



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAROLINE MILANI BERTOSSE

**AVALIAÇÃO DE MISTURAS DA GASOLINA AUTOMOTIVA E
DE AVIAÇÃO COM ÓLEO FUSEL E DERIVADOS**

CAROLINE MILANI BERTOSSE

**AVALIAÇÃO DE MISTURAS DA GASOLINA AUTOMOTIVA E
DE AVIAÇÃO COM ÓLEO FUSEL E DERIVADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Mestrado Acadêmico, da Universidade Estadual de Londrina, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Itânia Pinheiro Soares.

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

B547a Bertosse, Caroline Milani.

AVALIAÇÃO DE MISTURAS DA GASOLINA AUTOMOTIVA E DE AVIAÇÃO COM ÓLEO FÚSEL E DERIVADOS / Caroline Milani Bertosse. - Londrina, 2021.
61 f.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Coorientador: Itânia Pinheiro Soares.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2021.
Inclui bibliografia.

1. Coprodutos - Tese. 2. Bioaditivos - Tese. 3. Indústria sucroalcooleira - Tese. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa. II. Soares, Itânia Pinheiro. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.

CDU 662

CAROLINE MILANI BERTOSSE

AVALIAÇÃO DE MISTURAS DA GASOLINA AUTOMOTIVA E DE AVIAÇÃO COM ÓLEO FUSEL E DERIVADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Mestrado Acadêmico, da Universidade Estadual de Londrina, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Carmen Luisa Barbosa
Guedes
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Carla Cristina Perez
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Márcio Turra de Ávila
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Londrina, 14 de maio de 2021

Dedico este trabalho à meus
amados pais, Eduardo e Ana Paula.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pela educação, amor, carinho e todo suporte que foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Sou grata por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado, por nunca me deixarem desistir e por terem me dado os melhores exemplos a seguir.

A minha querida orientadora Prof^ª Carmen Luisa Barbosa Guedes, pela oportunidade e por todo conhecimento compartilhado, por se fazer sempre disponível e presente me auxiliando em muitos aspectos e pelo carinho e confiança que sempre depositou em mim, assim como à minha coorientadora Dra. Itânia Pereira Soares por toda a ajuda e contribuição intelectual.

A todos os membros do LaQuiBio com quem compartilhei meu dia-a-dia durante os anos dessa pesquisa, principalmente ao Dr. Jonathan Baumli que me ensinou tanto e me auxiliou em muitos momentos na vida acadêmica e pessoal se tornando também um querido amigo.

Aos integrantes do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis pelas análises feitas, disponibilidade e simpatia, em especial ao Felipe.

A todos meus amados amigos e amigas por tantos bons e felizes momentos que tornaram minha vida mais leve e agradável.

Evolução constante.

BERTOSSE, Caroline Milani. **Avaliação de misturas da gasolina automotiva e de aviação com óleo fusel e derivados**. 2021. 61 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Diante do preocupante cenário ambiental atual, o desenvolvimento e aplicação de fontes de energia renováveis e sustentáveis torna-se cada vez mais urgente. Neste aspecto, utilização de energia limpa no setor de transportes fundamental para a redução de GEE's. Este trabalho teve como objetivo analisar a viabilidade da utilização do óleo fusel e do álcool isoamílico como aditivos para gasolinas automotivas e de aviação (GAV 100LL) seguindo as Resoluções estipuladas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Foram utilizadas amostras de óleo fusel bruto, óleo fusel seco com peneira molecular, álcool isoamílico destilado do óleo fusel e álcool isoamílico PA em misturas com as gasolinas nas proporções de 1, 5, 10, 15, e 20% (v/v), verificando-se aspecto e miscibilidade. O poder calorífico superior foi determinado por bomba calorimétrica, sendo observado que seu valor tem relação inversamente proporcional a quantidade de água presente em cada mistura. O perfil de volatilidade das misturas foi analisado através das curvas de destilação, mostrando que a adição de álcool isoamílico ou óleo fusel nas gasolinas ocasiona na formação de misturas azeotrópicas. Este comportamento pode ser comprovado pela variação das temperaturas de ebulição, que sofreram aumento nas frações leves e intermediárias para GAV, fazendo com que os valores referentes às frações leves apresentem-se fora do estipulado pela normativa. Para a gasolina automotiva, há diminuição das temperaturas a partir das frações leves da gasolina tipo C em relação à gasolina tipo A, devido ao percentual de 27% de etanol contido na gasolina tipo C. A adição de álcool isoamílico à gasolina C causou diferenças de temperatura muito pequenas devido à esta já se apresentar como mistura azeotrópica. Observou-se também que maiores adições de aditivo aumentam a eficiência de queima do combustível, fazendo com que haja mais reações completas de combustão e conseqüentemente menos formação de resíduos sólidos. Para misturas contendo gasolina tipo C e óleo fusel notou-se expressiva quantidade de formação de resíduos sólidos durante a destilação. As análises de corrosividade ao cobre demonstraram que todos os aditivos apresentam padrão de corrosão dentro dos parâmetros permitidos pela normativa, de acordo com o gabarito da ASTM D130. A partir das análises de massa específica, verificou-se que todos os aditivos exibem valores maiores em comparação às gasolinas, o que pode ser vantajoso devido à este parâmetro estar diretamente relacionado com a eficiência do motor. No ensaio de tolerância à água realizado para gasolina de aviação todas as misturas se mantiveram dentro dos valores pretendidos. Concluiu-se que aditivos com menores quantidades de água em sua composição podem ser promissores, e por isso etapas subseqüentes deste estudo devem considerar análises de teor de álcool, octanagem e ponto de congelamento (para gasolina de aviação).

Palavras-chave: coprodutos; bioaditivos; indústria sucroalcooleira; bioenergia.

BERTOSSE, Caroline Milani. **Evaluation of mixtures of vehicle and aviation gasoline with fusel oil and derivatives**. 2021. 61 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Given the current worrying environmental scenario, the development and application of renewable and sustainable energy sources becomes increasingly urgent. In this aspect, use of clean energy in the transport sector is fundamental for reducing GHG's. This work aimed to analyze the feasibility of using fusel oil and isoamyl alcohol as additives for vehicle and aviation automotive gasolines (GAV 100LL) following the resolutions stipulated by the national petroleum, natural gas and biofuels agency. Samples of crude fusel oil, dry fusel oil with molecular sieve, isoamyl alcohol distilled from fusel oil and isoamyl alcohol PA were used in mixtures with gasolines in the proportions of 1, 5, 10, 15, and 20% (v / v), verifying aspect and miscibility. The higher calorific value was determined by a calorimetric pump, being observed that its value is inversely proportional to the amount of water present in each mixture. The volatility profile of the mixtures was analyzed from the distillation curves, showing that the addition of isoamyl alcohol or fusel oil to gasolines causes the formation of azeotropic mixtures. This behavior can be confirmed by the variation in the boiling temperatures, which caused an increase in temperatures in the light and intermediate fractions for aviation gasoline, making the values related to the light fractions appear outside of what is stipulated by the standard. For vehicular gasoline, there is decrease in temperatures from the light fractions of C gasoline type compared to A gasoline type, due to 27% ethanol contained in C gasoline type. The addition of isoamyl alcohol to C gasoline caused very small differences of temperature, because it already appears as an azeotropic mixture. It was also observed that greater additive additions increase the fuel burning efficiency, causing more complete combustion reactions and, consequently, less residue formation. For mixtures containing C gasoline type and fusel oil, a significant amount of solid residue formation was noted during distillation. The analysis of corrosivity to copper showed that all additives present a corrosion pattern within the parameters allowed by the regulation, according to the ASTM D130 template. From the specific mass analysis, it was found that all additives exhibit higher values compared to gasolines, which can be advantageous because this parameter is directly related to the efficiency of the engine. In water tolerance test performed for aviation gasoline, all mixtures remained within the desired values, according to the regulations. As conclusion, additives with lower amounts of water in their composition can be promising, and therefore subsequent steps of this study should consider analysis of alcohol content, number of octanes and freezing point (for aviation gasoline).

