade limitada do isobuteno como matéria prima;
- (3) Necessidade de componentes de elevado ponto de ebulição e número de octanas^{43,44} e os limites satisfatórios de olefinas nas gasolinas reformadas. TAME e TAEE têm valores mais baixos de pvR do que as olefinas que lhes dão origem.

A otimização do processo de reação e purificação dos éteres a partir do isobuteno e iso-amilenos através da atividade de pesquisa e desenvolvimento tem recebido grande destaque^{27,33,45,46,47,48}.

2.1.2.4.5.1 Etanol

Além da vantagem de aumento da octanagem da gasolina, principalmente se o valor inicial do número de octana é baixo, se destaca a redução da poluição ambiental, provocada pelas emissões dos gases como NO_x e CO¹⁰. Porém, a ausência de qualidades lubrificantes conhecidas trás ao álcool etílico uma grande desvantagem, acabando acarretar problemas como desgaste das peças do motor e escapamento, devido a corrosão que resíduos de sua queima provocam⁴⁹. Aspectos que sofrem redução são o desempenho do motor quanto a sua potência e sua economia⁵⁰.

2.1.2.4.5.2 MTBE

O MTBE (metil-*terc* butil éter) tem grande aplicabilidade pela indústria de derivados do petróleo como impulsor do número de octana e também fornecendo oxigênio necessário para aumento da eficiência da queima do combustível. Sua qualidade quanto a octanagem foi aprovada desde 1979. A molécula de oxigênio do MTBE contribui

para redução das emissões de monóxido de carbono. Em 1981 a EPA, Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental, aprovou a adição de 10% em volume do éter na gasolina. Em 1992 com o advento do *Clean Air Act Amendments* foi determinado aumento para 17%⁵¹. O mercado dos oxigenados foi dominado pelo MTBE, sendo fatores como baixa volatilidade, completa miscibilidade com a gasolina e baixa tendência de submeter-se ao ataque de peróxidos determinantes de seu rápido crescimento comercial^{27,40,41,42}. No entanto pela sua solubilidade elevada em água e grande mobilidade no subsolo, pois é a resistente a decomposição por agentes químicos ou biológicos, tem resultado em detecção do oxigenado no lençol freático⁵¹.

2.1.2.4.5.3 ETBE

A formação do ETBE (*etil-terc* butil éter) a partir do etanol e isobuteno é uma reação moderadamente exotérmica e via catálise ácida. Assim como o MTBE o catalisador utilizado na maioria das vezes é uma resina macro-reticular de intercâmbio de íons. Apesar de grande seletividade reacional alguns subprodutos podem ser gerados, como di-isobuteno e o dietil éter. Isso ocorre principalmente a elevadas temperaturas ou quando a razão molar etanol/isobuteno estiver distante da estequiométrica. A presença de água contaminando o álcool etílico resulta na formação do TBA (*terc*-butil álcool)²⁸.

Várias plantas de MTBE já foram adaptadas para produção do ETBE.

2.1.2.4.5.4 TAME

A formação de TAME (*terc*-amil metil éter) se dá através do metanol adicionado aos dois isômeros iso-amilenos 2M1B e 2M2B. A síntese do éter é uma reação reversível catalisada por via ácida. O aparecimento de *terc*-amil álcool (TAA) pode ocorrer devido a presença de água em algum dos reagentes⁵².

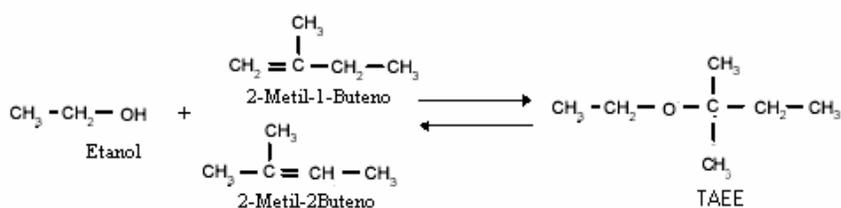
Nos EUA e na União Européia já existem algumas plantas produtoras de TAME.

2.1.2.4.5.5 TAEE

O TAEE (*terc*-amil etil éter) é um composto com elevada octanagem. O MON (motor octane number) do TAEE é 112, enquanto que de RON (research octane number) é 105^{43,53}. Devido a sua elevada octanagem e baixa pressão de vapor de mistura, o TAEE

apresenta-se como um composto oxigenado alternativo para formulação de gasolinas automotivas de elevada qualidade^{7,54}. Partindo-se do etanol, o qual é produzido a partir de biomassa, que permite o uso de fontes renováveis de energia, realiza-se a síntese do TAEÉ.

No processo de síntese do TAEÉ, as reações paralelas típicas são a desidratação do álcool, produzindo dialquil éter e água, hidratação de iso-amilenos formando álcool terciário e dimerização de iso-amilenos⁵². O isômero 3-metil-1-buteno não reage mesmo sobre as mesmas condições da reação de eterificação, porque somente são reativos os compostos com a liga dupla no carbono terciário. O equilíbrio químico entre os iso-amilenos/ etanol/ TAEÉ está abaixo indicado:



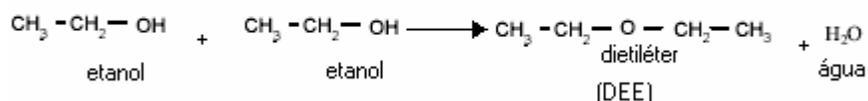
As reações de eterificação são exotérmicas, e geralmente os pontos quentes no leito catalítico podem conduzir a indesejáveis reações paralelas. A formação de subprodutos na síntese de oxigenados devido às condições operacionais definidas durante o processo de produção não estão totalmente esclarecidas e a utilização destes subprodutos na formulação de gasolinas requer novas investigações. Na busca de novos processos produtivos de éteres a relação entre álcool/olefina pode ser maior que o valor estequiométrico e as conversões para éteres terciários são maximizadas por configurações alternativas do reator e pela destilação reativa⁴⁴.

Reações de síntese de éteres em fase líquida envolvendo um álcool (metanol ou etanol) com uma iso-olefina ocorrem sobre um carbocátion protonado na superfície do catalisador e a conversão dos reagentes é limitada pelo equilíbrio. Devido a exotermicidade da reação de eterificação a medida que a temperatura do sistema aumenta a velocidade de reação aumenta e a conversão diminui. Entretanto são desejadas altas velocidades de reação para redução do tamanho do reator.

Estudos cinéticos para síntese do TAEÉ indicam que a conversão para reação de eterificação é limitada pelo equilíbrio sob diferentes condições de temperatura e a seletividade em relação a isomerização é função da composições de carga²⁷.

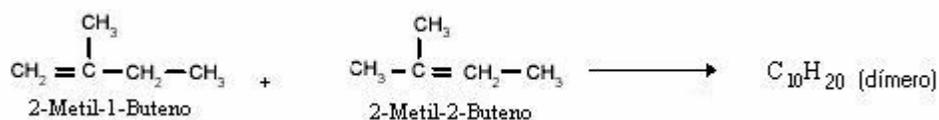
Na utilização de iso-amilenos provenientes de uma corrente de corte C₅ de craqueamento de nafta petroquímica ocorre também a presença de outros hidrocarbonetos reativos. Pode ser usado também iso-amilenos de alto grau de pureza, porém por motivos econômicos, industrialmente dá-se preferência a utilização da mistura de corte C₅. Tem-se a desvantagem da obtenção de subprodutos em maior quantidade. Basicamente, todos os projetos atuais de eterificação usam o mesmo tipo de catalisador que é uma resina trocadora de íons macrorreticular baseado num copolímero de divinilbenzeno estireno sulfonato. As resinas Purolite[®] e Amberlyst[®] são dois exemplos³⁸.

A reação de obtenção do TAAE é reversível e exotérmica com uma entalpia de reação (ΔH_R) em fase líquida de $-35,2 \pm 5,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para 2M1B e $-27,3 \pm 6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para 2M2B⁴⁸. Em processos industriais, o controle da temperatura da reação visa minimizar o aparecimento de produtos secundários, priorizando altas conversões. A faixa de temperatura de reação encontra-se entre 40°C até 80°C com pressões entre 700 e 800 kPa^{48,55}. Ainda que o catalisador seja muito seletivo, nessas condições operacionais formam-se alguns subprodutos, tais como dietiléter, devido à temperatura elevada e a razão molar etanol/iso-amileno afastarem-se da razão estequiométrica⁵². Esta reação está representada abaixo:

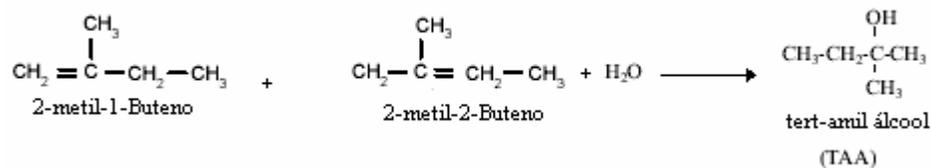


Em condições reacionais com a temperatura alcançando acima de 80°C, ocorrem reações secundárias indesejáveis, reduzindo a conversão de reagentes em produtos. Se a temperatura estiver abaixo de 50°C seria necessário um sistema reacional muito grande, pois a velocidade de reação é lenta. A presença de água no sistema conduz ao aparecimento de TAA (*tert*-amil álcool ou 2-metil-2-butanol). Para minimizar este tipo de reação utiliza-se etanol anidro, favorecendo a formação de TAAE. Logo as principais reações secundárias durante a formação do TAAE são: a oligomerização dos iso-amilenos formando compostos de alto peso molecular e a hidratação dos iso-amilenos formando TAA. Um excesso de etanol, quando à relação estequiométrica diminui, possibilidade minimiza a produção destes

compostos tendo visto que toda a superfície do catalisador fica tomada de etanol. De forma generalizada, tal reação secundária pode ser esquematicamente representada por:



No caso da hidratação do iso-amileno para formação de *terc*-amil álcool (TAA), dependerá diretamente da quantidade existente de água durante a reação⁵². Esta reação secundária pode ser representada por:



Apesar do grande interesse em éteres de peso molecular elevado e éteres a base de etanol, poucos estudos tem sido publicados considerando a formação do TAEE a partir de olefinas presentes nos cortes C₅ de refinarias e centrais petroquímicas. Este trabalho estuda a síntese e purificação do TAEE a partir do corte C₅ de centrais petroquímicas. Além disso, investiga a alteração nas propriedades físico-químicas nas gasolinas automotivas através da utilização do produto da reação após o processo de purificação.

2.2 TOXICIDADE DE ALGUNS ÉTERES

Estudos tóxico-cinéticos e de biotransformação foram realizados em ratos e seres humanos testando os éteres MTBE, ETBE e TAME⁵⁶. Estes oxigenados são usados em quantidade razoável como aditivos na gasolina, por isso existe um potencial considerável quanto a exposição humana⁵⁷. Os seres humanos podem ser expostos por inalação dos vapores de emanações que ocorrem principalmente durante o abastecimento de veículos. Entre outros fatores, um valor elevado de PVR do éter adicionado a gasolina tornará mais fácil a contaminação⁵⁶. Outra forma de contato é através da ingestão de água contaminada com estes éteres⁵⁸. Os efeitos adversos possíveis da exposição destes três éteres são estudados desde a década de 1990⁵⁷.

No estudo feito por *Dekant et al.*⁵⁶, após a contaminação por vias aéreas são realizados exames nos cobaias escolhidos. A eliminação dos metabólitos por meio da urina

nos ratos é bastante rápida, se comparada aos humanos. A transformação biológica de MTBE e ETBE é quantitativa e qualitativamente similar nos dois casos, quando inicialmente a exposição é feita em condições idênticas. A extensão da biotransformação do TAME só difere na rota metabólica. Os resultados sugerem que metabólitos potencialmente tóxicos e reativos não são formados durante a biotransformação destes éteres⁵⁶. Para *Gal e colaboradores*, tanto a demetilação oxidativa do MTBE quanto a deetilação oxidativa do ETBE resultam na formação de *tert*-butil álcool (TBA) e, formaldeído e acetaldeído, respectivamente, ambos potencialmente tóxicos. Quando o TAME sofre demetilação ocorre formação de formaldeído e *tert*-amil álcool (TAA). *Amberg e colaboradores* referem que, em humanos a exposição de 40 ppm tanto para ETBE quanto para TAME, ocorre uma rápida metabolização seguida de excreção^{59,60}.

Na revisão apresentada por *Ahmed*⁵⁸ são descritos alguns sintomas gerais, sendo característicos dependendo do nível de contaminação no trato respiratório e olhos (irritação no nariz, garganta e nos olhos, freqüentemente seguido de tosse), no trato gastro-intestinal (náusea ou vômito) e no sistema nervoso central (SNC) como dor de cabeça, desorientação e tontura. Estudos preliminares desenvolvidos por *Moolenaar et al.*⁶¹ indicaram uma associação positiva entre sintomas e exposição sofrida através de níveis sanguíneos de MTBE.

Algumas hipóteses foram levantadas por *Balter*⁶², *Caprino e Tonga*⁶³ para explicar esses resultados conflitantes. A primeira é de que alguns indivíduos podem ser particularmente sensíveis à produtos químicos, como o MTBE, mesmo em níveis reduzidos. Além disso foi sugerido que o odor do éter pode aumentar os sintomas de mal-estar relatados.

O MTBE foi comprovado como carcinogênico animal, porém seu potencial em humanos ainda não foi esclarecido. O formaldeído e tributanol são os principais metabólitos suspeitos quanto ao desenvolvimento cancerígeno causado pelo MTBE. Na comparação entre toxicidade o TAME é considerado mais tóxico do que o ETBE⁵⁸.

A respeito da toxicidade do TAEE não foram encontrados dados pesquisados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os equipamentos e metodologias utilizados na síntese e purificação dos produtos de reação estão indicados na seção que segue de materiais e métodos.

3.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos básicos utilizados no desenvolvimento dos trabalhos experimentais estão abaixo indicados:

- Cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama Varian 3900 (GC-FID), equipado com coluna capilar CP-Sil PONA CB de 100 m e 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,35 μ m. Como gás de arraste utilizou-se hélio, para o sistema de detecção hidrogênio e ar sintético, todos grau analítico fornecido pela White-Martins.
- Cromatógrafo a gás com detector condutividade térmica Shimatsu 17A (GC-TCD), equipado com uma coluna CP-SIL 8 CB de 30 m e 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 μ m. Como gás de arraste utilizou-se hélio grau analítico fornecido pela White-Martins.
- Cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama Agilent 6890 (GC-FID) equipado com coluna capilar HP1 de dimetilpolisiloxano, de 40 m e 0,10 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,2 μ m. Como gás de arraste utilizou-se hélio, para o sistema de detecção hidrogênio e ar sintético, todos grau analítico fornecido pela White-Martins.
- Cromatógrafo a gás Agilent 6890 (GC-FID) com detector de massas (GC-MSD) Agilent 5973N equipado com coluna capilar HP-Crosslinked dimetilpolisiloxano, de 100 m e 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,5 μ m. Como gás de arraste utilizou-se hélio grau analítico fornecido pela White-Martins.
- Densímetro digital - Anton Par modelo DMA 35.
- Densímetro digital - PAAR modelo DMA 48.
- Destilador atmosférico automático HERZOG, modelo MP 627.
- Aparelho para determinação da pressão de vapor Reid da GRABNER modelo MINIVAP.
- Motor CFR para avaliação da octanagem, fabricação da WAUKESHA, modelo F1 (RON) e F2 (MON) combinados.

- Controladores de fluxo para líquido Bronkhorst Hi-Tec[®], de 500 mL/h e 200 mL/h calibrados para água.
- Indicadores/Controladores de temperatura NOVUS[®] equipados com sensores termopar tipo K.

3.2 MATERIAIS

Para a reação de síntese do TAEE são utilizados os seguintes reagentes: etanol absoluto PA Nuclear[®] com massa específica a 20/4°C de 0,7912 g/cm³ e 99,4% em massa. De modo a obter uma maior representatividade dos processos industriais na reação de eterificação do etanol com os iso-amilenos para produção do TAEE, é utilizado um corte C₅, proveniente do craqueamento de nafta petroquímica, da COPESUL do Pólo Petroquímico de Triunfo, RS. A composição média da mistura de hidrocarbonetos corte C₅ está descrita na Tabela I:

TABELA I – Composição média do Corte C₅

Componentes	Concentração (% molar)
Isopentano	16,1
1-penteno	1,1
2-metil-1-buteno	4,9
n-pentano	20,9
Trans-2-penteno	9,8
Cis-2-penteno	3,3
2-metil-2-buteno	16,6
Ciclopenteno	15,3
Ciclopentano	6,9
2,3-dimetilbutano	2,3
Outros C4	0,8
Outros (C5 e C6)	1,3

Como catalisador utiliza-se uma resina de intercambio iônico Amberlyst A35, da Rohm & Haas.

Para os testes de avaliação do TAEE em gasolina automotiva é utilizada uma gasolina base, formulada na COPESUL, com frações de hidrocarbonetos obtidas do craqueamento de nafta petroquímica. Esta formulação é efetuada para obter uma gasolina que atenda ao mercado nacional quanto aos requisitos qualidade, relativos a densidade 20/4°C, curva de destilação, pressão de vapor Reid, número de octano pesquisa (RON) e número de octano motor (MON), conforme está na Tabela II.

Tabela II - Especificação da gasolina base

Análises	Gasolina A	Normas Técnicas
Densidade Relativa a 20/4 °C	0,7731	ASTM D 4052
Ponto inicial de ebulição (°C)	38,4	ASTM D 86
Destilação 10% (°C)	50,6	
Destilação 50% (°C)	103,3	
Destilação 90% (°C)	178,8	
Ponto final de ebulição (°C)	193,2	
MON	78,4	ASTM D 2700
RON	88,8	ASTM D 2699
IAD	83,6	ASTM D 2699 e ASTM D 2700
Pressão de vapor à 37,8°C (kPa)	54,25	ASTM D 5191

O procedimento que contempla a ASTM D 5191 está dividido em algumas etapas: ao remover a amostra da refrigeração, secar seu exterior removendo a umidade, retirando o tampão, procedendo a transferência, para realizar o teste. O tempo decorrido desse intervalo não deve exceder 1 min. A amostra é previamente acondicionada num frasco de 1 litro, com tampão, mas completa no máximo com 80% de seu volume. Para maior garantia da saturação com ar, do recipiente é retirado o batoque, tendo cuidado de que não ocorra entrada de água, lacrada novamente e agitada com vigor. Retornando ao sistema refrigerante por no mínimo 2 min. Repete-se duas vezes o processo. A amostra sempre ficará conservada a temperatura entre 0 e 1°C antes de ser aberta.

No Anexo N°01 encontra-se a tabela completa que estabelece a especificação da gasolina padrão para ensaios de consumo de combustível, conforme resolução da ANP (Agência Nacional de Petróleo).

A composição da gasolina foi determinada por cromatografia, conforme Tabela III:

Tabela III: Análise da composição da gasolina (% volume)

G "A"	n-parafinas	i-parafinas	olefinas	naftênicos	aromáticos	Total
C3	0,014	0	0	0	0	0,014
C4	0,901	0,186	0,145	0	0	1,232
C5	10,963	7,823	12,975	4,785	0	36,547
C6	4,334	7,266	1,003	2,339	0,471	15,413
C7	2,469	3,916	0,109	2,915	0,607	10,015
C8	1,293	2,063	0,035	1,52	0,951	5,861
C9	0,579	1,318	0,041	0,807	11,362	14,108
C10	0,221	0,515	0,076	0,066	8,416	9,293
C11	2,5	0,886	0,191	0,023	1,262	4,861
C12	0,014	0,192	0	0,045	1,69	1,941
C13	0,004	0	0	0	0	0,004
Total	23,292	24,163	14,576	12,5	24,758	99,289
Total de desconhecidos						0,711

A fração de *n*-parafinas que compõe a gasolina formulada é formada principalmente de hidrocarbonetos leves com quatro carbonos até a faixa de C₈ em um total próximo de 20%. As *iso*-parafinas contribuem na faixa intermediária de C₅ até C₉ com 23%. A proporção de olefinas (entre C₅ e C₆, em um total de 14%) e naftênicos (entre C₅ à C₉, em um total de 12,4%) é mais rica em compostos leves. A contribuição de aromáticos está para hidrocarbonetos mais pesados, entre 8 à 12 carbonos, com um total de 23,7%.

Para o estudo da composição química da gasolina base usada na formulação é utilizado um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama Agilent 6890 (GC-FID) equipado com coluna capilar HP1 de dimetilpolisiloxano, com 40 m, 0,1 mm de diâmetro interno e espessura de filme 0,2 µm.

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Sistema Reacional

3.3.1.1 Sistema de Reação e Purificação

O sistema de reação e purificação empregado na síntese do TAEE está esquematicamente representado na figura 1. Este sistema consiste de um reator de leito fixo com volume interno de 1150 cm³ confeccionado em aço inox utilizando uma resina de intercambio iônico. Para o controle do fluxo dos reagentes para o reator utilizam-se dois controladores de fluxo de líquido com capacidade de 200 e 500 mL/h (calibrados para água), para o etanol e para a mistura de hidrocarbonetos contendo os iso-amilenos respectivamente. Para o controle da pressão no sistema reacional utiliza-se uma válvula de contra-pressão na saída do reator. De modo a garantir que a reação ocorra em fase líquida a válvula de contra pressão é ajustada para garantir uma pressão mínima no sistema de reação de 500 kPa. O aquecimento da carga dos reagentes para o reator é efetuado através de uma serpentina de 3,0 m de comprimento e diâmetro externo de 3,2 mm envolta no corpo do reator utilizando uma resistência elétrica com controle eletrônico retroalimentado com um termopar tipo K fixado na parede externa do reator próximo ao ponto médio da serpentina.

A amostragem dos produtos de reação para a análise é efetuada após a válvula de contra-pressão utilizando uma válvula de três vias conforme representado na figura 7. O

produto amostrado desse ponto é analisado por GC-FID, para determinação da conversão dos iso-amilenos em TAEE.

Os produtos da reação são enviados para uma coluna de destilação com 2,5 m de comprimento, 3,0 cm de diâmetro interno, recheada com pérolas de vidro de 3,0 mm. O efluente do reator é introduzido no meio da coluna onde ocorre a expansão e um fracionamento parcial dos produtos, obtendo-se os hidrocarbonetos C₅ não reagidos e etanol no topo da coluna e TAEE e etanol no fundo da coluna.

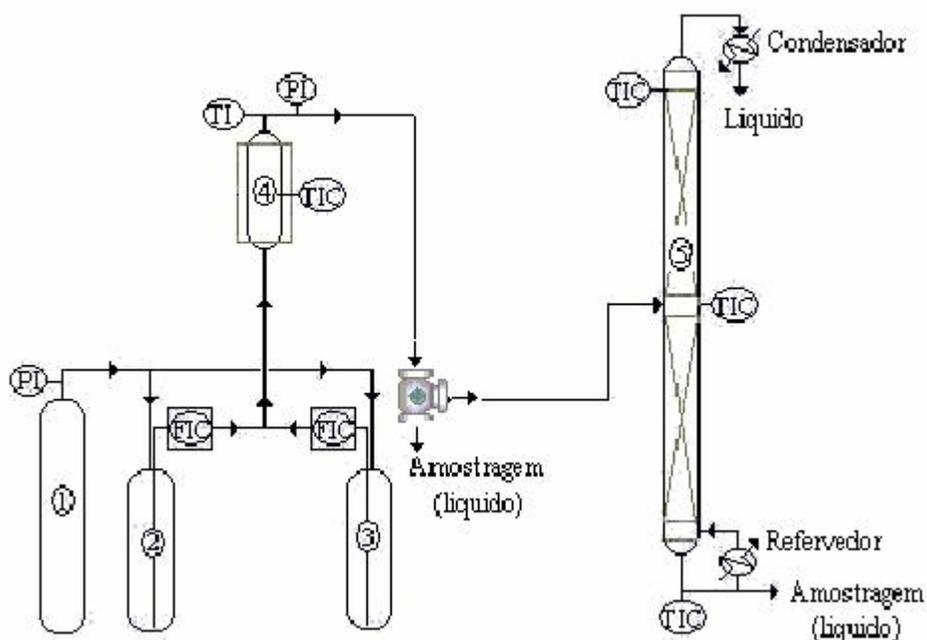


Figura 7: Sistema de reação e purificação. Diagrama de fluxo para síntese de TAEE.

(1) cilindro de nitrogênio comercial; (2) cilindro de aço carbono de 30 L com corte C₅ com tubo pescador; (3) cilindro de aço carbono de 12 L com etanol ; (4) reator tubular de aço inox com 1150 cm³; (5) coluna de destilação de aço inox com 2,5 m de altura, 3,0 cm de diâmetro interno, recheada com pérolas de vidro; (PI) indicador de pressão; (FIC) controlador indicador de fluxo; (TI) indicador de temperatura; (TIC) controlador indicador de temperatura.

A curva de calibração para o controlador de fluxo de 500 mL/h de água utilizando uma mistura de hidrocarbonetos (corte C₅) está apresentada na figura 8.

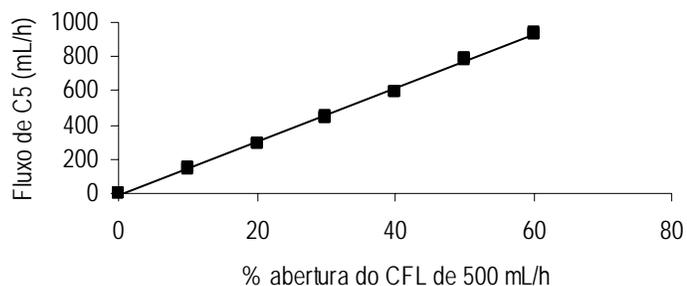


Figura 8: Curva de calibração para o fluxo de C₅ com CFL 500 mL/h

A curva de calibração do controlador de 200 mL/h utilizado para o controle de fluxo de etanol está apresentada na figura 9. De acordo com as equações das retas ajustadas através do método dos mínimos quadrados, a vazão máxima para o fluxo de hidrocarbonetos é 1550 mL/h e para o fluxo de etanol 405 mL/h.

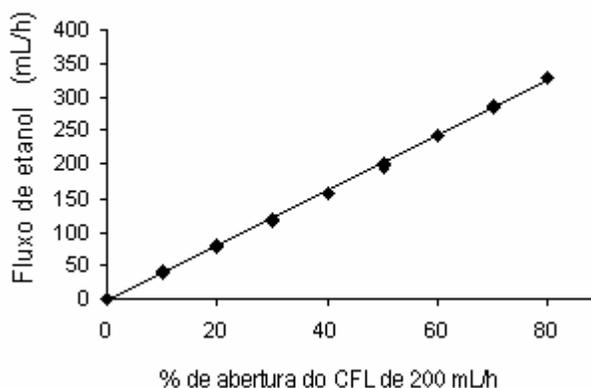


Figura 9. Curva de calibração para o fluxo de etanol com CFL 200 mL/h

O fluxo dos reagentes para o sistema reacional é ajustado através de ambos controladores de fluxo, a partir de etanol e dos hidrocarbonetos do corte C₅. O deslocamento do líquido se dá por diferencial de pressão usando uma injeção de gás nitrogênio nos cilindros de alimentação conforme apresentado na figura 1. A pressão no interior dos cilindros de alimentação foi ajustada em 700 kPa.

3.3.1.2 Determinação da velocidade espacial da reação

A determinação da velocidade espacial da reação, isto é, o número de volumes do reator processado por unidade de tempo é calculado em função do fluxo dos reagentes (etanol+hidrocarbonetos) obtido a partir dos valores fornecidos pelas equações ajustadas da calibração dos controladores dividido pelo volume do reator (1150 mL).

3.3.1.3 Cálculo da relação molar etanol/ iso-amilenos da carga

A razão molar de etanol/iso-amilenos (RM) que alimenta o sistema reacional é calculada pela razão entre o número de moles de etanol (EtOH) dividido pelo número de moles de iso-amilenos. Para conhecer o número de moles de iso-amilenos (IA) calcula-se o número de moles de corte C₅ e multiplica-se pela fração molar de iso-amilenos (0,215) existente no corte C₅. Para o cálculo dos números de moles consideram-se os valores das massas moleculares médias dos reagentes: $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_{\text{C}_5} \approx 70,7 \text{ g mol}^{-1}$. A massa específica média do corte C₅ é de $0,6676 \text{ g/cm}^3$.

3.3.1.4 Cálculo da conversão dos reagentes em produtos

A conversão dos iso-amilenos em TAEE é determinada em função do desaparecimento dos reagentes. Considerando que para cada mol de iso-amilenos introduzidos no sistema, existe um valor pré-estabelecido de moles de etanol, isto é RM, o número de moles de TAEE produzidos será o avanço da reação (ξ), uma vez que os coeficientes estequiométricos são todos unitários. Para a estequiometria da reação de eterificação, o avanço da reação indica o número de moles dos iso-amilenos reagidos por mol dos iso-amilenos introduzidos no sistema de reação. De modo prático, o avanço da reação (ξ) é determinado conhecendo-se a relação molar EtOH/IA da carga e a relação molar EtOH/TAEE dos produtos da reação. Esses valores são obtidos a partir das áreas cromatográficas dos sinais referentes ao etanol e TAEE, corrigidos por seus respectivos fatores de resposta (FR). Através da análise do efluente do reator pode-se determinar a relação molar EtOH/TAEE, que por sua vez apresenta uma relação direta com $(\text{RM}-\xi)/\xi$. A estimativa da conversão dos iso-amilenos, considerando a soma dos dois isômeros, está abaixo indicada na equação (1):

$$\frac{\text{EtOH}}{\text{TAE E}} = \frac{\text{RM} - \xi}{\xi} = \frac{A_{\text{EtOH}} / \text{FR}_{\text{EtOH}}}{A_{\text{TAE E}} / \text{FR}_{\text{TAE E}}} \quad (1)$$

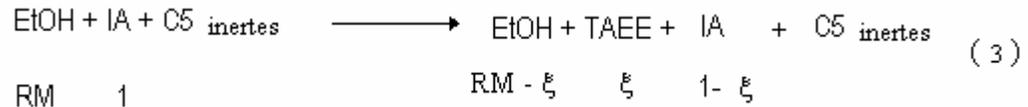
Rearranjando, obtêm-se em (2) :

$$\xi = \frac{\text{RM}}{1 + \text{FR}_{\text{TAE E}} \times (A_{\text{EtOH}} / A_{\text{TAE E}})} \quad (2)$$

A_{EtOH} e $A_{\text{TAE E}}$ são as áreas de etanol e TAE E resultantes da análise por GC-FID.

FR_{EtOH} e $\text{FR}_{\text{TAE E}}$ são os fatores de resposta molar do etanol e TAE E, para um detector de ionização de chama.

Portanto, tem-se o balanço estequiométrico descrito por:



3.3.1.5 Determinação dos fatores resposta molares

Para realizar os cálculos da conversão dos iso-amilenos em TAE E e também a obtenção do diagrama de equilíbrio líquido-vapor, é necessária a determinação do fator de resposta do etanol em relação ao TAE E para o detector de ionização de chama (GC-FID). O fator de resposta do TAE E em relação ao etanol é obtido a partir de composições molares conhecidas:

$$X_{\text{TAE E}} = \frac{A_{\text{TAE E}} / \text{FR}_{\text{TAE E}}}{A_{\text{TAE E}} / \text{FR}_{\text{TAE E}} + A_{\text{EtOH}}} \quad (4) \quad X_{\text{EtOH}} = \frac{A_{\text{EtOH}} / \text{FR}_{\text{EtOH}}}{A_{\text{TAE E}} / \text{FR}_{\text{TAE E}} + A_{\text{EtOH}}} \quad (5)$$

O fator de resposta do etanol ($\text{FR}_{\text{Etanol}}$) é arbitrado como unitário. O fator de resposta do TAE E em relação ao etanol é calculado a partir de mistura TAE E/etanol conhecida. É representado por:

$$\text{FR}_{\text{TAE E}} = \frac{A_{\text{TAE E}}}{A_{\text{EtOH}}} \times \frac{1}{X_{\text{TAE E}} - 1} \quad (6)$$

O valor médio do $FR_{TAE E}$ é 3,9 com desvio padrão de 0,0757, indicando que, por mol, a área resultante da análise por cromatografia para o TAE E é aproximadamente quatro vezes superior a área do etanol.