Key words: co-products; bioadditives; sugar and alcohol industry; bioenergy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo nacional de combustíveis em 2020	16
Figura 2 – Estrutura molecular do chumbo tetraetila, antigo aditivo automotivo	18
Figura 3 – Estrutura molecular da 1,4-dialquilamino-antraquinona – Corante azul	20
Figura 4 – Gráfico referente ao consumo de etanol (anidro+hidratado) em relação à gasolina A no mercado de veículos leves nos anos de 2018 e 2019	222
Figura 5 – Representação da via de Ehrlich para obtenção de álcoois superiores presentes no óleo fusel	23
Figura 6 – Representação das estruturas moleculares dos álcoois isoamílico e isobutílico, componentes principais do óleo fusel	25
Figura 7 – Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina de aviação com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico PA (comercial)	43
Figura 8 – Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina de aviação com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico (fração destilada de óleo fusel).....	43
Figura 9 – Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina de aviação com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de óleo fusel seco Usiban.....	45
Figura 10 – Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina comum automotiva tipo C & (27% de etanol anidro combustível # - EAC) com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico PA (comercial)	47
Figura 11 – Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina comum automotiva tipo C & (27% de etanol anidro combustível # - EAC) com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico (fração destilada de óleo fusel).....	47
Figura 12 – Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina comum automotiva tipo C & (27% de etanol anidro combustível # - EAC) com adição de 1% em volume de óleo fusel seco Usiban.....	48

Figura 13 – Lâminas de Cobre virgem (a) exposta à gasolina de aviação (b) exposta a gasolina automotiva C (c) exposta a álcool isoamílico PA (d) exposta à álcool isoamílico (fração OF) (e) exposta à óleo fusel seco Usiban e (f) exposta ao óleo fusel seco Geroma (g).....	49
Figura 14 – Gabarito para padrões de corrosão ao cobre segundo a norma NBR 14359/ ASTM D130.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações dos componentes do óleo fusel	24
Tabela 2 – Principais características físico-químicas dos álcoois isoamílico e isobutílico	26
Tabela 3 – Teor de água ou presença de aditivo convencional usado no Brasil e resultados dos testes de poder calorífico superior das gasolinas automotivas, gasolina de aviação e aditivos alternativos.....	35
Tabela 4 – Poder calorífico superior calculado para as misturas de gasolina automotiva e gasolina de aviação com adição de óleo fusel ou álcool isoamílico	37
Tabela 5 – Temperatura, porcentagem de destilado e resíduo da destilação das amostras de gasolina de aviação (GAV 100 LL) com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico ou óleo fusel	41
Tabela 6 – Temperatura, porcentagem de destilado e resíduo da destilação das amostras de gasolina automotiva tipo A, e gasolina automotiva tipo C com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico e 1% de óleo fusel Usiban seco	45
Tabela 7 – Padrões de corrosão observados nas lâminas de cobre para os combustíveis e bioaditivos em comparação ao gabarito da norma NBR 14359/ ASTM D130.....	51
Tabela 8 – Massa específica das amostras	52
Tabela 9 – Valores de massa específica para algumas misturas com gasolina de aviação.....	52
Tabela 10 – Tolerância a água das misturas miscíveis com gasolina de aviação em comparação ao valor estipulado pela norma	54

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1** – Preparação de amostras contendo gasolina automotiva (Tipo A e Tipo C) e gasolina de aviação (GAV 100 LL) aditivada ou em mistura com 1, 5, 10, 15 e 20% de óleo fusel (bruto ou seco) ou com álcool isoamílico (destilado do óleo fusel ou P.A.) 29
- Quadro 2** – Teor de água nos aditivos alternativos (óleo fusel e álcool isoamílico), efeito do etanol e álcoois superiores na formação de misturas homogêneas e estáveis com a gasolina automotiva e de aviação..... 32

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

GAV 100LL	Gasolina de Aviação
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural
ASTM	American Society for Testing and Materials
ρ	Densidade
EAC	Etanol Anidro Combustível
EHC	Etanol Hidratado Combustível
GEE's	Gases do Efeito Estufa
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PC	Poder Calorífico
T _{eb}	Temperatura de ebulição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS.....	15
1.2	GASOLINA AUTOMOTIVA.....	16
1.3	GASOLINA DE AVIAÇÃO.....	18
1.4	ÓLEO FUSEL.....	21
2	METODOLOGIA	27
2.1	PRINCIPAIS MATÉRIAS PRIMAS, REAGENTES E SOLVENTES.....	27
2.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO DO ÓLEO FUSEL, PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE GASOLINA.....	27
2.3	PREPARO DAS AMOSTRAS DE GASOLINA CONTENDO ÓLEO FUSEL OU ÁLCOOL ISOAMÍLICO.....	28
2.4	TESTE DE MISCIBILIDADE E ESTABILIDADE DAS MISTURAS.....	28
2.5	ENSAIOS DE QUALIDADE DA GASOLINA A, GASOLINA C E GASOLINA DE AVIAÇÃO CONTENDO ÓLEO FUSEL OU ÁLCOOL ISOAMÍLICO.....	28
2.5.1	Curva De Destilação.....	30
2.5.2	Tolerância À Água.....	30
2.5.3	Massa Específica.....	30
2.5.4	Corrosividade Ao Cobre.....	30
2.5.5	Poder Calorífico.....	31
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1	TEOR DE ÁGUA E MISCIBILIDADE DO ÓLEO FUSEL E ÁLCOOL ISOAMÍLICO NA GASOLINA.....	32
3.2	COR E ASPECTO ESPECIFICADOS PELA ANP PARA GASOLINA AUTOMOTIVA E DE AVIAÇÃO.....	34
3.3	PODER CALORÍFICO DAS MISTURAS DE ÓLEO FUSEL OU ÁLCOOL ISOAMÍLICO COM A GASOLINA AUTOMOTIVA OU DE AVIAÇÃO.....	34
3.4	CURVAS DE DESTILAÇÃO.....	39
3.5	CORROSIVIDADE AO COBRE.....	49
3.6	MASSA ESPECÍFICA.....	52
3.7	TOLERÂNCIA À ÁGUA.....	54
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

Atualmente uma das grandes preocupações ambientais, se não a maior delas, está relacionada ao aquecimento global. Com a Revolução Industrial, desde meados do século 20 tem sido observado que a temperatura atmosférica vem aumentando em proporção muito maior que o naturalmente esperado, devido à emissão antrópica de gases de efeitos estufa (GEE's) sendo eles dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) (NRC, 2007). Dentre estes, o dióxido de carbono é o gás mais prejudicial ao equilíbrio térmico da atmosfera terrestre, correspondendo a 76% do total dos GEE's. Ele é gerado como subproduto da queima de combustíveis fósseis como o petróleo, o gás natural, o carvão e a biomassa, além das mudanças de uso da terra e outros processos industriais (AKDAG; YiLDiRiM, 2020).

As consequências deste aquecimento global são enormes e já podem ser sentidas em diversas partes do planeta. Há também previsão de uma frequência cada vez maior de eventos climáticos extremos, como tempestades tropicais, inundações, ondas de calor, secas, nevascas, furacões, tornados e tsunamis. Todos estes eventos afetam imensamente populações humanas e ecossistemas naturais, podendo ocasionar a extinção de espécies de animais e de plantas (CORREA; COMIM, 2008).

Diante deste cenário, medidas e acordos entre países são fundamentais para um trabalho conjunto de redução das emissões de gases poluentes e desenvolvimento sustentável. A preocupação com as consequências da exploração e uso desenfreados dos recursos naturais vem de longa data, tomando cada vez mais espaço nas discussões políticas internacionais. Neste contexto, os biocombustíveis mostram-se como grandes aliados tanto por não dependerem da exploração de recursos naturais não renováveis como o petróleo, quanto por contribuírem para a redução das emissões de GEE's.

O Brasil é pioneiro no desenvolvimento de políticas públicas e uso de biocombustíveis, iniciando a substituição parcial da gasolina automotiva por 5% de etanol anidro de cana de açúcar em 1930. Em 1975 quando houve a primeira crise do petróleo foi criado o Programa Nacional de Álcool, PROÁLCOOL, que proveu subsídios para a expansão de destilarias, desenvolvimento de pesquisas sobre produção de etanol, bem como de veículos movidos por este combustível, além de aumentar sua proporção na gasolina para 20%, sendo esta atualmente contida entre 25 e 27% (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013). Nos 20 anos seguintes a produção de etanol no país cresceu vertiginosamente, trazendo a cana-de-açúcar para a matriz energética brasileira. A partir de 2003 esta demanda tornou-se ainda maior com a introdução de veículos equipados com motores flex no país, sendo que atualmente 90% das vendas de

carros no Brasil são referentes a veículos deste tipo (GRASSI; PEREIRA, 2019).

Segundo o Boletim trimestral de preços e volumes de combustíveis, publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a produção total de etanol (hidratado e anidro) em 2019 foi de 35.290 mil m³, 23% maior que a produção de 2017 e 120% maior em comparação a 2005, enfatizando a trajetória crescente deste biocombustível. Já em relação à produção de etanol anidro combustível (EAC) e etanol hidratado combustível (EHC), ambos apresentam trajetórias distintas, pois o etanol é simultaneamente complementar à gasolina C na forma anidra e sua concorrente de mercado na forma hidratada. Sendo assim, o consumo de etanol é influenciado de duas formas pela gasolina C: a demanda por EAC tem relação direta com o consumo da gasolina já que se apresenta como aditivo obrigatório, e a demanda por EHC varia conforme a vantagem competitiva entre a gasolina C e o etanol combustível (ANP, 2020).

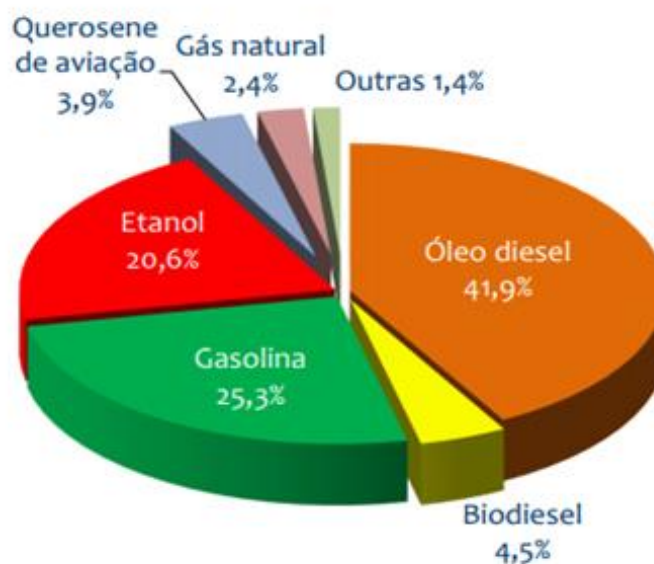
1.1 Combustíveis fósseis

Embora a produção de biocombustíveis tenha se destacado em diversos países nos últimos anos, os combustíveis fósseis representam ainda um papel de grande relevância na matriz energética mundial, seja pelo aumento populacional, seja frente à demanda crescente de fontes energéticas de diferentes setores que também se expandem, gerando novos produtos todos os dias. Os combustíveis fósseis são formados de matéria orgânica proveniente da decomposição de plantas e animais, tendo sido expostos ao calor e à pressão durante milhões de anos na crosta terrestre. Através de processos naturais, esses materiais foram convertidos em produtos sólidos, líquidos e gasosos formando depósitos combustíveis de carvão, petróleo e gás natural. Esta categoria também inclui combustíveis derivados dessas matérias-primas como gasolina, óleo diesel, querosene, gás propano, entre outros, além dos combustíveis minerais que não são derivados da decomposição de matéria orgânica, mas contêm hidrocarbonetos. Esta classe de combustíveis é considerada um recurso não renovável, pois embora os processos naturais continuem a produzi-los, as reservas recuperáveis conhecidas são consumidas muito mais rapidamente do que as novas reservas são produzidas (KIANG, 2018).

Devido a preocupações ambientais, nos últimos anos o consumo de combustíveis fósseis tem apresentado uma pequena diminuição, porém é esperado que continuem a deter a maior parcela do *mix* de energia primária, à medida que mais combustíveis fósseis não convencionais forem explorados (YiLDiZ, 2018). De acordo com dados do Balanço Energético Nacional estes combustíveis em 2020 representaram 73,5% do consumo do Brasil (Figura 1), sendo um quarto

deste valor referente à gasolina, o que evidencia a urgência do estudo, desenvolvimento e aplicação no mercado de combustíveis renováveis.