Para obtenção do diagrama de equilíbrio líquido-líquido TAE E/Etanol/Água, necessário durante a etapa de purificação do TAE E, são obtidos os fatores de resposta do etanol em relação a água e ao TAE E utilizando o detector de condutividade térmica. O procedimento adotado é análogo ao utilizado para o detector de ionização de chama (FID). Porém, como é o caso de detecção de água, utiliza-se um detector de condutividade térmica (TCD). O fator de resposta da água em relação ao etanol (FR_{H_2O}) é de 0,50 e o fator de resposta do TAE E em relação ao etanol ($FR_{TAE E}$) é 2,1 com desvio padrão de 0,01157. O fator de resposta do etanol é considerado unitário (FR_{Etanol}).

A metodologia empregada para o levantamento dos diagramas de equilíbrio é inicialmente desenvolvida para a obtenção dos diagramas com ETBE/etanol/água⁶⁴.

3.3.1.6 Identificação dos compostos da carga e produtos da reação

A determinação dos componentes da carga reativa e dos subprodutos de síntese do TAE E é feita por cromatografia com detector de ionização de chama (GC-FID) e de massas (GC-MS). A identificação dos compostos é através dos tempos de retenções utilizando o método de identificação baseado nos softwares *Detailed Hydrocarbon Analysis (DHA versão 5.0)* da Varian, e no *DHA da Analytical Controls (Fast DHA)*, baseados em um banco de dados que considera o índice de retenção de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos, olefínicos e oxigenados (PIANO ou PIONA)⁶⁵. Para determinação da conversão utiliza-se um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama Varian 3900 (GC-FID), equipado com coluna capilar CP-Sil PONA CB de 100 m e 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,35 μ m. As condições cromatográficas para análise dos reagentes e dos produtos da reação são as descritas na seção de métodos analíticos, no capítulo de materiais e métodos. Para determinação dos produtos secundários de reação usa-se um cromatógrafo a gás Agilent 6890 acoplado a um MSD Agilent 5973N. O GC é equipado com coluna capilar HP1-dimetilpolisiloxano de 40 m, 0,1 mm de diâmetro interno e espessura de filme 0,2 μ m. O detector espectrométrico de massas (GC-MSD) Agilent 5973N é equipado com coluna capilar HP-Crosslinked dimetilpolisiloxano, de 100 m, 0,25

mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,5 μm . A análise quantitativa é feita através do GC-FID, enquanto que a etapa qualitativa é realizada pelo GC-MS.

3.3.2 Diagramas de equilíbrio TAAE/etanol/água

O levantamento dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido tem como objetivo a determinação da composição das fases em equilíbrio para estabelecer o protocolo de purificação dos produtos de reação. Os dois diagramas tratam-se de ferramentas de grande utilidade para o direcionamento deste processamento.

3.3.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido TAAE/etanol/água

Como veremos a seguir, o diagrama de equilíbrio líquido-líquido da mistura *tert*-amil etil éter/etanol/água é determinado experimentalmente, a pressão e temperatura constantes, a partir de frações molares conhecidas dos três componentes.

A determinação do equilíbrio entre as fases orgânica e aquosa é efetuada a partir de quantidades conhecidas de TAAE e água, adicionando-se quantidades crescentes de etanol, até que o sistema constituído de duas fases apresentar-se numa única fase. As quantidades de TAAE, etanol e água em que ocorre a mudança do sistema de heterogêneo para monofásico determina a composição de um ponto na curva de equilíbrio entre as fases. A determinação da composição dos demais pontos da curva do equilíbrio de cada uma das fases para obtenção das linhas de “amarração” é efetuada através da análise cromatográfica no GC-TCD das fases aquosa e orgânica. As frações molares dos três componentes são calculadas através das áreas cromatográficas obtidas no GC-TCD, corrigidas por seus respectivos fatores de resposta.

3.3.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido TAAE/etanol/água utilizando Método UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficient) e Programa Simulador ASPEN PLUS®

Existem diversas ferramentas termodinâmicas usadas com frequência na química. Estão integradas na maioria dos simuladores comerciais disponíveis (como por exemplo Aspen Plus®, CHEMCAD™, PRO/II, HYSIM, entre outros) que utilizam o método UNIFAC (“universal chemical functional-group activity coefficients”) para síntese e

planejamento de processos de separação, além de um grande número de aplicações de interesse industrial. O modelo UNIFAC para coeficientes de atividade é uma extensão do modelo UNIQUAC (“universal *quasi*-chemical activity coefficients”), aplicando a mesma teoria para grupos funcionais usados para moléculas.

Quando processos industriais colocam duas fases em contato que não estão em equilíbrio, pode-se fazer uso do modelo UNIFAC. Nele é usado o conceito de contribuição de grupo, introduzido em 1925 por Langmuir. Admite-se que uma mistura não consiste em moléculas, mas em grupos funcionais. Então as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada grupo componente. Pode-se comparar resultados experimentais com predições obtidas pelo método UNIFAC, utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividades parametrizados com uma ampla faixa de grupos estruturais em misturas multicomponentes^{66,67,68,69}.

No modelo UNIFAC, os coeficientes de atividade (equação 7) de um componente molecular i (γ_i) em uma mistura de multicomponentes são expressos como somatório de duas contribuições: uma parte combinatorial (C), relacionada ao tamanho e forma da molécula e uma parte residual (R), resultante das interações intermoleculares.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (7)$$

Na parte combinatorial (8) usa-se as propriedades do componente puro, tais como o volume e área superficial para descrever a parte entrópica dos coeficientes de atividade.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + \lambda_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \lambda_j \quad (8)$$

A parte residual dos coeficientes de atividade é dada por (9):

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (9)$$

Essa segunda parte é relativa as interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas, relacionada como uma contribuição entrópica.

Os valores obtidos para os coeficientes de atividade γ_i são calculados usando o modelo preditivo de contribuições de grupos UNIFAC implementado no simulador Aspen Plus[®]. Através de simulações preliminares utilizando o simulador nas mesmas condições de temperatura e pressão da etapa experimental (25,0 °C e 101,3 kPa), são testados modelos termodinâmicos disponíveis, como por exemplo BWRS, capazes de calcular o coeficiente de atividade. O modelo UNIFAC apresenta melhor concordância nos resultados com os dados experimentais.

3.3.2.3 Diagrama de equilíbrio líquido/vapor TAEE/etanol

O diagrama isobárico de equilíbrio líquido-vapor do TAEE e etanol, é obtido experimentalmente a partir de misturas TAEE/etanol de composição conhecida. Para obtenção do diagrama de equilíbrio líquido/vapor utiliza-se etanol 99,9 % de pureza (GC-TCD) e TAEE com 99,0 % de pureza (GC-FID).

O diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária TAEE/etanol é obtido a partir de misturas TAEE/etanol com diferentes composições molares (5, 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 90 % molar de TAEE). A partir de massas de etanol e TAEE (m_{EtOH} e m_{TAEE}) medidas são obtidas as frações molares (x_{etanol} e x_{TAEE}), sendo conhecidas as densidades do TAEE e etanol ($\rho_{\text{TAEE}}=0,7672$ e $\rho_{\text{etanol}}=0,7912$).

A partir das misturas determina-se a composição e temperatura da fase vapor em equilíbrio com o líquido por destilação com refluxo total. A composição da fase vapor em equilíbrio com o líquido é determinada através da análise cromatográfica do líquido condensado que retorna para o balão (refluxo). O protocolo utilizado para obtenção do diagrama de equilíbrio líquido/vapor está abaixo relacionado:

- Em um balão de destilação de 100mL acoplado a um condensador é colocada a mistura de 80mL. Na parte superior do balão fica acoplado um termo-sensor, tipo PT 100, ficando localizado entre a ligação do balão com o condensador;

- Através de uma placa de aquecimento com controle eletrônico de temperatura o balão é aquecido até que a temperatura do vapor permanecesse estável. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, o líquido do refluxo que caracteriza a composição da fase vapor em equilíbrio com líquido da mistura TAEE/etanol é analisado. Esse método de destilação por

refluxo total garante estabilidade na composição do líquido, permitindo trabalhar com pequeno desvio na medida de temperatura.

A composição molar da fase vapor em equilíbrio é determinada por GC-FID, a partir das áreas cromatográficas de etanol e TAEE.

3.3.3 Purificação dos Produtos de Reação

O protocolo de purificação do efluente do reator e dos produtos da reação é estabelecido com base nos diagramas de equilíbrio líquido-vapor etanol/TAEE e líquido-líquido etanol/água/TAEE. Durante a síntese do TAEE, a porção de etanol que não reage com os isômeros 2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno para formar o éter forma um azeótropo de mínima temperatura com o próprio *tert*-amil etil éter. Para se chegar a um elevado grau de pureza de TAEE é necessário efetuar a quebra desse azeótropo. A obtenção do éter a partir da mistura azeotrópica é feita utilizando-se água para extrair o etanol. O efluente do reator é destilado em uma coluna fracionadora, sendo que pelo seu topo são recolhidos os produtos mais leves como etanol não reagido, componentes da corrente de corte C5 que são inertes ou não reagiram. Pelo fundo obtém-se TAEE, os produtos secundários de reação e etanol. Após um novo fracionamento da corrente de fundo obtém-se no topo a mistura azeotrópica formada entre etanol e TAEE. Os produtos de fundo e topo são reservados em recipientes isolados cada qual, para posterior análise cromatográfica (GC-FID). Na etapa de obtenção do TAEE com alto grau de pureza a partir do azeótropo entre etanol e TAEE, adiciona-se água destilada a mistura, na proporção volumétrica 1:1. Para a obtenção do TAEE com alto grau de pureza, é necessário repetir várias vezes a destilação da fase orgânica. Essa etapa de retificação separa pelo fundo da coluna TAEE (99% molar) e pelo topo TAEE e etanol com traços de água. As duas correntes são destiladas várias vezes até atingir TAEE de pureza elevada.

3.3.4 Formulação da gasolina base com oxigenado TAEE

A formulação das gasolinas com o oxigenado TAEE é realizada adicionando proporções volumétricas de 5, 10, 15 e 20%(v/v) de TAEE. O procedimento de quantificação das misturas é efetuado a baixas temperaturas (menor do que 10°C) tanto para a gasolina quanto para o TAEE. Este procedimento visa minimizar perdas por

evaporação e alteração de composição. Estes líquidos são pesados em balança analítica e acondicionados em recipientes de um litro, para posteriores testes analíticos segundo a Portaria n.º 309 da Agência Nacional do Petróleo (ANP)⁷⁰.

3.3.5 Avaliação das propriedades físico-químicas da gasolina formulada com TAEE

A gasolina formulada é avaliada com o aditivo oxigenado TAEE examinando seu comportamento quanto à densidade, volatilidade e octanagem. Para tal avaliação utilizam-se normas brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT e normas da American Society for Testing and Materials-ASTM.

Dentre os ensaios realizados estão: densidade, destilação, pressão de vapor Reid (PVR) e octanagem (RON, MON e IAD).

3.3.5.1 Densidade Relativa a 20/4°C

A análise das densidades relativas das amostras de gasolinas formulada com TAEE é realizada em um densímetro automático digital - PAAR modelo DMA 48. Na análise da densidade relativa do TAEE de alto grau de pureza é usado um densímetro digital automático - Anton Par modelo DMA 35. As duas determinações são efetuadas segundo método da ABNT, NBR 14065 e método da ASTM D 4052⁷¹. A calibração dos equipamentos é realizada com água ultrapura com uma incerteza de $0,00001 \text{ g cm}^{-3}$.

O método de análise consiste em introduzir um volume de aproximadamente 1,5 mL do líquido homogeneizado de uma seringa, sem que fique resíduo de ar por entre a amostra, pois poderia interferir no resultado. Introduzindo-a no equipamento, ocorre uma mudança de frequência de oscilação devido a alteração da massa no interior do tubo oscilante. Após alguns segundos o equipamento fornece o resultado automaticamente, com quatro algarismos significativos.

3.3.5.2 Volatilidade

Através dos ensaios de pressão de vapor Reid (PVR) e das curvas de destilação é examinado o comportamento da gasolina base e suas formulações com TAAE.

3.3.5.2.1 Pressão de Vapor Reid

Os ensaios de pressão de vapor Reid são realizados utilizando o aparelho da GRABNER, modelo MINIVAP VPS. A determinação é orientada segundo método da ASTM D 5191⁷². Este método é usado para cálculo da DVPE (*dry vapor pressure equivalent*) de gasolina e misturas de gasolina com oxigenado pela equação de correlação a partir da pressão total. A pressão absoluta é aquela em que a amostra está isenta de ar. Pressão total é aquela medida na observação do experimento (é a soma da pressão parcial da amostra com a pressão parcial do ar dissolvido). Um volume conhecido de amostra, resfriado e saturado com ar, é introduzido na câmara de teste. Esta câmara está evacuada e fica controlada termostaticamente. Depois de injetada, a amostra atinge o equilíbrio térmico à 38,7°C. Um aumento da pressão na câmara é medido e simplesmente a pressão de vapor total é convertida para uma DVPE pelo uso da equação de correlação. Este teste tem vantagens, como uma maior precisão, uso de menor quantidade de amostra e tempo relativamente rápido (~7min) para completá-lo. Através de um líquido com volatilidade conhecida, no caso tolueno (Merck®, 99,9% v/v), com pressão de vapor de 7,1 kPa, que se faz a checagem da calibração do instrumento. No caso de valores discrepantes conforme ASTM D 5191, deverá sofrer ajuste. O valor obtido da pressão de vapor é obtido após três leituras sucessivas, de variação máxima 0,1 kPa.

3.3.5.2.2 Destilação

O ensaio de destilação é realizado utilizando um destilador atmosférico automático da HERZOG, modelo MP 627. Para a determinação é seguido o método da ASTM D 86, que abrange a destilação atmosférica⁷³. Este método tem como equivalente pela ABNT o método NBR 9619.

A metodologia pode ser aplicada para diferentes tipos de líquidos derivados do petróleo, como por exemplo: solventes, gasolinas, querosene, diesel leve ou pesado. Conforme a característica das propriedades físico-químicas, é adotado um dos grupos que

estão na Tabela IV, seguindo cuidadosamente as condições indicadas para a determinação das curvas de destilação. A classificação escolhida está no grupo 2 da tabela IV devido ao resultado da análise de PVR da gasolina padrão obtido ser menor do que 65,5kPa. Conforme procedimento a seguir são determinadas curvas de destilação da gasolina base e de suas formulações.

TABELA IV – Características para amostra e aparato de destilação conforme grupo

ASTM D 86 Grupo	Grupo 0	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
Temperatura frasco amostra (°C)	0 a 5	13 a 18	13 a 18	13 a 18	ambiente
Tipo termômetro	7C(7F)	7C(7F)	7C(7F)	7C(7F)	8C(8F)
Capacidade balão (mL)	100	125	125	125	125
Diâmetro orifício placa (mm)	32	38	38	50	50
Temperatura receptor (°C)	0 a 4	13 a 18	13 a 18	13 a 18	ambiente
Temperatura condensador (°C)	0 a 1	0 a 1	0 a 4	0 a 4	0 a 60
Tempo p/ponto inicial (min)	2 a 5	5 a 10	5 a 10	5 a 10	5 a 15
Tempo p/ 5% iniciais (s)	60 a 75	60 a 100	60 a 100	--	--
Velocidade destilação (mL min ⁻¹)	4 a 5	4 a 5	4 a 5	4 a 5	4 a 5
Tempo p/ ponto final (min)	3 a 5	3 a 5	3 a 5	Máx. 5	Max. 5
Temperatura amostra (°C)	0 a 4.5	0 a 10	0 a 10	ambiente	ambiente
Tipo amostra	Solventes	Gasolinas	Querosene Gasolinas	Diesel Leve	Diesel Pesado

Mede-se 100 mL da amostra na proveta graduada e transfere-se para o balão de destilação de 125 mL. Escolhe-se a chapa de aquecimento com o diâmetro adequado, colocando-se o balão no destilador conectando o PT 100. A proveta de recolhimento é posicionada na câmara da saída do condensador. Depois de escolhido o programa de destilação para a gasolina certifica-se que os tempos para o ponto inicial, 5 % iniciais e ponto final, juntamente com a velocidade de destilação, estejam dentro dos limites estabelecidos pela norma. Ao final da destilação relacionam-se as frações de evaporado com as respectivas temperaturas obtendo-se as curvas de destilação.