Figura 1 - Consumo nacional de combustíveis em 2020.



Fonte: Balanço Energético Nacional 2020.

1.2 Gasolina automotiva

A gasolina é um combustível obtido a partir do refino do petróleo, composto por uma mistura de diversos hidrocarbonetos que podem variar de 5 a 12 carbonos em sua estrutura, além de compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio em pequenas quantidades, com faixa de destilação contida entre 40 e 175 °C. A gasolina é fabricada para atender às especificações e regulamentos e não para obter uma distribuição específica de hidrocarbonetos por classe e tamanho; assim sendo, as concentrações relativas dos compostos variam consideravelmente dependendo da fonte de petróleo bruto e do processo de refino (FARAH, 2012).

A gasolina pode ser obtida por craqueamento catalítico, que consiste na quebra de moléculas maiores em menores pertencentes à essa fração do petróleo, sob a ação de um catalisador; polimerização, que converte oleofinas gasosas em moléculas maiores; alquilação, que combina uma oleofina a uma molécula de isobutano; e finalmente por isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal em hidrocarbonetos de cadeia ramificada (SPEIGHT, 2015). No Brasil são comercializados os seguintes tipos:

- Gasolina tipo A – é a produzida no país, importada ou formulada pelos agentes autorizados para cada caso, isenta de compostos oxigenados. Vendida pelos produtores e importadores aos distribuidores;
- Gasolina tipo C – constituída de gasolina tipo A e etanol anidro combustível (EAC), nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor, sendo atualmente de 27% na gasolina comum e 25% na gasolina premium (MAPA, 2015).¹ É vendida pelos distribuidores aos postos revendedores, e só então ao consumidor final para o abastecimento de automóveis.

A octanagem é uma das principais características de qualidade da gasolina, pois fornece uma indicação do comportamento antidetonante do combustível, ou seja, representa a resistência da gasolina à detonação prematura quando exposta ao calor e à pressão na câmara de combustão de um motor de combustão interna. A detonação prematura é um desperdício de energia no combustível e potencialmente prejudicial para o motor, sendo indicada por batidas ou ruídos que ocorrem enquanto o motor opera. Quanto maior o número de octanas, mais a gasolina resiste à detonação e mais suave o funcionamento do motor. Este parâmetro apresenta comportamento não ideal, isto é, depende não linearmente da composição da mistura (GARCÍA; MONSALVE-SERRANO; VILLALTA, 2019).

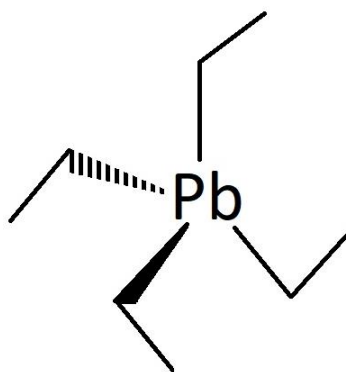
O número de octanas de uma amostra de combustível é determinado pela queima da gasolina em um motor sob condições controladas, por exemplo, tempo de ignição, compressão, velocidade do motor e carga, até que ocorra um nível padrão de batida. Em seguida, o motor é operado com uma mistura de isooctano (octanagem número 100) que é muito resistente a batidas, e n-heptano (octanagem número 0) que “bate” com muita facilidade. Quando é encontrada uma mistura que replica a intensidade de batimento da amostra em condições de teste, a porcentagem de isooctano, em volume, na amostra misturada é tomada como o número de octanas do combustível. Números de octana maiores que 100 são determinados pela medição da quantidade de chumbo tetraetila que deve ser adicionada ao isooctano puro, de modo a replicar a batida de uma amostra do combustível (VISWANATHAN, 2016).

O principal aditivo da gasolina automotiva era o chumbo tetraetila (Figura 2) que tinha por finalidade aumentar a octanagem do combustível, mas devido à sua alta toxicidade foi

¹ O percentual de etanol na gasolina é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento através da PORTARIA Nº 75, DE 05.03.2015. Em 2018 a obrigatoriedade deste percentual foi suspensa pelo DESPACHO Nº 671, DE 24.05.2018 como medida emergencial frente à crise do abastecimento, sendo revogada pouco tempo depois pelo DESPACHO Nº 700, DE 04.06.2018.

proibido no Brasil em 1992 e nos EUA em 1993 (SEYFERTH, 2003). A presença deste metal no corpo humano afeta diversos processos bioquímicos, podendo causar doenças renais progressivas e irreversíveis, efeitos adversos sobre os sistemas reprodutores feminino e masculino, má formação em fetos para mulheres grávidas, efeitos cardiovasculares crônicos como hipotonia e danos ao miocárdio, danos gastrointestinais e hepáticos, além de ser classificado como possivelmente carcinogênico para humanos (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Figura 2 - Estrutura molecular do chumbo tetraetila, antigo aditivo automotivo.



Fonte: Autora.

A partir da proibição do uso de chumbo tetraetila, o etanol passou a ser o aditivo principal para a gasolina automotiva (correspondendo, atualmente, a 27% do volume total no Brasil) por apresentar muitas propriedades desejáveis como o alto número de octanas (112,5) e boas propriedades de resfriamento por carga, devido à seu alto calor latente de vaporização. Como é produzido comercialmente em grandes quantidades em muitas partes do mundo, possui um custo de produção relativamente baixo. Possui ação antidetonante, impede a queima incompleta da gasolina diminuindo a emissão de monóxido de carbono para a atmosfera, além de ser um biocombustível, ou seja, não dependente da exploração de recursos naturais não renováveis. Por outro lado, o etanol possui uma desvantagem na adição à gasolina que é o aumento do consumo do combustível, devido ao fato de possuir poder calorífico menor que o da gasolina (SARATHY et al., 2014).

1.3 Gasolina de aviação

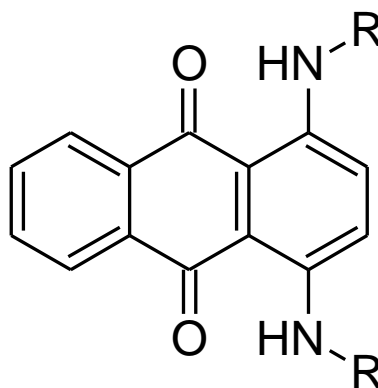
A gasolina de aviação é um combustível de origem fóssil derivado do petróleo, constituído majoritariamente de isoparafinas com 5 a 9 carbonos e aromáticos em pequenas quantidades, estando contido na faixa de destilação entre 30°C a 170°. É um líquido volátil, que apresenta muito baixo ponto de fulgor, sendo, portanto muito inflamável nas temperaturas

normais de operação. Seu manuseio deve ser cercado de cuidados para evitar acidentes, como incêndios e envenenamentos (SPEIGHT, 2015). Este combustível tem seu uso restrito a aviões de pequeno porte, tais como aviões agrícolas, aeronaves comerciais de pequeno porte e de treinamento de pilotos. Estas aeronaves possuem motor a pistão do tipo ciclo Otto, com funcionamento similar aos automóveis movidos à gasolina e etanol (PETROBRAS, 2017). As gasolinas de aviação são classificadas de acordo com seu número de octanas e diferenciadas entre si por colorações diferentes devido à adição de corantes; são elas:

- GAV 100: Combustível de alta octanagem (100 octanas) padrão para motores à pistão, possui alto teor de chumbo e apresenta cor verde;
- GAV 100 LL: Também apresenta 100 octanas, é a versão com baixo teor de chumbo (LL em sua nomenclatura significa Low-Lead) da GAV 100 e apresenta cor azul;
- GAV 80: Apresentava 80 octanas e coloração vermelha, não sendo mais produzida;
- GAV 115: Apresenta 115 octanas e cor roxa. Foi muito utilizada na Segunda Guerra Mundial devido à alta exigência dos motores dos aviões militares, sendo atualmente pouco comercializada;
- GAV 82 UL: Apresenta 82 octanas, é utilizada por aeronaves que tenham motores de menor desempenho, sendo a única gasolina sem adição de chumbo.

Sob a regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a única gasolina de aviação comercializada em território nacional é a GAV 100LL (*Low-Lead, 100 octanas*), que pode conter até $0,56 \text{ g L}^{-1}$ de chumbo, caracterizada pela coloração azul devido à adição do corante 1,4-dialquilamino-antraquinona, no limite máximo de $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 3). Sua estabilidade química é melhorada por aditivos antioxidantes, que evitam a polimerização e a precipitação de componentes, sendo também utilizados dispersantes, detergentes e anticorrosivos (FAJERSZTAJN et al., 2019).

Figura 3 - Estrutura molecular da 1,4-dialquilamino-antraquinona – Corante azul.



Fonte: Autora.

Neste setor ainda utiliza-se o chumbo tetraetila $Pb(C_2H_5)_4$ como aditivo principal da gasolina que tem a função de aumentar a octanagem do combustível. No processo de combustão de um combustível contendo chumbo há geração de emissões tanto de chumbo metálico quanto óxidos de chumbo que podem se acumular e causar sérios danos ao motor (carbonização branca). Para evitar esse acúmulo são utilizados sequestrantes, como o 1,2-dibromoetano e o 1,2-dicloroetano, que reagem com estes compostos e formam espécies mais voláteis (SEYFERTH, 2003). Apesar de conhecidos os efeitos negativos associados ao chumbo, até agora ainda não se encontrou um substituto eficiente e barato à altura e que possa ser certificado pelas autoridades aeronáuticas e agência reguladora (ESLER 2015).

O setor de aviação consome mundialmente cerca de 177 bilhões de litros de combustível fóssil por ano, sendo utilizados a gasolina e o querosene de aviação (Jet Fuel). Visto o enorme volume de combustível utilizado, este setor tem grande influência nos impactos ambientais associados à emissão de CO_2 , sendo responsável por 2% da emissão antrópica deste gás. A principal meta neste cenário é de reduzir as emissões em 50% até 2050 em relação a 2005, considerando o tratado de Paris (ATAG, 2015).

Já existem modelos de aviões equipados com outros tipos de motores para funcionar com biocombustíveis, porém a substituição de motores dos aviões em circulação é uma opção extremamente inexecutável, principalmente por fatores econômicos. Considerando uma substituição gradativa como foi com a frota veicular, seriam levados vários anos até que todas as aeronaves fossem substituídas, inviabilizando esta hipótese diante da emergência da situação. Sendo assim, no desenvolvimento de possíveis biocombustíveis para este setor deve-se focar na máxima compatibilidade com os motores existentes, ou seja, as principais características apresentadas pela gasolina de aviação devem ser encontradas no biocombustível sugerido (KIM; LEE; AHN, 2019).

O tráfego aéreo tem um crescimento anual global próximo de $\pm 5\%$ e deverá aumentar no futuro, crescendo assim as preocupações ambientais e de saúde humana e colocando novos desafios para futuras pesquisas sobre as emissões das aeronaves. Diante disto, o uso de biocombustíveis oxigenados tem sido um tópico de intensa discussão científica por ter influência direta no aumento da octanagem, parâmetro de extrema importância para os combustíveis de aviação (LIATI et al., 2019).

Nesse aspecto o óleo fusel, um importante coproduto da produção do etanol, vem sendo estudado e testado como possível aditivo para gasolinas automotivas por apresentar alto valor de octanas (RON=106,8/MON=103,6), além de ser composto principalmente por álcoois de cadeia longa e ramificada que podem melhorar diversas características do combustível, afetando diretamente o desempenho do motor (SAFIEDDIN ARDEBILI; SOLMAZ; MOSTAFAEI, 2019). O uso do óleo fusel como substituinte parcial na gasolina de aviação traria vantagens ambientais e econômicas, por ser um biocombustível e coproduto de baixo valor agregado da indústria sucroalcooleira. Por possuir em sua constituição compostos oxigenados, tende a diminuir o poder calorífico e aumentar o consumo, porém seu alto número de octanas contribui para aumento do valor de razão de compressão, o que conseqüentemente aumentaria a eficiência do motor.

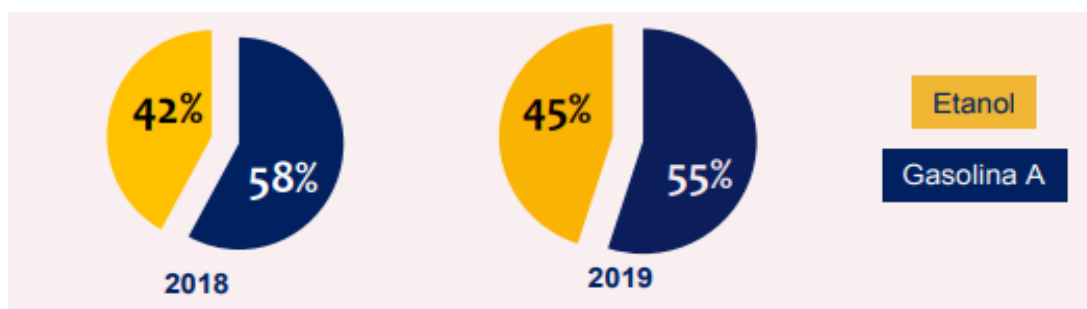
1.4 Óleo fusel

Dentre todas as matérias-primas disponíveis para a produção do etanol a cana-de-açúcar é a mais simples e produtiva dando ao Brasil uma grande vantagem, visto ser esse o principal produto de produção de etanol no país. A produtividade média de geração de etanol por hectare de cana é de 7500 litros, enquanto a mesma área de milho, principal matéria prima do álcool produzido por fermentação nos Estados Unidos, produz 3 mil litros do combustível. Também existe a produção de etanol de milho no Brasil, a qual vem crescendo expressivamente, porém representa uma pequena parcela da produção do biocombustível, correspondendo a aproximadamente 2% do total (DEBNATH; WHISTANCE; THOMPSON, 2017; ANP, 2020).