3.3.5.3 Octanagem (RON e MON)

A análise de octanagem das amostras de gasolinas formuladas com TAEE é realizada em um motor CFR para avaliação de octanagem, fabricação da WAUKESHA, modelo F1 (RON) e F2 (MON) combinados. As duas determinações são efetuadas segundo métodos da ASTM D 2699⁷⁴ e ASTM D 2700⁷⁵.

O procedimento é semelhante para as duas normas. Consiste de forma resumida:

- A calibração do motor CFR utiliza um combustível padrão de tolueno misturado com heptano e isoctano, dependendo da faixa de teste. A calibração consiste num ajuste da altura dos cilindros e a relação ar/combustível fazendo com que o motor funcione num padrão de intensidade de detonação que fique indicando no medidor de detonação entre 50 ± 2 mV. O ajuste é tabelado na norma e leva rigorosamente em consideração os valores de umidade, temperatura e pressão da atmosfera quando da admissão do ar.
- Após a calibração, as cubas e linhas de alimentação de combustível são drenadas. Adiciona-se a amostra de combustível a ser testado, que deve proporcionar uma intensidade de detonação entre 45 e 55 mV. Se necessário, recalibrar o motor com uma nova faixa de octanagem. Constatada estar numa faixa aceitável, registrar o valor da amostra. Novamente drenam-se as cubas e coloca-se o primeiro combustível de referência de octanagem conhecida, de maneira que proporcione uma detonação próxima a obtida pela amostra de combustível. Verifica-se a intensidade de detonação e registra-se o valor.
- Roda-se então o motor com segundo combustível de referência. A intensidade de detonação do combustível da amostra deverá ficar entre os dois padrões usados. São feitas duas leituras para cada combustível até que sejam repetidas.
- Por interpolação dos valores médios calcula-se o valor desconhecido da octanagem do combustível da amostra, ficando esse valor entre os dois valores de referência.

A seguir estão as condições do teste descritas na Tabela V. As principais diferenças encontram-se na velocidade do motor, temperatura de entrada e ponto de ignição.

Tabela V - Condições de testes RON e MON para motores CFR

Condições de teste dos motores	Research Octane Number (RON)	Motor Octane Number (MON)
Método do teste	ASTM 2699	ASTM 2700
Rotação do motor (RPM)	600±6	900±9
Temperatura de admissão de ar (°C)	28,3 a 1 bar	38,0±2,8
Ponto de ignição (°C)	13	Variável (de 14 a 26)
Temperatura da mistura de admissão (°C)	Não é indicado	149,0±1,1
Temperatura do refrigerante (°C)		100,0±1,5
Temperatura do óleo (°C)		57,0 ±8,5
Diâmetro do Venturi (mm)		14,3
Pressão do óleo (mPa)		0,17 a 0,20
Viscosidade do óleo		SAE 30
Razão equivalente da mistura	Ajustada p/ obter máxima intensidade de batida	
Umidade do ar (g água/kg ar)		3,6 a 7,1

3.3.6 Métodos Analíticos

As condições de análise para o estudo da composição química da gasolina base usada na formulação realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) são: isoterma à 35°C durante 6 min, elevando à 210°C com taxa de 9°C/min. A temperatura do injetor ficou em 250°C e o detector em 300°C. O tempo total de análise foi de 25,44 min e o volume injetado foi de 0,2 µL. O sistema injetor permite a injeção da amostra no modo “split” (divisor de amostra) na razão de 1:600.

Como gás carregador utiliza-se hélio 99,99 % de pureza (20 mL/min), gás combustível hidrogênio 99,9 % de pureza (30 mL/min) e ar sintético grau analítico como oxidante (300 mL/min).

A gasolina base é caracterizada através de um banco de dados por computador que permite a análise numérica e detalhada dos hidrocarbonetos presentes na amostra. O software DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*) compara seu banco de dados com o índice de retenção de Kovats (relativo as *n*-Parafinas), conforme a ordem de eluição, identificando componentes numa mistura de hidrocarbonetos, como por exemplo, na gasolina.

O método DHA da Analytical Controls agrupa os hidrocarbonetos por tipo de grupos (PIONA: *n*-Parafinas, *i*-Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos e Oxigenados) e ainda por número de carbono (de C₃ até C₁₃).

As análises cromatográficas efetuadas para determinação dos fatores de resposta molares e para identificação dos compostos da carga, no qual é usado o cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC-FID), são feitas com a seguinte programação:

- isoterma a 35°C por 5 minutos. Rampa de aquecimento até 180°C, com uma taxa de 5°C por minuto, ficando estável nessa temperatura por 10 minutos.
- tempo total de análise: 44 minutos.
- temperatura do injetor: 250°C.
- temperatura do detector: 300 °C.
- volume injetado de amostra: 0,5 µL com um divisor de amostra (*split*) de 1/100.

Como gás carregador utiliza-se hélio 99,99 % de pureza (27 mL/min), gás combustível hidrogênio 99,9 % de pureza (30 mL/min) e ar sintético grau analítico como oxidante (300 mL/min).

Na identificação dos produtos secundários de reação é usado um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas. As condições de análise são: isoterma à 30°C durante 15 min, elevando à 70°C com taxa de 1,5°C/min (permanecendo por 20 min nesta temperatura) e à 250°C com taxa de 10°C/min (permanecendo por 26,33 min nesta temperatura). A razão de *split* foi de 1:50 e o volume de amostra injetado é de 0,5 µL.

A análise cromatográfica na determinação do diagrama de equilíbrio líquido-líquido entre TAEE/etanol/água é realizada através de cromatografia a gasosa com detector condutividade térmica (GC-TCD), seguindo a seguinte programação:

- isoterma a 40°C por 15 minutos. A rampa de aquecimento até 180°C, com uma taxa de 20°C por minuto, ficando estável nessa temperatura por 6 minutos. O tempo total de análise é de 28 minutos, sendo a temperatura do injetor usada de 180°C e a temperatura do detector é de 220°C. O volume injetado de amostra: 0,5 µL com um divisor de amostra (*split*) de 1/40. A pressão da coluna é ajustada em 50,0 kPa. Como gás carregador utiliza-se hélio 99,99 % de pureza (3,0 mL/min)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos são referentes à avaliação da conversão e seletividade do processo de produção do TAEE utilizando um sistema de reação conforme descrito anteriormente na seção de materiais e métodos. É utilizada uma única velocidade espacial e diferentes relações molares de etanol/iso-amilenos em distintas temperaturas. Adicionalmente são determinados experimentalmente os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema etanol/TAEE/água e o diagrama líquido-vapor para o sistema etanol/TAEE. Também são avaliadas suas propriedades físico-químicas (densidade, volatilidade e octanagem) quando o éter é aditivado em diversas proporções em uma gasolina base.

4.1 SISTEMA DE REAÇÃO E PURIFICAÇÃO

A partir do sistema reacional desenvolvido para produzir TAEE, descrito no item 3.3.1 do capítulo de Métodos, ocorre a reação com controle estequiométrico, a temperatura e pressão constantes.

Estando as condições de fluxo e temperatura estáveis durante longo período (mais de doze horas) a saída do reator é amostrada. Como a reação é realizada de modo contínuo requer-se estabilidade das variáveis envolvidas para que se aproxime ao máximo possível do estado estacionário.

4.1.1 Avaliação da conversão

A conversão máxima alcançável em uma reação reversível está em função de algumas variáveis: pressão, temperatura e RM etanol/ iso-amilenos da carga para o reator. A pressão do sistema reacional não influencia no equilíbrio químico, pois a síntese do TAEE acontece na fase líquida.

A avaliação do sistema reacional é efetuada de acordo com a conversão dos iso-amilenos, calculada conforme descrito na seção de materiais e métodos. Os resultados experimentais apresentados a seguir são obtidos utilizando uma única velocidade espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$. O fluxo dos reagentes para o sistema reacional é ajustado através dos controladores de fluxo de líquido para obter a velocidade espacial desejada. Os reagentes e produtos na saída do reator são direcionados para o sistema de amostragem e analisados via

GC-FID, para o acompanhamento da conversão dos iso-amilenos. Na figura 10 estão apresentados os valores das frações de iso-amilenos convertidos em TAEE, para relações molares de alimentação etanol/iso-amilenos de 1,0 e 1,1 em função da temperatura na saída do reator.

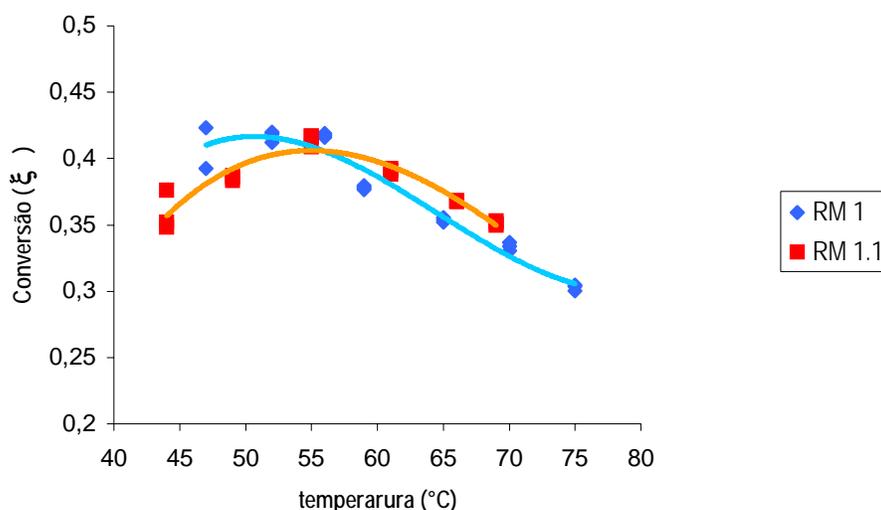


Figura 10. Gráfico da conversão de 2M1B e 2M2B em TAEE em função da temperatura no 1.º Passe pelo reator.

Os resultados da conversão dos iso-amilenos em TAEE em função da temperatura e relações molares etanol/ iso-amilenos de 1,0 e 1,1 utilizando como carga para o reator uma fração de hidrocarbonetos C_5 “fresca”, conforme descrito na secção de materiais e métodos, apresentam um máximo de conversão para temperatura entre 50 e 55 °C.

O sistema supostamente está na condição estacionária, e deve estar próximo da condição de equilíbrio. Observa-se uma elevação gradativa da conversão, desde a temperatura inicial em torno de 45°C, até o máximo em de 55°C. Para reações exotérmicas, a influência do aumento da temperatura desloca o equilíbrio reacional na direção dos reagentes. Quando utilizado um sistema reacional estático (bateladas) as concentrações dos reagentes e dos produtos variam com o tempo até que seja atingida uma condição de equilíbrio. Esse equilíbrio é representado pelo mínimo na energia livre de Gibbs G em

relação a conversão dos reagentes em produtos. No entanto o sistema de reação usado é de escoamento contínuo, sendo mantida a pressão constante e uma velocidade espacial fixa, variando-se apenas a temperatura a cada patamar desejado. A composição na saída do reator atinge um valor constante no estado estacionário. Esta conversão não estará no mínimo de G , mas em um outro valor determinado pelas velocidades de escoamento e pelas constantes de velocidade de reação. A conversão sofre um aumento, até atingir o máximo, durante a elevação da temperatura. Nota-se que a curva para RM igual à 1.0 chega ao máximo de ξ em torno de 50°C. Como se trata de uma reação exotérmica o aumento da temperatura na condição de equilíbrio diminui a conversão. Com o uso de velocidades espaciais inferiores, através de um reator de volume maior, proporcionando uma velocidade espacial menor, pode-se obter a condição de máxima conversão para temperaturas inferiores à 55°C.

Na seqüência do aumento da temperatura de reação a partir de 55°C até 75°C, ocorre uma diminuição na conversão de iso-amilenos em TAEE. Isso é relacionado a exotermicidade da reação, na qual o equilíbrio reacional é deslocado dos produtos para os reagentes. Logo, para obter-se a maior conversão dos iso-amilenos, é conveniente operar o sistema na menor temperatura possível para favorecer a produção de TAEE. Outro aspecto importante a ser considerado é que para baixas temperaturas a formação de produtos secundários é mínima. A temperatura da carga e o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico devem ser otimizados levando-se em conta a maximização da conversão de iso-amilenos a TAEE. Esta conversão é acompanhada pelo avanço da reação (ξ). Quando o leito catalítico for plenamente utilizado, diz-se que o perfil de temperatura é o ideal. Por isso é necessário que a temperatura na saída do reator atinja ao valor determinado, garantindo assim a máxima conversão possível.

Conforme os resultados apresentados na figura 10 observa-se que a conversão (ξ), para as duas relações molares, apresenta um máximo em torno de 40 % de conversão de iso-amilenos totais em temperatura entre 50 e 55°C. Após o máximo de conversão são obtidos maiores valores de conversão (ξ) sempre para a RM etanol/iso-amilenos de maior valor (RM igual à 1.1).

O efluente do reator é separado em uma coluna fracionadora, obtendo-se hidrocarbonetos C_5 mais etanol no topo e TAEE e etanol no fundo. O efluente do reator

recolhido no topo da coluna fracionadora é novamente conduzido para o segundo estágio de reação, utilizando relações molares entre 1,6 e 2,5. A composição média do destilado recolhido no topo da coluna fracionadora está apresentado na tabela VI.

TABELA VI – Composição média do destilado topo da coluna fracionadora

Componente	% mássica
TAAE	0,12
etanol	3,6
Isopentano	6,3
1-penteno	1,2
2-metil-1-buteno	1,3
n-pentano	24,0
Trans-2-penteno	12,4
Cis-2-penteno	4,0
2-metil-2-buteno	13,2
Ciclopenteno	16,7
Ciclopentano	10,2
neopentano	0,41
Outros (C ₄ , C ₅ , C ₆ e C ₇)	6,6

Os resultados de conversão em função da temperatura com as relações molares de 1,6 e 2,5 para o segundo estágio de reação estão apresentados na figura 11.

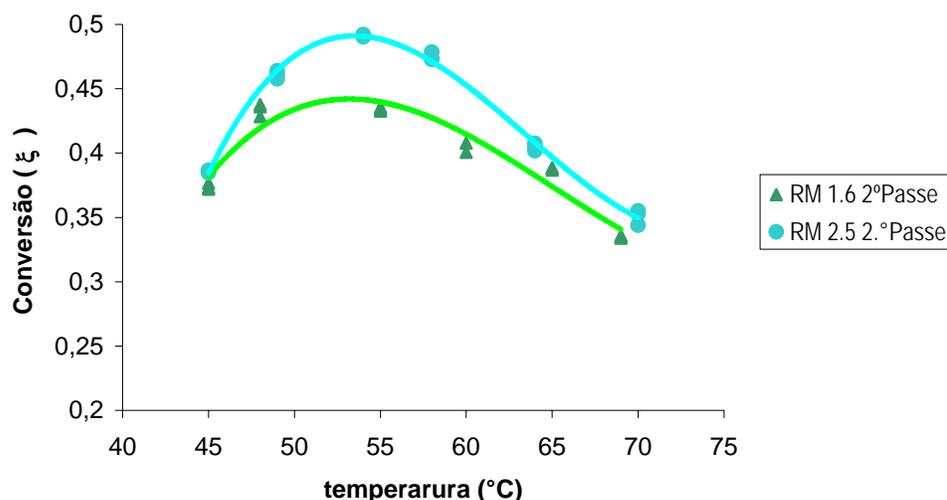


Figura 11. Gráfico da conversão de 2M1B e 2M2B em TAEE em função da temperatura no 2.º Passe pelo reator.

A partir destes resultados observa-se que a conversão, para as relações molares de 1.6 e 2.5, apresenta máximos de aproximadamente 45 e 50% de conversão dos iso-amilenos totais em temperaturas próximas de 55°C. Depois de atingido o máximo de conversão são obtidos maiores valores de conversão (ξ) para a RM etanol/iso-amileno de maior valor (RM igual à 2,5).