O etanol tem sido amplamente utilizado como combustível de transporte em todo o mundo correspondendo a 74% da produção global de biocombustíveis, graças à liderança dos Estados Unidos e Brasil, sendo observado contínuo crescimento em seu consumo no mercado de veículos leves nacional (Figura 4). É chamado combustível de primeira geração por ser produzido a partir de açúcar ou amido (BRINKMAN et al., 2018). O combustível de segunda geração é produzido a partir de matérias-primas lignocelulósicas (biomassa) incluindo fluxos

residuais, o que despertado interesse cada vez maior dos produtores e da comunidade científica. Embora tenham sido alcançados grandes progressos no desenvolvimento de tecnologias para produzir etanol de segunda geração, ainda existem alguns obstáculos técnicos e econômicos em sua produção, e por este motivo ainda ocupa um espaço muito pequeno no mercado (PATEL; SHAH, 2021). Pesquisas direcionadas para o estudo de combustíveis de terceira geração, que são produzidos a partir do cultivo e fermentação de microalgas, também tem crescido, porém ainda constituem uma parcela pequena em relação aos combustíveis de primeira e segunda geração (SILVA; SILVA, 2019).

Figura 4 - Gráfico referente ao consumo de etanol (anidro+hidratado) em relação à gasolina A no mercado de veículos leves nos anos de 2018 e 2019.



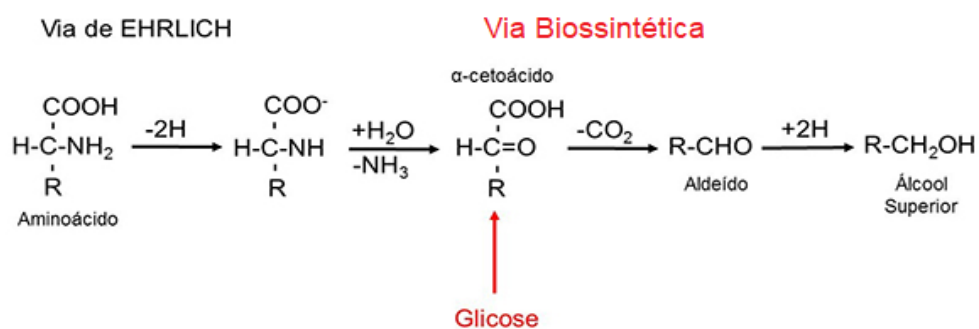
Fonte: Balanço Energético Nacional, 2020.

O etanol é obtido a partir da fermentação por leveduras do caldo de cana, sendo a mais utilizada a *Saccharomyces cerevisiae*, que é responsável pela quebra das moléculas de glicose que se desdobra em etanol e gás carbônico; deste processo, obtém-se o chamado vinho fermentado que possui leveduras, açúcar não fermentado e cerca de 10% de etanol. O vinho é submetido à destilação fracionada a partir da qual é possível extrair o etanol hidratado com grau alcoólico próximo de 96%, também conhecido por etanol combustível. Posteriormente aplicam-se métodos de secagem utilizando a peneiração molecular, e destilação, para obtenção do etanol anidro com graduação alcoólica de cerca de 99,5%, que é utilizado nas misturas com gasolina (WANG et al., 2019).

A fração menos volátil da destilação, composta por álcoois superiores, água e impurezas orgânicas, é chamada de óleo fusel, sendo o coproduto gerado em maior quantidade pela indústria sucroalcooleira. Sua principal rota de produção se dá pela via de Erlich (Figura 5) que consiste na desaminação de aminoácidos por atividade enzimática (PEIXOTO, 2002). Sua composição pode variar de acordo com as condições fermentativas como linhagem da

levedura, tipo da fonte nitrogenada (sais de amônia e aminoácidos), característica da fermentação (tempo de fermentação, tempo de espera para centrifugação, temperatura da fermentação e pH), tipo de mosto (melaço, caldo cru, caldo clarificado) e arejamento, assim como o seu rendimento pode variar de 1 até 5 L para cada 1000 L de etanol produzido (YiLMAZ, 2019).

Figura 5 - Representação da via de Ehrlich para obtenção de álcoois superiores presentes no óleo fusel.



Fonte: PEIXOTO, 2002.

Para demonstrar a variabilidade na composição do óleo fusel Pérez, Cardoso e Franco (2001) utilizou cromatografia gasosa para a análise de álcoois e ésteres e cromatografia líquida para a análise de compostos carbonílicos em três amostras do óleo coletadas de três refinarias diferentes, sendo chamadas de OF1, OF2 e OF3. Os valores são apresentados na Tabela 1.

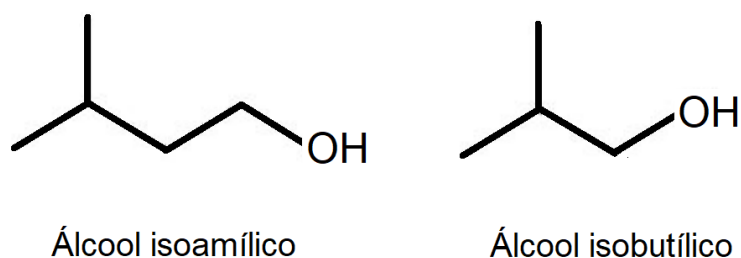
Tabela 1 - Concentrações dos componentes do óleo fusel.

Substância	Teor (%) em OF1	Teor (%) em OF2	Teor (%) em OF3
Álcool Isoamílico	46,8	46,6	54,0
Álcool Isobutílico	16,4	17,8	25,5
Álcool etílico	5,7	1,5	3,3
Álcool metílico	3,3	2,3	0,7
Álcool n-propílico	1,8	0,8	1,8
Formiato de etila	>0,1	>0,1	>0,1
Álcool 2-butílico	>0,1	>0,1	>0,1
Benzoato de metila	>0,1	>0,1	>0,1
Álcool n-butílico	>0,2	>0,2	>0,2
Acetato de hexila	>0,1	>0,1	>0,1
n-octanol	>0,1	>0,1	>0,1
n-decanol	>0,1	>0,1	>0,1
Acetato de metila	>0,1	>0,1	>0,1
Acetato de amila	>0,1	>0,1	>0,1
3-pentanol	>0,1	>0,1	>0,1
Acetaldeído	>0,1	>0,1	>0,1
Propionaldeído	>0,01	>0,01	>0,01
Álcool n-amílico	>0,1	>0,1	>0,1

Fonte: PÉREZ; CARDOSO; FRANCO, 2001

Assim os principais compostos presentes no óleo fusel são o álcool isoamílico e o isobutílico, sendo ambas estruturas químicas apresentadas na Figura 6 e suas principais características físico-químicas na Tabela 2. O álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) é um álcool primário ramificado, que se apresenta como um líquido incolor de cheiro característico. Quando obtido por fermentação, é um metabólito gerado a partir da decomposição do aminoácido isoleucina. O álcool isobutílico (2-metil-1-propano) também é derivado da decomposição de um aminoácido, nesse caso a valina, por rotas bastante semelhantes, sendo um álcool primário ramificado que apresenta-se como um líquido incolor (LIDE, 1995).