Tanto para os resultados do 1º passe, com relações molares Etanol/IA (RM) de 1,0 e 1,1, quanto para o 2º passe, com RM de 1,6 e 2,5 confirma-se uma tendência, quando do aumento da temperatura de reação. Quanto maior a temperatura, o resultado da conversão cresce e tem seu máximo em torno de 50 e 55°C. A temperatura mais adequada no segundo passe reacional para uma ótima conversão situa-se próximo à 55°C. Na seqüência de elevação da temperatura, novamente percebe-se uma diminuição no número de moles de TAEE produzidos devido tratar-se de uma reação exotérmica.

Como alternativa possível para integrar funcionalmente destilação e reação, em série, tem-se o processo de destilação reativa (PDR). Este processo proporciona uma

redução em investimentos de capital. Adicionalmente, reduz custos operacionais necessários para destilações azeotrópicas e minimiza limitações reacionais, como equilíbrio reacional deslocado no sentido dos reagentes para uma remoção contínua do produto^{76,77}. Também proporcionaria uma diminuição de problemas quanto a separação de compostos e ciclos do sistema²⁷. O processo de destilação reativa consiste basicamente em um sistema no qual o etanol entra pela parte superior da coluna, a qual é recheada com o próprio catalisador (resina de intercâmbio iônico) e a corrente de C₅ é alimentada a partir do fundo da coluna, em contra-corrente com o etanol. O álcool, além de reagente, atua como o refluxo interno da coluna. Ao fundo sairá TAEE com alto teor de pureza.

A atividade da resina de intercambio iônica Amberlyst A35, usada como catalisador, neste trabalho não apresentou variações em função do tempo. Resultados operacionais da indústria petroquímica com plantas produtoras de éteres como MTBE e ETBE, apresentam relatos nos quais a campanha média é de 26.000 horas, dependendo das condições operacionais.

4.1.2 Avaliação da seletividade

Os principais produtos secundários de reação são os dímeros, o dietiléter (DEE) e o *terc*-amil álcool (TAA) ou 2-metil-2-butanol. De acordo com a análise cromatográfica dos produtos da reação, observa-se que a medida que a temperatura é elevada e a razão molar etanol/iso-amileno situa-se próximo da relação estequiométrica a concentração dos dímeros e dietiléter aumenta. Logo, o aumento da temperatura reacional proporciona uma redução na seletividade. O produto secundário observado *terc*-amil álcool (TAA) é decorrente da presença de água, a qual aparece como contaminante do etanol, também podendo estar presente na corrente de hidrocarbonetos do corte C₅.

A identificação dos compostos via GC-FID através da ordem de saída com um tempo de retenção característico dos componentes, obtido com auxílio de um banco de dados obtidos a partir de padrões. Indica a maior formação de produtos secundários quando da utilização da relação molar estequiométrica e temperatura superior à 70°C. O cromatograma do produto de reação a 75°C e RM igual à 1,0 está apresentado no Anexo 2.

4.1.3 Identificação de subprodutos

Além dos produtos mencionados na seção 4.1.2, é observada a presença de outros oxigenados. Somente suas fórmulas mínimas são estimadas e estão entre elas: $C_6H_{12}O$, $C_6H_{14}O$, $C_7H_{16}O$ e $C_7H_{14}O$. Para demais compostos apresentados nos cromatogramas, dentre eles os dímeros C_{10} e trímeros C_{15} que se formam principalmente na reação para temperatura superior a $65^\circ C$.

4.2 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO TAEE/ETANOL/ÁGUA

4.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido TAEE/etanol/água

O diagrama de equilíbrio líquido-líquido da mistura TAEE/etanol/água é determinado experimentalmente, a pressão e temperatura constante, a partir de frações molares conhecidas dos três componentes. Na determinação da concentração das fases em equilíbrio utilizou-se um cromatógrafo com detector de condutividade térmica para analisar as misturas de TAEE, etanol e água e avaliar a solubilidade da mistura ternária TAEE/água/etanol⁷⁸. A partir do diagrama ternário para o equilíbrio líquido/líquido é possível determinar a composição das fases conjugadas durante o processo de purificação para quebra da mistura azeotrópica.

O diagrama ternário líquido/líquido TAEE/etanol/água está representado na figura 12, obtido conforme descrito no capítulo 3, seção 3.3.2.1:

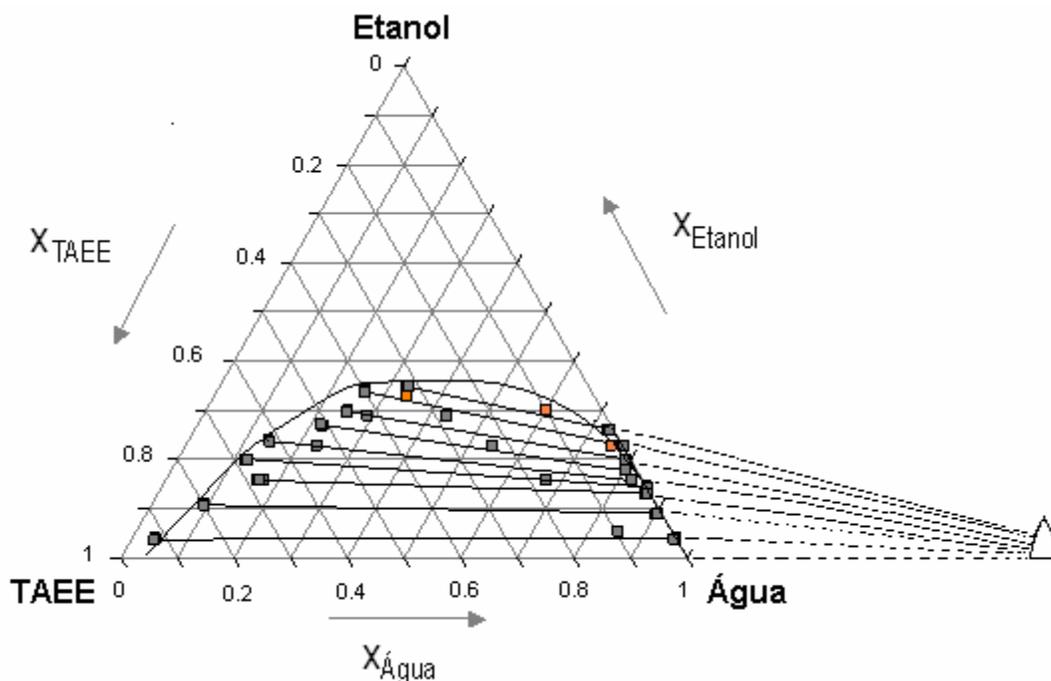


Figura 12. Diagrama ternário da mistura TAAE/etanol/água. Vértices do triângulo representam 100% dos compostos TAAE, etanol e água.

O diagrama é representado por um triângulo equilátero onde os vértices representam cada componente puro. Os lados do triângulo representam sistemas binários constituídos de TAAE/etanol, TAAE/água, e etanol/água e no interior do triângulo tem-se sistemas ternários TAAE, etanol e água com diferentes composições. A miscibilidade recíproca do sistema constituído pelos três líquidos depende da sua natureza e da temperatura. No caso existem dois pares, água/etanol e TAAE/etanol, totalmente miscíveis formando uma única fase. Porém, a solubilidade TAAE/água é parcial. Pontos existentes no exterior da curva de equilíbrio representam uma única fase. Entretanto os pontos situados na região interna a curva mostram misturas bifásicas. Cada linha de amarração atravessa o interior da região da curva de equilíbrio passando por um ponto intermediário que representa a composição da sua respectiva mistura original, de composição global conhecida, como por exemplo o ponto ($x_{TAAE} = 0,23$; $x_{etanol} = 0,23$; $x_{água} = 0,54$). Passa também por outros dois pontos que são os extremos da reta e descrevem cada um as fases orgânica e aquosa em equilíbrio. Essa mistura bifásica de composição conhecida apresenta uma fase rica em TAAE (fase orgânica) e a outra fase rica em água, denominada fase aquosa. Através da adição de etanol

ao sistema bifásico água/TAEÉ ocorre o aumento da miscibilidade recíproca dos dois componentes, uma vez que o etanol é 100 % solúvel em ambos compostos.

O ponto comum resultante da interseção de todas as linhas de junção (não paralelas), está fora do diagrama ternário, sendo chamado ponto de convergência.

De acordo com o limite de detecção empregado o TAEÉ é considerado insolúvel na água. A solubilidade da água no TAEÉ é 4,2 % molar.

Para validação dos dados obtidos de modo experimental, é usado o programa simulador Aspen Plus[®] 11.1⁷⁹ com base nas propriedades existentes num banco de dados gerado por equações UNIFAC, sendo o resultado apresentado na figura 13:

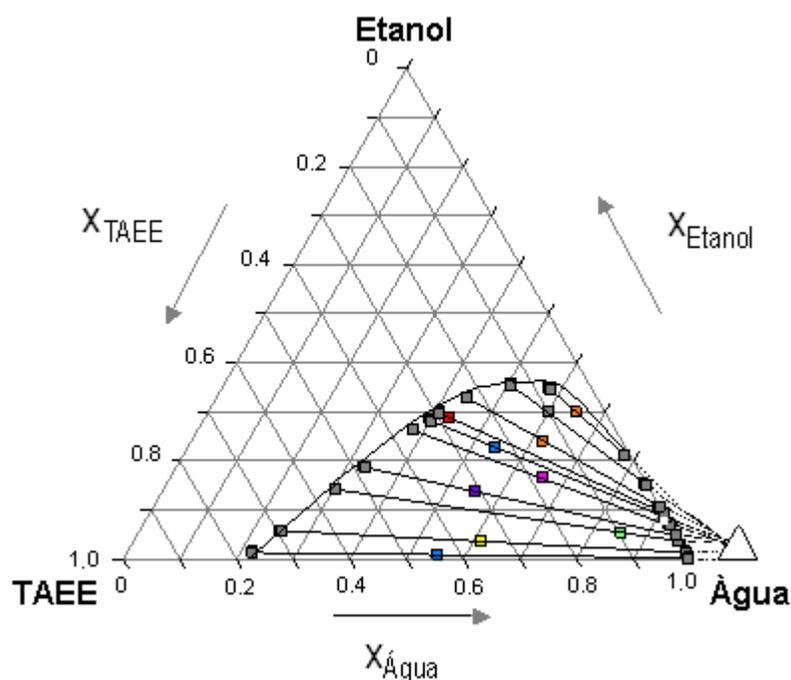


Figura 13: Diagrama ternário da mistura TAEÉ/etanol/água obtido a partir do simulador Aspen Plus[®], utilizando modelo UNIFAC para predição. Vértices do triângulo representam 100% dos compostos TAEÉ, etanol e água.

Nos resultados obtidos a partir desta simulação o valor para solubilidade do TAEÉ na água foi de 0,032% molar, que fica próximo do resultado experimental deste trabalho. Dados pesquisados por Evans e Edlund⁸⁰ relatam a solubilidade do TAEÉ na água de 0,062 % molar. Dados do equilíbrio líquido-líquido, determinados experimentalmente por Arce e colaboradores⁷⁸, indicam insolubilidade do TAEÉ na água. Esses últimos resultados

experimentais foram correlacionados com as equações NRTL e UNIQUAC, obtendo-se melhores resultados com a primeira equação. Os dados experimentais também foram comparados com valores preditos pelo método UNIFAC. Uma comparação entre linhas de amarração experimentais e calculadas usando o método UNIFAQ é também apresentada. Entretanto, todos os valores de solubilidade apresentados pelo TAEE em água são inferiores ao do etanol (totalmente solúvel). Também são menores do que outros éteres de alto peso molecular como por exemplo ETBE(0,21% molar), TAME(0,202% molar) e principalmente MTBE⁸¹(0,97% molar). A formação do TAEE trás consigo a vantagem em relação ao TAME, que também parte dos iso-amilenos reagentes, por utilizar o etanol, o qual provem da biomassa.

Verifica-se divergência quanto à solubilidade da água no éter comparando os resultados experimentais deste trabalho com aqueles obtidos a partir de simulação. A solubilidade da água no TAEE obtida experimentalmente nesse trabalho foi de 4,2% molar. Para Evans e Edlund⁸⁰ o resultado obtido foi de 1,3 % molar. Arce e colaboradores⁷⁸ determinaram 4,24 % molar. Porém os valores obtidos com o programa simulador Aspen Plus[®] 11.1 ficaram bem distantes (22% molar) para as mesmas condições de temperatura e pressão. Como os resultados obtidos de métodos simuladores para serem aprimorados precisam de correções e ajustes aos dados teóricos, é aceitável que apresentem desvios. Aproximações entre idealidade e valores reais tornam os dados mais verídicos, sendo que as correções são recorrentes de valores obtidos experimentalmente. Dá-se aí o grande valor do levantamento experimental, pois direciona o planejamento que ficaria a desejar caso fosse realizado apenas no modo teórico.

Quanto a importância de avaliar o equilíbrio do sistema TAEE/etanol/água apresentada, destaca-se seu uso como ferramenta para os cálculos de purificação do éter e no dimensionamento da unidade de purificação. A obtenção de TAEE a partir da mistura azeotrópica é feita adicionando-se água ao sistema para extração do álcool. Com essa adição ao azeótropo formado por TAEE/ etanol ocorre a separação de uma fase orgânica rica em TAEE e de uma fase aquosa, ficando nesta o etanol agregado, completando assim a quebra do azeótropo. É utilizada a extração líquido-líquido, pois se trata de um processo físico baseado na miscibilidade parcial de três componentes.

4.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido/vapor TAE/etanol

A obtenção da composição das fases líquida e vapor em equilíbrio para uma determinada temperatura foi feita de acordo com procedimento descrito no capítulo de materiais e métodos. O diagrama de equilíbrio para o sistema binário TAE/etanol para a pressão ambiente está apresentado na figura 14.

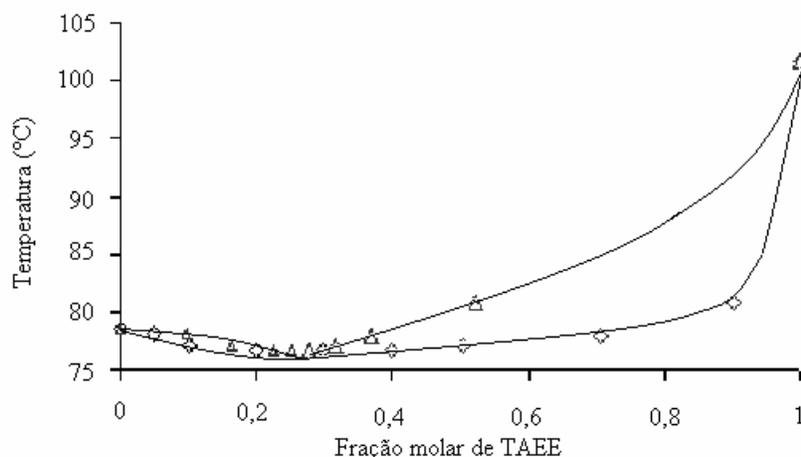


Figura 14. Diagrama isobárico do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária TAE/etanol obtido experimentalmente. (Δ fase vapor, \diamond fase líquida)

Como podemos observar, a mistura TAE/etanol apresenta azeótropo de mínima com composição molar $x_{TAE} = 0,25$; $x_{etanol} = 0,75$ à 77 °C para uma pressão de $762,5$ mm Hg. Um aspecto importante a salientar é que no intervalo de composição entre 10 e 80 % molar de TAE a temperatura de ebulição é praticamente constante e igual a temperatura do azeótropo, indicando que durante o processo de purificação a obtenção do TAE com alto grau de pureza o esgotamento do etanol do TAE é um processo complexo.

Comparando os dados obtidos com existente na literatura⁸², o qual avaliou diversos resultados experimentais, mostraram grande proximidade. É descrita a formação do azeótropo com composição molar $x_{TAE} = 0,2356$ à $76,2$ °C para uma pressão de $761,7$ mm Hg. Em outra referência é relatada a formação de azeótropo com composição molar $x_{TAE} =$

16). A proporção volumétrica é mantida porém em relação a quantidade molar tem-se 55,5 moles de água para 12,4 moles de azeótropo TAEE/etanol, considerando-se $\rho_{\text{azeótropo}} \approx 0,79 \text{ g/cm}^3$.

Usando a regra da alavanca temos a distância entre os pontos A e B (a+b) igual a 7 cm. Resolvendo o sistema a seguir temos:

$$a + b = 7$$

$$55,5 \times b = 12,4 \times a$$

Resolvendo este sistema chega-se a medida de $b = 1,3 \text{ cm}$. Uma linha de amarração passa transversalmente pelo ponto M (identificado na figura 16) até o ponto de convergência. A partir daí é conhecido o ponto C (fase orgânica) e o ponto D (fase aquosa). A corrente de topo do separador (ponto C) é encaminhada para uma coluna fracionadora de onde se obtém no fundo TAEE com alto grau de pureza e no topo uma mistura etanol/TAEE/água indicado no diagrama pelo ponto A'. Esta corrente do topo da coluna fracionadora pode ser direcionada para o sistema de extração de etanol.

A Figura 17 representa o fluxograma simplificado do processo de purificação, com TAEE com 98,5 % mássico de pureza (GC-FID).

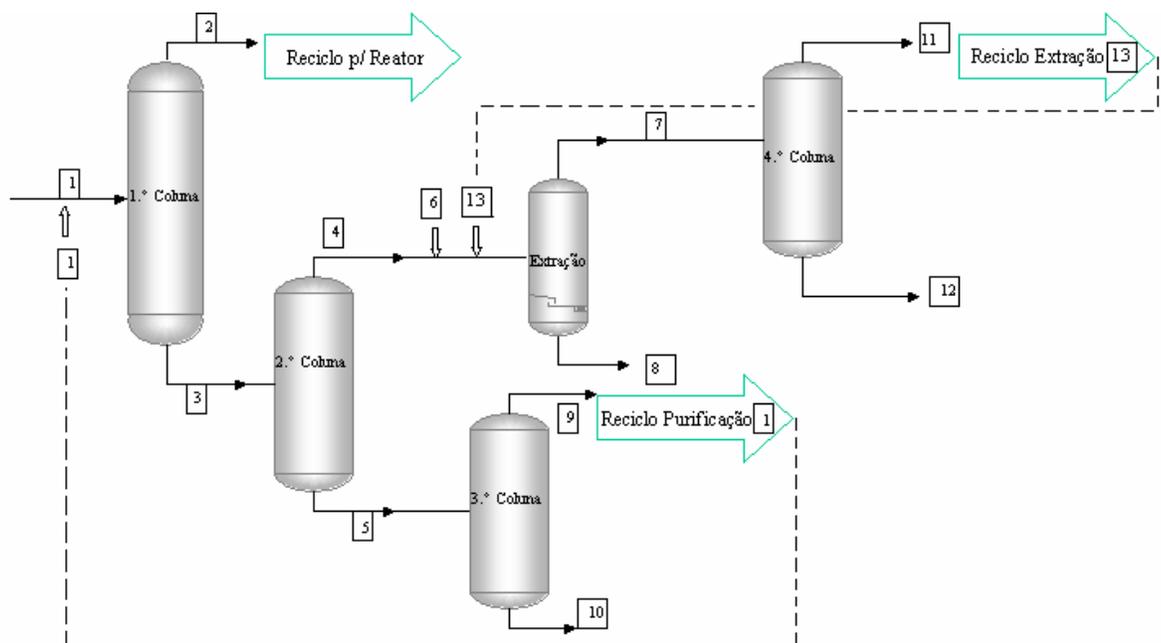


Figura 17. Diagrama de fluxo da unidade de purificação do TAEE.

Na tabela VII estão indicadas as quantidades em percentual mássico e o fluxo de cada corrente representadas em cada seção durante a destilação e extração, tomando como base 100 kg h⁻¹ da corrente 1:

TABELA VII - Composição média e vazão das correntes da seção de purificação

Corrente	Composição	Vazão	TAE		Etanol		TAOH		Σ C5's		Outros		Água		Total(kg/h)
1	(% massa)	(kg/h)	55,0	55,0	10,0	10,0	1,0	1,0	18,0	18,0	16,0	16,0	-	-	100
2	(% massa)	(kg/h)	0,8	0,08	5,7	0,6	7,5	0,8	45,0	4,5	41,0	4,1	-	-	10,08
3	(% massa)	(kg/h)	73,0	54,9	12,0	9,4	2,0	0,25	1,0	13,5	12,0	11,9	-	-	89,95
4	(% massa)	(kg/h)	68,0	28,0	25,0	9,0	1,7	0,15	0,8	7,5	4,5	5,9	-	-	50,55
5	(% massa)	(kg/h)	90,0	26,9	0,6	0,4	1,9	0,1	0,6	6,0	6,5	6,0	-	-	39,4
6	(% massa)	(kg/h)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0	11,5	11,5
7	(% massa)	(kg/h)	94,0	28,0	0,0	1,0	2,5	0,10	0,0	7,0	3,0	3,0	0,5	0,5	39,6
8	(% massa)	(kg/h)	0,0	0,0	36,0	8,0	0,0	0,05	2,0	0,5	13,0	2,9	49,0	11,0	22,45
9	(% massa)	(kg/h)	84,5	2,7	0,0	0,4	1,5	0,1	0,5	6,0	14,0	0,45	-	-	9,65
10	(% massa)	(kg/h)	98,5	24,2	0	0	0	0	0	0	1,5	0,4	-	-	24,6
11	(% massa)	(kg/h)	46,0	0,0	5,0	1,0	13,0	0,1	17,0	7,0	19,0	2,6	0,1	0,45	11,15
12	(% massa)	(kg/h)	98,5	28,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,4	-	-	28,4

Foi realizada uma separação do efluente de fundo da coluna após a unidade reacional. O processo utilizado foi via destilação diferencial. A faixa de temperatura entre 110 e 145°C apresentou na sua composição 83% de TAE e 16% de outros componentes, dentre os quais, hidrocarbonetos de elevada massa molecular. A principal característica destes compostos é sua coloração amarelo-escuro, indicativo típico da presença das ligações insaturadas devido a formação de polímeros.

O cromatograma em detalhe do TAE obtido com alto grau de pureza está representado na figura 18, onde estão identificados alguns contaminantes.

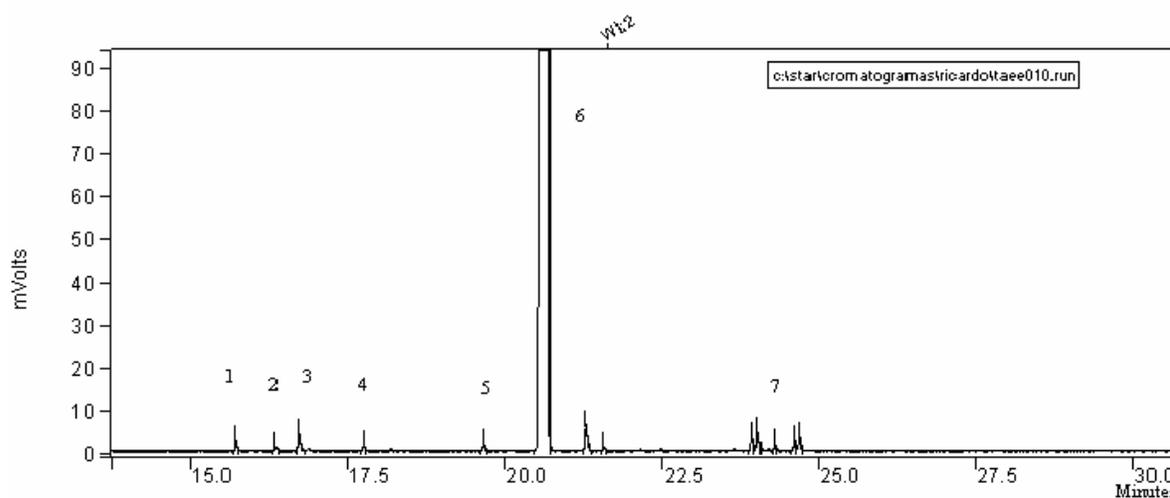


Figura 18: Cromatograma em detalhe do TAE com 99,5% molar (GC-FID).

(1) n-C₆; (2) ETBE; (3) 2-metil-2-butanol; (4) benzeno; (5) n-C₇; (6) TAE; (7) n-C₈

Pode-se observar pelo cromatograma anterior alguns componentes não reativos que ainda restaram do fracionamento, como por exemplo n-C₆, benzeno, n-C₇ e n-C₈, e subprodutos gerados a partir de outros componentes reativos, como ETBE e 2-metil-2-butanol (ou *terc*-amil álcool). O percentual de *terc*-amil álcool formado durante o processo fica em 0,5%, que é próximo da quantidade existente de água no álcool reagente.

Alternativas como a adição de produto químico anti-polimerizante na corrente dos hidrocarbonetos C₅, ou então uma prévia hidrogenação seletiva das diolefinas existentes nessa corrente, preservando aos isômeros iso-amilenos, pode minimizar a formação de polímeros oriundos da seção reacional.

A etapa de purificação é definitiva para o impacto nos custos do processo. Uma forma de minimizar a formação de produtos secundários indesejáveis, tornando mais efetiva a purificação, é utilizar a destilação reativa^{84,85}.

4.4 FORMULAÇÃO DA GASOLINA BASE COM OXIGENADO TAEE

Os resultados apresentados a seguir são quanto a avaliação das propriedades físico-químicas das formulações da gasolina base com o oxigenado TAEE, em várias proporções volumétricas.

4.4.1 Avaliação da composição da gasolina base

Conforme descrito anteriormente a composição da gasolina base é analisada por cromatografia (GC-FID) sendo seus principais constituintes identificados por seus índices de retenção de Kovats (relativos a *n*-parafinas). Os resultados da análise cromatográfica, apresentados na Tabela III, são organizados por número de átomos de carbono e por tipo de famílias. A partir dos resultados, observa-se que se trata de uma gasolina mais rica em hidrocarbonetos aromáticos (24,76% v). Porém é considerável a proporção de *iso*-parafinas (24,16% v) presente na composição da gasolina base.

4.4.2 Propriedades físico-químicas das gasolinas formuladas com TAEE

4.4.2.1 Densidade Relativa a 20/4°C

Em geral, a densidade aumenta com o aumento do conteúdo dos aromáticos assim como o índice de octano é maior para gasolinas que possuem mais alta densidade, devido ao maior teor de aromáticos⁶⁵.

Na figura 19 é apresentada graficamente a densidade relativa a 20/4°C do TAEE, da gasolina base e após com a adição em volume de 5, 10, 15 e 20% de TAEE à formulação.

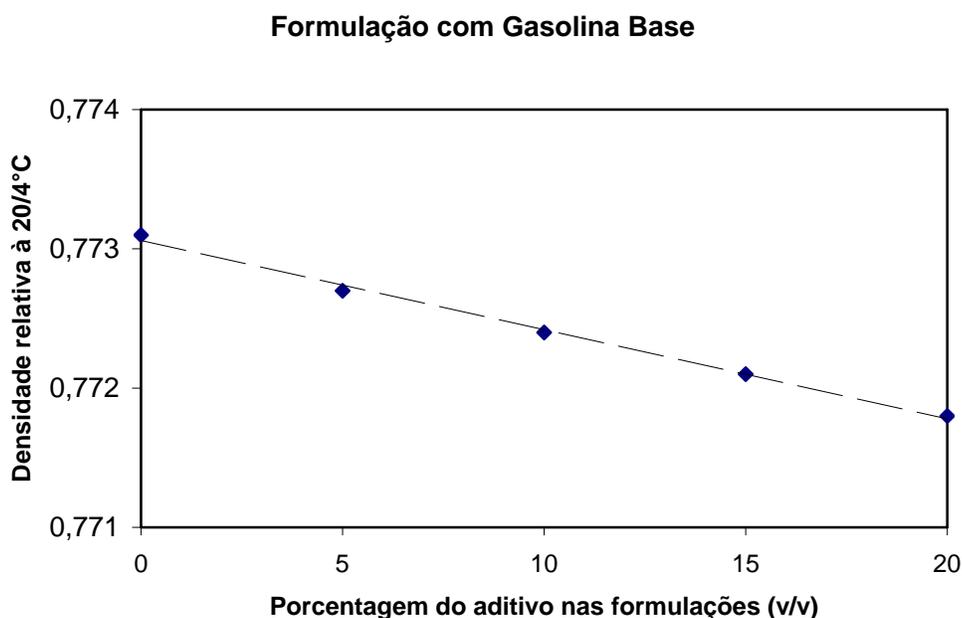


Figura 19: Densidade relativa à 20/4°C da formulação da gasolina base com TAEE nas proporções (v/v) de 5, 10, 15 e 20%.

É feita uma extrapolação considerando a densidade do oxigenado puro (100% da mistura), projetando uma tendência para o caso dessa mistura real que possui um comportamento muito próximo ao comportamento de uma mistura ideal.

Como a gasolina base usada tem um teor maior de hidrocarbonetos aromáticos, poderia haver uma maior interação entre o éter adicionado e a mistura do combustível, diminuindo o volume da amostra e aumentando a densidade. Mas isso não acontece, indicando então que na adição do TAEE à gasolina há pouco distúrbio e interação entre as

diferentes moléculas. É mantida uma neutralidade entre as misturas, que tendem aproximar-se da idealidade da Lei de Raoult.

4.4.2.2 Volatilidade

A volatilidade da gasolina base e suas formulações foram avaliadas de acordo com sua pressão de vapor Reid (PVR) e respectivas curvas de destilação.

4.4.2.2.1 Pressão de Vapor Reid

Com a análise da pressão de vapor Reid do combustível é indicada a tendência do bloqueio do fluxo, impedindo a condução da gasolina até o sistema de válvulas injetoras do motor. A probabilidade disto ocorrer aumentará quanto maior for o valor do PVR. Quanto maior for a pressão de vapor, mais fácil será a formação de vapor da gasolina, provocando bolsões decorrentes da vaporização dos componentes mais leves.

Os valores obtidos experimentalmente foram obtidos conforme as recomendações da norma ASTM D5191⁷². A representação gráfica da variação das pressões de vapor medidas em função dos percentuais do éter adicionado às formulações, está apresentada na figura 20:

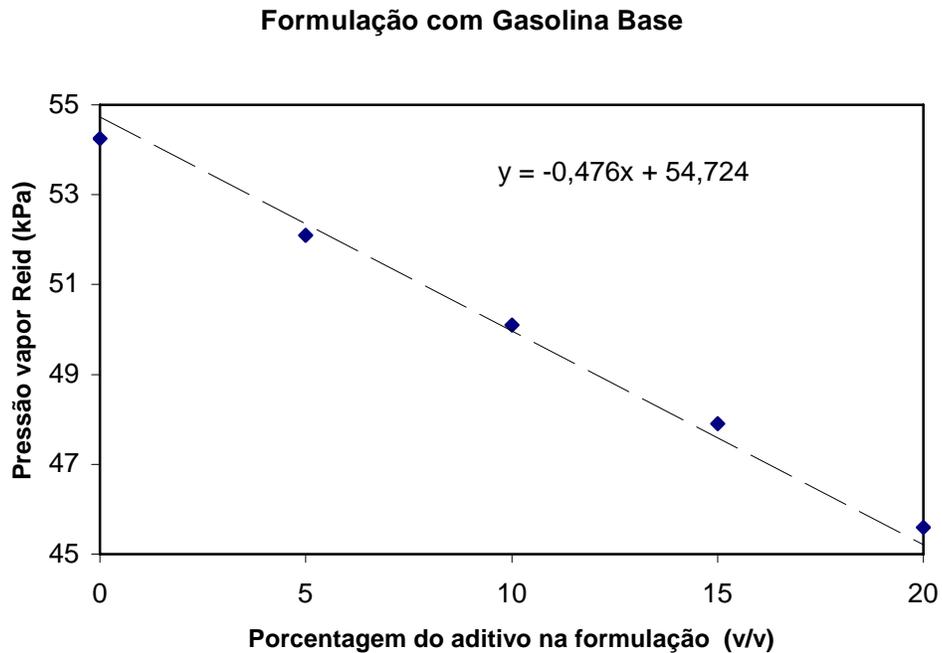


Figura 20: Pressão de vapor Reid à 20/4°C da formulação da gasolina base com TAEÉ nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v).