Figura 6 - Representação das estruturas moleculares dos álcoois isoamílico e isobutílico, componentes principais do óleo fusel.



Fonte: Autora.

Tabela 2 - Principais características físico-químicas dos álcoois isoamílico e isobutílico.

Propriedade	Álcool Isoamílico	Álcool Isobutílico
Peso molar (g mol ⁻¹)	88,148	74,122
Ponto de ebulição (°C)	131	108
Ponto de fusão (°C)	-117	-108
Densidade (g cm ⁻³) (a 25°C)	0,809	0,802
Solubilidade (g L ⁻¹)	28	87

Fonte: LIDE, 1995.

De acordo com os dados do segundo levantamento da Safra de Cana 2019/20 realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento, o Brasil produziu no referente ano 35,6 bilhões de litros de etanol de cana de açúcar, sendo que a produção percentual de óleo fusel em relação ao etanol produzido, em condições nacionais, varia de 0,1 a 0,3% (CONAB, 2019). O principal uso do óleo fusel é servir de insumo de cadeias carbônicas ramificadas de alto valor agregado. Após processos como o de destilação, pode ser usado em sínteses orgânicas e como solvente de extração, e seus álcoois majoritários podem ser empregados para produção de ésteres orgânicos e inorgânicos, que são utilizados industrialmente como solventes, extratores, agentes flavorizantes e plastificantes.

Sua utilização como biocombustível em misturas com gasolina automotiva também tem se mostrado bastante promissora. Segundo Simsek e Ozdalyan (2018), a adição de óleo fusel ao combustível aumentou o torque do motor e o consumo específico enquanto diminuiu as emissões de óxido de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Experimentos conduzidos por Awad et al. (2018) analisaram a influência do teor de água nas características do óleo fusel, sendo observado que a diminuição de umidade aumentou valores de poder calorífico e potência do motor. Para Shirazi et al. (2020) a utilização de álcoois superiores, como os presentes na composição do óleo fusel, é uma alternativa bastante viável para atingir objetivos como aumento de octanagem e eficiência térmica, além de reduzir

substancialmente emissões de carbono e fuligem.

Sendo assim, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a possibilidade de aditivação das gasolinas automotiva e de aviação com óleo fusel e álcool isoamílico, biocombustíveis derivados de coprodutos da produção sucroalcooleira. Para isto, foram realizados ensaios físico-químicos em misturas contendo as gasolinas automotiva e de aviação com óleo fusel ou álcool isoamílico como aditivos, de acordo com as Resoluções ANP n°40 e ANP n°5, examinando-se os impactos da referida aditivação quanto a poder calorífico, perfil de volatilidade, corrosividade e densidade nas misturas. Por fim, analisou-se a viabilidade de utilização dos aditivos, comparando-os entre si e considerando seus efeitos nas gasolinas.

2. METODOLOGIA

Neste capítulo da dissertação serão descritos os materiais utilizados no decorrer dos experimentos, assim como os métodos e equipamentos envolvidos em cada etapa.

2.1 Principais matérias primas, reagentes e solventes

Gasolina automotiva comercial – Gasolina C fornecida pela Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., Londrina, PR.

Gasolina automotiva não comercial – Gasolina A fornecida pela Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., Londrina, PR.

Gasolina de aviação comercial – GAV 100 LL fornecida pela BR Aviation no Aeroporto Internacional José Richa, Londrina, PR.

O óleo fusel bruto fornecido por Geroma do Brasil Indústria e Comércio Ltda., Ponta Grossa, PR com teor de água igual a 12,88 %.

O óleo fusel bruto fornecido por Usiban - Açúcar e Álcool Bandeirantes S.A., Bandeirantes, PR com teor de água igual a 8,16 %.

Álcool isoamílico P.A. ou 3-metil-1-butanol adquirido da LABSYNTH.

Peneira molecular tipo 3A com tamanho do poro de 4-8 mesh da Sigma-Aldrich.

2.2 Métodos de tratamento do óleo fusel, preparação e análise das amostras de gasolina

Neste item serão descritos os métodos de tratamento das matérias primas e dos produtos, assim como citados os equipamentos e outros dispositivos.

O óleo fusel bruto foi submetido a um processo de destilação fracionada para remoção ou redução do teor de água e separação da fração de álcool isoamílico.

As amostras de óleo fusel bruto foram também submetidas à secagem utilizando alumino silicato de metal como peneira molecular na proporção de 1:3 em relação ao óleo fusel.

O teor de água nas amostras de óleo fusel seco com peneira molecular foi determinado pelo método Karl Fischer em titulador Mettler Toledo modelo Volumetric KF Titrator V30S com eletrodo de platina. No mesmo equipamento foi determinado o teor de água da fração de álcool isoamílico destilada do óleo fusel à temperatura de aproximadamente 130 °C.

2.3 Preparo das amostras de gasolina contendo óleo fusel ou álcool isoamílico

Foram preparadas amostras com volume total de 10 mL cada utilizando gasolina A, gasolina C ou gasolina de aviação contendo 1, 5, 10, 15 ou 20% de óleo fusel bruto, óleo fusel seco com peneira molecular, fração de álcool isoamílico destilado do óleo fusel ou álcool isoamílico P.A. como apresentado no Quadro 1.

2.4 Teste de miscibilidade e estabilidade das misturas

As amostras de gasolina contendo óleo fusel ou álcool isoamílico foram colocadas em tubos de ensaio e deixadas em repouso durante 7 dias à temperatura ambiente. As amostras foram observadas e fotografadas a cada 24 horas. Outro teste foi realizado com as amostras parcialmente submersas em banho de álcool etílico com temperatura imposta e controlada por termostato a -25°C durante 2 dias. Essas amostras foram observadas e fotografadas logo após o preparo, após 24 e 48 h em repouso.

2.5 Ensaios de qualidade da gasolina A, gasolina C e gasolina de aviação contendo óleo fusel ou álcool isoamílico

As análises das amostras de gasolina contendo óleo fusel ou álcool isoamílico foram realizadas de acordo com os métodos ABNT ou ASTM determinados pela Resolução ANP 40 de 2013 para gasolina automotiva e Resolução ANP 5 de 2009 para gasolina de aviação.

Quadro 1 - Preparação de amostras contendo gasolina automotiva (Tipo A e Tipo C) e gasolina de aviação (GAV 100 LL) aditivada ou em mistura com 1, 5, 10, 15 e 20% de óleo fusel (bruto ou seco) ou com álcool isoamílico (destilado do óleo fusel ou P.A.).