A gasolina base apresenta um valor relativamente baixo de PVR (54,25 k Pa). A adição de TAEÉ à mistura faz diminuir ainda mais o resultado de PVR na gasolina. Tais valores atendem as especificações aplicáveis às gasolinas automotivas comercializadas no Brasil (Anexo 3). Essa redução de PVR melhora a qualidade da gasolina no aspecto das emissões de vapor para o ambiente, evitando perdas evaporativas e minimiza a emissão dos compostos orgânicos⁶⁵.

4.4.2.2.2 Destilação

Na figura 21 são apresentadas as curvas de destilação da gasolina base e suas formulações seguindo a norma ASTM D 86⁷³.

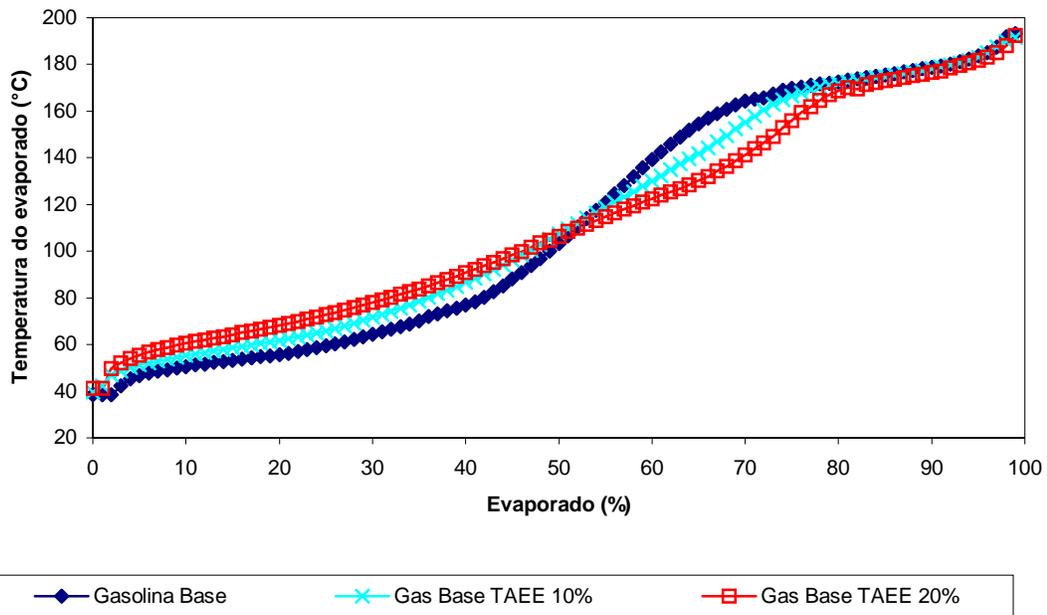


Figura 21: Curva de destilação da gasolina base e formulações com TAE nas proporções de 10 e 20% (v/v).

De acordo com os resultados de destilação das formulações da gasolina base com éter, mostram que em todas as proporções volumétricas até a faixa de 50% de evaporado observa-se que a adição do éter aumenta a temperatura do destilado. A partir dos 50% evaporados, quanto maior o percentual adicionado de TAE, menor é a temperatura do evaporado até uma faixa de 80% de evaporado. Isso indica um aumento da volatilidade das frações mais pesadas. Estes resultados estão de acordo com aqueles resultados obtidos nos ensaios de pressão de vapor.

4.4.2.3 Octanagem (RON e MON)

A indústria automotiva cada vez mais está a busca de combustíveis que atendam as exigências de taxa de compressão utilizada nos motores sem que ocorra auto-ignição. A análise de octanagem das amostras de gasolina e TAE foi realizada num motor CFR, conforme descrito no item 3.3.6.3 do capítulo de matérias e métodos. São verificadas as condições de teste para RON (*Research Octane Number*) e MON (*Motor Octane Number*).

4.4.2.3.1 Método RON (*Research Octane Number*) ou Método Pesquisa -ASTM D 2699

A metodologia aqui empregada consiste em avaliar a baixas velocidades do motor CFR (600 RPM) a tendência de auto-ignição da gasolina. A figura 22 apresenta a evolução da octanagem RON para gasolina base e suas formulações com TAEE nas proporções de 5, 10, 15 e 20%(v/v).

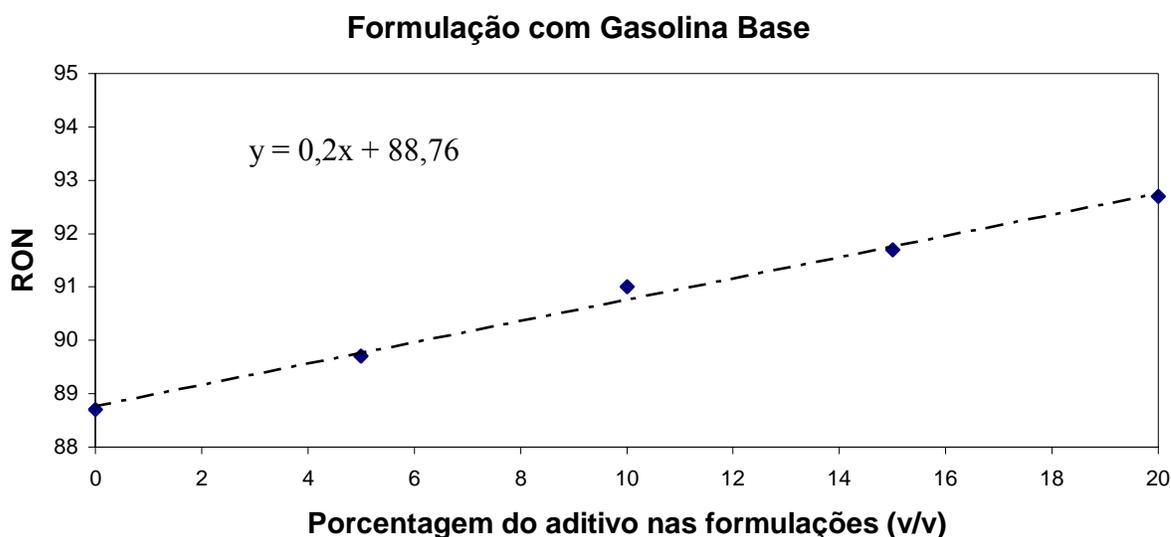


Figura 22: RON (*Research Octane Number*) da gasolina base e das formulações com TAEE nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v).

A tendência crescente da reta partindo desde a mistura de gasolina sem aditivo até 20 % (v/v) finais indica o bom incremento de octanagem quanto maior a proporção de TAEE adicionada. O TAEE aumenta o poder antidetonante da mistura da gasolina, que acaba incorporando o átomo de oxigênio na sua estrutura molecular, otimizando o processo de combustão no motor⁶⁴. Usando a equação da reta obtida através do gráfico chega-se ao valor de RON para o componente TAEE puro de 109. Valor de RON obtido foi de 105 por Kivi e colaboradores³⁹ e por Milne e colaboradores⁸⁶.

4.4.2.3.2 Método MON (*Motor Octane Number*) ou Método Motor – ASTM D 2700

A metodologia aqui empregada consiste em avaliar a altas velocidades do motor CFR (900 RPM) a tendência de auto-ignição da gasolina. Nesse método é simulado um maior esforço exigido do motor, tal qual nos grandes centros urbanos. A figura 23 mostra a evolução da octanagem MON para gasolina base e formulações com TAEE nas proporções de 5, 10, 15 e 20%(v/v).

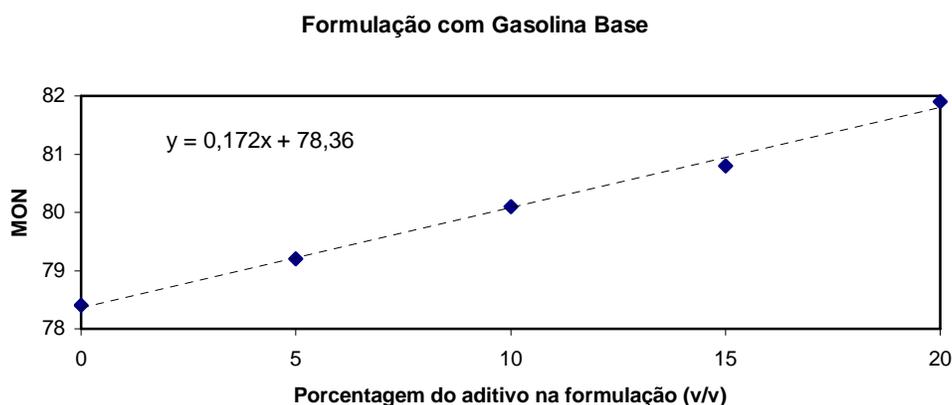


Figura 23: MON (*Motor Octane Number*) da gasolina base e das formulações com TAEE nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v).

É percebido um aumento de octanagem quanto maior a proporção de TAEE adicionada. Isso devido ao poder antidetonante acrescido a gasolina base pelo átomo de oxigênio do éter. A partir da equação da reta obtida com o gráfico anterior, se obtém o valor por extrapolação de MON para o componente TAEE puro igual à 96. Para Linnekoski e associados⁸⁷ o valor para MON do TAEE em misturas é de 94, que está muito próximo do resultado deste trabalho. Porém, o resultado de MON obtido por Milne e colaboradores⁸⁶ e por Hirao e Pefley⁸⁸ é de 112. Para uma melhor comparação entre os resultados é importante saber a metodologia usada conforme a situação. As medições deste trabalho são feitas a partir de misturas de gasolinas e adição de oxigenados para então se chegar a valores extrapolados. Quando os estudos são realizados utilizando misturas de gasolinas, vários componentes podem ser determinantes para variações no desempenho do motor em teste. No caso de medições feitas por extrapolação a partir de componentes puros,

como por exemplo heptano e octano, pode-se chegar a outros resultados, sendo essa uma justificativa para tais valores discrepantes. Através da média aritmética entre RON e MON obtêm-se o índice antidetonante (IAD)⁶⁵. Esse valor é usado como indicativo da resistência a detonação. Essa propriedade do éter aparece na publicação de Piel⁸¹ com o valor de 100. Esse resultado está de acordo com o IAD encontrado usando RON e MON deste trabalho (102), indicando que o valor de MON de 96 é razoável.

5. CONCLUSÃO

- A reação dos isômeros iso-amilenos com etanol, usando uma resina de intercâmbio de íons como catalisador é efetiva na produção do TAEE.
- O máximo de conversão dos iso-amilenos para produção do *terc*-amil etil éter com uma velocidade espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$ e reator adiabático se dá para temperaturas próximas a 55°C .
- A conversão máxima para reatores em fluxo está limitada pelo equilíbrio. Para relações molares próximas a estequiométrica, velocidade espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$, a conversão máxima dos iso-amilenos situa-se em torno de 40%.
- O isômero que apresenta maior reatividade é o 2-metil-1-buteno.
- A mistura TAEE/Etanol forma azeótropo com composição molar de $x_{TAEE} = 0,25$; $x_{etanol} = 0,75$ à 77°C .
- A solubilidade do TAEE em água é inferior ao MTBE. Portanto, é uma vantagem que qualifica o TAEE como um dos prováveis substitutos do oxigenado banido recentemente na Califórnia.
- Através dos resultados obtidos em ensaios de testes com o aditivo produzido (TAEE de alto teor de pureza) em proporções do oxigenado entre 5% à 20% em volume em gasolina produzida, com característica tipicamente para o mercado brasileiro foram atendidos todos os testes standardizados.

6. TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos, ficam algumas sugestões de melhorias para outros trabalhos com a modificação da planta planejada que consistirá em:

- 1) introdução de uma etapa de hidrogenação dos diolefinas presentes na corrente de C₅ as quais causam a formação de goma
- 2) alteração do sistema reator/ colunas destiladoras por uma seção de destilação reativa visando otimizar conversão e minimizar produção de produtos secundários
- 3) realizar testes toxicológicos com o TAEE, pois não foram encontrados resultados a respeito
- 4) avaliação da corrente azeotrópica TAEE/etanol como aditivo para gasolinas
- 5) redirecionar a corrente azeotrópica para eliminação da etapa de extração retornando-a para o sistema reacional.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, **2003**,46(3/4): 256-269, jul/dez.
2. Souza, A. M. de; *Dissertação de Mestrado; Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanque*; UFBA;**2004**.
3. Marcilly, C.; *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 47-62.
4. Singh, A; Forbes, J. F.; Vermeer, P. J.; Woo, S. S.; *J. of Proc. Control*, **2000**, 10, 43-58.
5. Guibet, J.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*. Editions Technip, Paris, **1999**.
6. <http://www.comciencia.br/reportagens/framereport.htm> ,**10/12/2002**,Luiz Pontes.
7. PETROBRÁS; *Gasolina Automotiva*; Betim: ASCOM, **1996**, 90p.
8. Owen, K.; Coley, T.; *Automotive Fuels Reference Book*; 2.º edição; SAE Published, EUA,**1995**, p 254.
9. Nadim, F.; Zack, P.; Hoag, G.E.; Liu, S.; United States experience with gasoline additives; *Energy Policy*, **2001**,29,1-5.
10. <http://www.newmotorage.com/materia.asp> (*Você conhece seu combustível?*) Kyr Ostergrenn, **21/11/2003**.
11. Luz, E. R. da; *Dissertação de Mestrado; Predição de propriedades de gasolinas usando Espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais*;PUC/RJ; **2003**.
12. Agência Nacional do Petróleo, Laboratório de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis do Estado do Rio Grande do Sul, **2004**.
13. Cataluña, R.; Silva, R.; *Química Nova*;**2006**; 29; 3; 580-585
14. Loureiro, L. N.; *Dissertação de Mestrado: Panorâmica sobre emissões atmosféricas. Estudo de caso: Avaliação do inventário de emissões atmosféricas da região metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis*; UFRJ; **2005**.
15. American Society for Testing and Materials. ASTM D **5191-96** *Standart Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)*. West Conshohocken, PA, USA. **1996**.
16. Programa: “*Capacitação e Assistência Técnica a Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para o Monitoramento da Qualidade de Combustíveis-(CAT-RN-LEC)*”. Evento II- Curso Básico da Atividade Laboratorial. **2002**.
17. Smith, M.J.; Kemeny, G.; Walder, F.; *A Study of Blended Gasolines Using FT-RAMAN and FT-IR Spectroscopy*; Spectroscopy Research Center- Nicolet Instrument Corporation AN-9142; Madison, **1991**.

18. http://en.wikipedia.org/wiki/Tetra-ethyl_lead, **10/01/2006**.
19. Leão, R.M.; *Álcool, energia verde*. Iqual Editora, São Paulo, **2002**.
20. Agência Nacional do Petróleo (ANP); *Portaria n°309*, **27/12/2001**. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.
21. Newman, M. C.; Lawrence, C. A.; Unger, M. A.; *Fundamentals of Ecotoxicology*; 2^a Edição, CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton, **2003**.
22. Unzelman, G. H.; Forster, E. J.; Burns, A. M.; “Are there substitutes for lead antiknocks?”, Midyear Meeting of American Petroleum Institute, San Francisco, **1972**.
23. Hartman, J.; *High-Performance Automotive Fuels and Fluids*, MBI Co., **1996**.
24. Heine, Fischer, Gmehling, *J. Chem. Eng. Data*, **1999**,44,373-378.
25. Ferreira, M. V. e Loureiro, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**,43,5156-5165.
26. Peaff, G.; *Chem. Eng. News* **1994**, Sept 26, 8-13.
27. Kitchayia P. e Datta R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**,34,1092-1101.
28. Ancilotti, F. e Fattore, V.; *Fuel Proc. Tech.*,**1998**,57,163-194.
29. Fadopé, C. M.; *Washington Meeting Examines the Safety of MTBE. Chem. Eng.* **1995**,4,40.
30. Hoffman,H.L.; *Hydroc. Proc.*, **1980**,59(2), 57.
31. Krause, A.O.I.; Hammarström,L.G.; *App. Catal.*, **1987**,30,313-324.
32. <http://www.agricultura.gov.br> (**10/01/2006**).
33. Zhang,T; Datta, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995a**, 34,2237-2246
34. MTBE ANNUAL **2004**, World Trade Balance in MTBE ;Low MTBE Case:Table IX-2. Dewitt & Company Incorporated,208.
35. Facts & figures for the chemical industry. *Chem. Eng. News*, **1995**, June 26, 36.
36. Rihko,L.K.; Krause,A.O.I.; *Appl. Catal. A: General*; **1993**,101,283-295.
37. Lynd, L.R.;Crushman,J.H.; Nicholas, R.J.; Wyman, C.E.; *Chem. Eng. Sci.*, **1991**,25,1318-1323.
38. Brockwell,H.L.; Sarathy,P.R.; and Trotta,R.; *Hydroc. Proc.* ,**1991**,70(9),133.
39. Kivi,J.; Krause,A.O.I.; Rihko, L.K; *Kem. Kemi*,**1991**,18, 4.
40. Haigwood, M.B. *Fuel Reformulation*, **1991**, 1, 52.
41. Herwig,J.;Schleppinghoff,B.;Schulwitz,S.; *Hydroc. Proc.*, **1984**,63, 86.
42. Piel,W.J.; Thomas,R.X.; *Hydroc. Proc.*, **1990**, 69, 68.

43. Kivi,J.; Krause,A.O.I.; Rihko, L.K.; *Kem. Kemi*, **1991**, 18, 356.
44. Rock,K.; *Hydroc. Proc.*; **1992**, 71, 86.
45. Jensen, K.L.; Datta, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 392-399.
46. Oost,C.; Hoffmann,U.; *Chem. Eng. Technol.* **1995**, 18, 203-209.
47. Zhang,T; Datta, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995b**, 34,2247-2257.
48. Rihko L.K.;Linnekoski,J.A.;Krause,A.O.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **1994**,39,700-704.
49. Erjavec, J.; *Automotive Technology: A Systems Approach*, 4^o edição, Thomson Delmar Learning, EUA, **2005**,p 676.
50. Kosaric, N.; Pieper, H. J.; Vardar-Sukan, F.;*The Biotechnology of Ethanol: Classical and Future Applications*. Wiley-VCH;Viena, **2001**.
51. Braids, O. C.; *Environ. Forensics*, **2001**, 2,189-196.
52. Kiviranta-Pääkkönen, P.K.; Rihko, L.K.S.; Linnekoski, J.A.;Krause, A.O.I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**,37(18-24).
53. Helfferich, F.;*Ion Exchange* ,McGraw-Hill: New York, **1962**.
54. Menezes, E. W de; da Silva, R.; Cataluña, R., Ortega, R. J. C.; *Fuel*, **2006**,85, 815-822.
55. Linnekoski,J.A.; Rihko L.K.;Krause,A.O.I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**,36,310-316.
56. Dekant, W.; Bernauer, U.; Rosner, E.; Amberg, A.; *Toxic. Letters*, **2001**,124, 37-45.
57. Constantini, M.G.; *Health effects of oxygenated fuels*. Environ. Health Perspec. **1993**, 101(6), 151-160.
58. Ahmed, F. E.; *Toxic. Letters*, **2001**, 123, 89-113.
59. Gal, L. A.; Dréano, Y.; Gervasi, P. G.; Berthou, F.; *Toxic. Letters*, **2001**,124, 47-58.
60. Moolenaar, R.; Hefflin, B.J.; Ashley, D.L.; Middaugh, J.P.;Etzal, R.A.; **1994**, *Arch. Environ. Health* 49, 402-409
61. Johanson, G, Löf, A; Nihlén, A; Pekari, K; Riihimki,V.In: Abstracts of 36th annual meeting of the Society of Toxicology; March; Cincinnati, OHIO ,**1997**. Toxicokinetics of ethers in humans-a comparison of MTBE, ETBE, and TAME
62. Balter, N.; *Risk Anal.*; **1997**, 17, 705-715.
63. Caprino, L.; Tonga, G.I.; *Environ. Health Perspec.*; **1998**, 106,115-124.
64. Menezes, E.W.; *Dissertação de Mestrado; Etil tert-butil éter (ETBE) como aditivo para gasolinas na forma azeotrópica ETBE/etanol*; UFRGS; **2005**.
65. da Silva, R.; *Dissertação de Mestrado; Metodologia analítica para avaliação das gasolinas automotivas*; UFRGS; **2004**.

66. Fredenslund, A. ; Jones, R. L.; Praunitz, J. M.; *AIChE J.*; **1975**, 21, 1086-1099.
67. Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P.; *Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, **1977**.
68. Hansen, H. K.; Rasmussen, P. Fredenslund, A., Schiller, M., Gmehling, J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2352-2355.
69. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, **1986**, 4th edition, McGraw-Hill, New York, p. 311-332.
70. Agência Nacional do Petróleo. Regulamento Técnico ANP n° 5/2001, aplicado às gasolinas automotivas comercializadas em todo território nacional. Portaria N° 309, de 27 de dezembro de **2001**.
71. American Society for Testing and Materials. ASTM D **4052-96**; *Standart Test Method for Density and Relative Density of liquids by Digital Density Meter*. West Conshohocken, PA, USA.**2002**.
72. American Society for Testing and Materials. ASTM D **5191-04a** , *Standart Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)*. West Conshohocken, PA, USA.**2004**.
73. American Society for Testing and Materials. ASTM D **86-05**, *Standart Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. West Conshohocken, PA, USA.**2005**.
74. American Society for Testing and Materials. ASTM D **2699-04**, *Standart Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. West Conshohocken, PA, USA. **2004**.
75. American Society for Testing and Materials. ASTM D **2700-04**, *Standart Test Method for Motor Octane Number of Spark- Ignition Engine Fuel* West Conshohocken, PA, USA.**2004**.
76. Bisowarno, B. H.; Tian, Y.C.; Tade, M.O.; *Chem. Eng. Journal*, **2004**, 99, 35-43.
77. Malone, M.F.; Doherty, M.F. ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39,3953-3957.
78. Arce, A.; Martinez- Ageitos, J. ; Rodriguez, O. ; Soto, A.; *J. Chem. Thermodynamics*, **2001**, 33,139-146.
79. Aspen Technology Inc. *Getting Started Aspen Custon ModelerTM, version 11.1 Custom Modeling System*; Aspen Technology Inc, Cambridge, MA, USA, **2000**.
80. Evans, T.W.;Edlund, K.R.; *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 28,10.

81. Piel, W.J. ; *Fuel Reformulation*; **1994**, 4, 28-33.
82. Gmehling, J.; Mencke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K.; *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, 103, 51-76.
83. Arce, A.; Arce Jr, A.; Rodil, E.; Soto, A.; *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 233, 9-18.
84. Charpentier, J.-C; *Chem. Eng. Journal*, **2005**, 107, 3-17.
85. Dudukovic, M.P.; *Catal. Today*; **1999**, 48, 5-15.
86. Milne ,T. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, personal communication, **1996**.
87. Linnekoski, J.A.; Krause, A.O.I.; Holmen, A.; Kjestra, M.; Moljord, K. *Appl. Catal. A: General* , **1998**, 174, 1-11.
88. Hirao, O.; Pefley, R.K.; *Present and Future Automotive Fuels, Performance and Exhaust clarification*; John Willey & Sons, New York, **1988**; p. 116.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

Neste período foi gerada a seguinte produção científica, correlacionada, direta ou indiretamente, a este trabalho:

8.1 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

8.1.1 **ORTEGA**, R. J. C. ; **MENEZES**, E. W. ; **CATALUNA**, R. ; **SILVA**, R. .
Propriedades físico-químicas das formulações de éter-diesel e éter-etanol-diesel. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, **2005**, Salvador, Bahia

8.2 ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS INDEXADAS

8.2.1 **ORTEGA**, R. J. C. ; **MENEZES**, E. W. ; **CATALUNA**, R. ; **SILVA**, R. . Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. Fuel, v. 85, p. 815-822, **2006**

9.ANEXOS

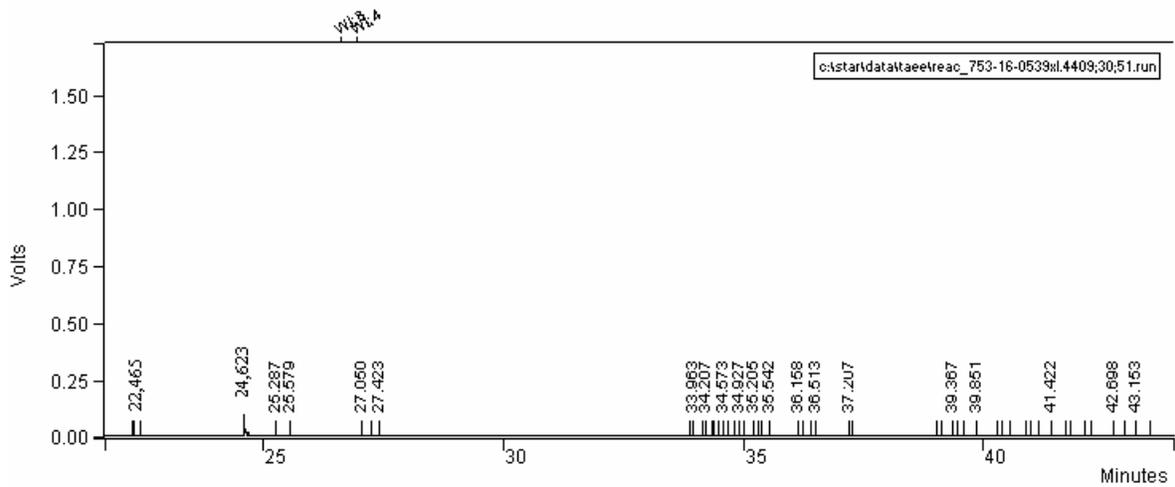
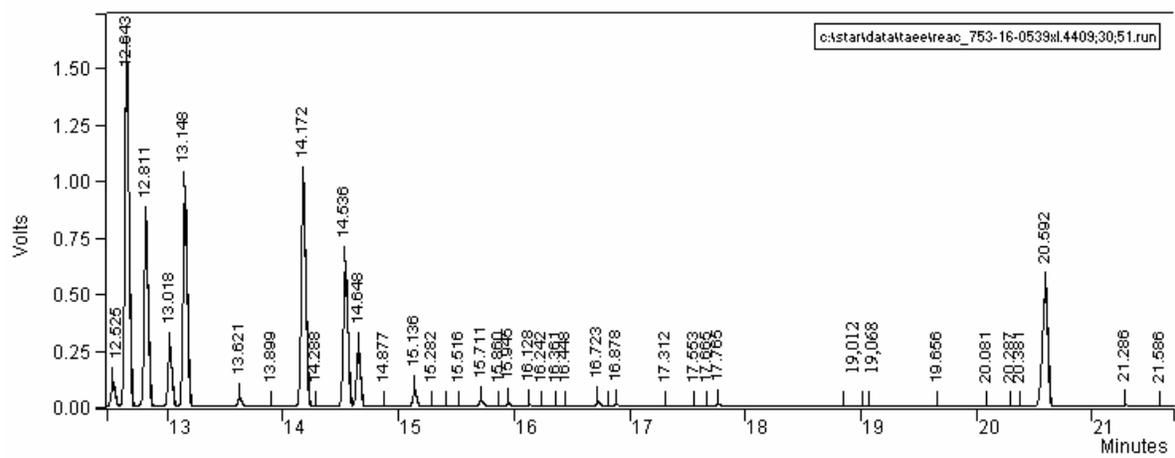
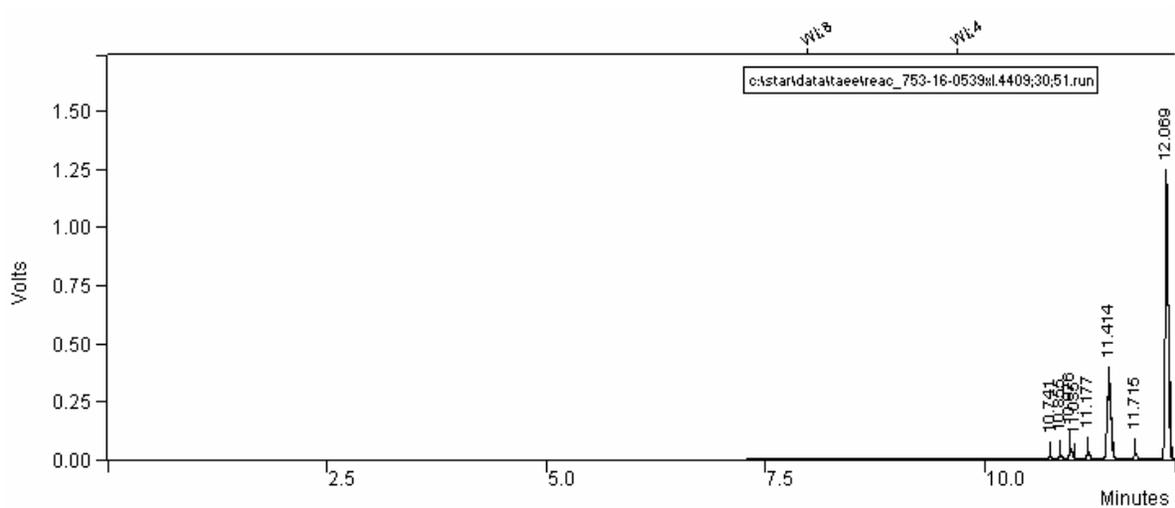
9.1 ANEXO 1: Tabela de Especificação da Gasolina Padrão para Ensaio de Consumo e Emissões conforme Regulamento Técnico da ANP N°2/2005

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM D
Aspecto		Aprovada (1)	14954 (2)	4176 (2)
Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível – AEAC (3)	% volume	22 ± 1	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m ³	735,0 a 765,0	7148 14065	1298 4052
Destilação	°C		9619	86
PIE (Ponto Inicial de Ebulição)		30,0 a 40,0		
10% vol., evaporados		45,0 a 60,0		
50% vol., evaporados		70,0 a 80,0		
90 % vol., evaporados		150,0 a 180,0		
PFE (Ponto Final de Ebulição)		190,0 a 215,0		
resíduo, máx	% volume	2,0		
Nº de Octano Motor - MON	-	82,0 a 84,0	MB 457	2700
Nº de Octano Pesquisa - RON	-	93,0 a 98,0		2699
Pressão de vapor a 37,8°C,	kPa	54,0 a 64,0	14149 - 14156 -	4953 5190 5191 5482
Goma atual lavada, máx.	mg/100 mL	5,0	14525	381
Período de indução a 100°C, mín.	min	1000	14478	525
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C,	-	1	14359	130
Enxofre, máx.	% massa	0,04	6563 - - 14533 -	1266 2622 3120 4294 5453
Chumbo, máx. (4)	g/L	0,005	-	3237
Hidrocarbonetos:				
Aromáticos, máx. (5)	% vol.	40,0	14932	1319
Olefinicos, máx. (5)	% vol.	20,0		

- (1) Límpida e isenta de água ou material em suspensão, conforme condições determinadas nos métodos especificados para avaliação do Aspecto.
- (2) Procedimento 1.
- (3) O AEAC deverá estar em conformidade a especificação estabelecida pela legislação em vigor.
- (4) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (5) Alternativamente é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios NBR 14932 e D 1319.

9.2 ANEXO 2: Cromatograma Expandido- Produtos secundários da reação RM etanol/IA 1,0 e temperatura de reação da ordem de 75°C

Tempo de retenção (min)	Identificação do composto
11,414	etanol
12,069	isopentano
12,373	1-penteno
12,525	2-metil-1-buteno
12,643	n-pentano
12,811	trans-2-penteno
13,018	cis-2-penteno
13,148	2-metil-2-buteno
13,323	isopentano
13,621	2,2 dimetil butano
14,172	ciclopenteno
14,536	ciclopentano
14,648	2,3 dimetilbutano
15,136	2 metil pentano
15,711	n-hexano
17,765	benzeno
20,592	TAAE



9.3 ANEXO 3: Tabela de especificações aplicáveis às gasolinas automotivas comercializadas no Brasil conforme Regulamento da Técnico da ANP N°5/2001

Tabela de especificação

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín.(10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de $22\% \pm 1\%$ de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
- (15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.
- (16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.
- (17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.