GASOLINA	ADITIVO ALTERNATIVO (óleo fusel ou álcool isoamílico)											
	OFB Geroma	Misturas A, C, E	OFB Usiban	Misturas B, D, F	OFS Geroma	Misturas G, I, K	OFS Usiban	Misturas H, J, L	Álcool isoamílico (fração OF)	Misturas M, O, Q	Álcool isoamílico (comercial)	Misturas N, P, R
Gasolina automotiva - Tipo A Incolor a amarelada Não comercializada no Brasil Resolução ANP 40/2013	1%	OF A1	1%	OF B1	1%	OF G1	1%	OF H1	1%	OF M1	1%	OF N1
	5%	OF A5	5%	OF B5	5%	OF G5	5%	OF H5	5%	OF M5	5%	OF N5
	10%	OF A10	10%	OF B10	10%	OF G10	10%	OF H10	10%	OF M10	10%	OF N10
	15%	OF A15	15%	OF B15	15%	OF G15	15%	OF H15	15%	OF M15	15%	OF N15
	20%	OF A20	20%	OF B20	20%	OF G20	20%	OF H20	20%	OF M20	20%	OF N20
Gasolina automotiva - Tipo C Incolor a amarelada 27% de etanol anidro combustível Resolução ANP 40/2013	1%	OF C1	1%	OF D1	1%	OF I1	1%	OF J1	1%	OF O1	1%	OF P1
	5%	OF C5	5%	OF D5	5%	OF I5	5%	OF J5	5%	OF O5	5%	OF P5
	10%	OF C10	10%	OF D10	10%	OF I10	10%	OF J10	10%	OF O10	10%	OF P10
	15%	OF C15	15%	OF D15	15%	OF I15	15%	OF J15	15%	OF O15	15%	OF P15
	20%	OF C20	20%	OF D20	20%	OF I20	20%	OF J20	20%	OF O20	20%	OF P20
Gasolina de aviação - GAV 100 LL Coloração Azul Máximo 0,56 g L ⁻¹ (chumbo tetraetila) <i>Low Lead</i> – baixo chumbo Resolução ANP 5/2009	1%	OF E1	1%	OF F1	1%	OF K1	1%	OF L1	1%	OF Q1	1%	OF R1
	5%	OF E5	5%	OF F5	5%	OF K5	5%	OF L5	5%	OF Q5	5%	OF R5
	10%	OF E10	10%	OF F10	10%	OF K10	10%	OF L10	10%	OF Q10	10%	OF R10
	15%	OF E15	15%	OF F15	15%	OF K15	15%	OF L15	15%	OF Q15	15%	OF R15
	20%	OF E20	20%	OF F20	20%	OF K20	20%	OF L20	20%	OF Q20	20%	OF R20

OF = óleo fusel

OFB = óleo fusel bruto

OFB Geroma = Óleo fusel bruto fornecido por *Geroma do Brasil Indústria e Comércio Ltda., Ponta Grossa, PR*

OFB Usiban = Óleo fusel bruto fornecido por Usiban - Açúcar e Álcool Bandeirantes S.A., Bandeirantes, PR

OFS = óleo fusel seco com peneira molecular

Álcool isoamílico (fração OF) = álcool isoamílico (fração destilada do óleo fusel)

Misturas A, B, G, H, M e N = gasolina A

Misturas C, D, I, J, O e P = gasolina C

Misturas E, F, K, L, Q e R = gasolina de aviação

1, 5, 10, 15 e 20 = porcentagem de óleo fusel ou álcool isoamílico na amostra de gasolina

Fonte: Autora.

2.5.1 Curva de destilação

Os ensaios de destilação foram realizados no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, tomando-se 100 mL da amostra de gasolina contendo o óleo fusel ou o álcool isoamílico em balão de vidro especial e submetido a aquecimento controlado em destilador de solventes Q286. O ensaio foi realizado seguindo as normas ABNT NBR 9619 (Produtos de Petróleo – Determinação da Faixa de Destilação).

2.5.2 Tolerância à água

O ensaio de tolerância à água foi realizado no LaQuiBio - Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia do Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina. Segundo o método da proveta, que consiste em adicionar 80 mL da amostra em uma proveta de 100 mL e completar o volume com solução tampão de fosfato de potássio e agitar, anotando posteriormente a variação do volume da fase aquosa. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 6577 (Combustíveis para aviação - Determinação da tolerância à água).

2.5.3 Massa específica

O ensaio de massa específica foi realizado no Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, utilizando densímetro graduado em unidades de massa específica conforme as especificações ASTM E100 ou ISO 649-1 a temperatura ambiente (20 °C), de acordo com a norma ABNT NBR 7148 (Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro).

2.5.4 Corrosividade ao cobre

O ensaio de corrosividade ao cobre foi realizado no Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Consiste em avaliar alterações em uma lâmina de cobre imersa na amostra a 50 °C durante 3 horas para gasolina automotiva e 100 °C durante 2 horas para gasolina de aviação. O teste foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR-14359

(Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre) e ASTM D-130 (Detectation of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Cooper Strip Varnish Test).

2.5.5 Poder calorífico

Os ensaios de poder calorífico superior - PCS foram realizados com o auxílio de uma bomba calorimétrica IKA modelo C 2000 no Instituto de Tecnologia do Paraná, localizado em Curitiba, PR de acordo com a norma ASTM D240 (Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados todos os resultados que dizem respeito aos ensaios físico-químicos: cor e aspectos das amostras com gasolinas e aditivos, teor de água e miscibilidade do óleo fusel e do álcool isoamílico nos combustíveis, poder calorífico, teor de chumbo, curvas de destilação, corrosividade ao cobre, massa específica e tolerância à água das misturas.

Inicialmente foi avaliada a possibilidade de adição de óleo fusel e álcool isoamílico nas amostras das gasolinas automotivas e de aviação verificando a homogeneidade das misturas, bem como a cor e o aspecto das mesmas. As amostras miscíveis foram submetidas aos testes físico-químicos estipulados pelas respectivas Resoluções ANP. Para investigar comportamentos como potência, rendimento e autonomia que os aditivos poderiam atribuir às gasolinas foram realizadas as análises de poder calorífico, massa específica e tolerância à água. O perfil de volatilidade e formação de resíduos foi traçado a partir das curvas de destilação. Possíveis danos ao motor causados pelos aditivos são discutidos considerando-se as análises de corrosividade ao cobre.

3.1 Teor de água e miscibilidade do óleo fusel e álcool isoamílico na gasolina

O resultado de miscibilidade, ou seja, a formação de misturas homogêneas do óleo fusel e do álcool isoamílico com a gasolina automotiva e de aviação foram registrados no Quadro 2. Geralmente, os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto que compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares. Nos álcoois o grupo hidroxila (-OH) introduz um momento de dipolo na estrutura do hidrocarboneto não polar, sendo este momento dipolar mais acentuado em álcoois de cadeia curta (C1-C3). Já os álcoois superiores são menos polares devido às suas cadeias de hidrocarbonetos mais longas, apresentando maior solubilidade na gasolina tipo A e na gasolina de aviação (SARATHY et al., 2014).

Foi determinado o percentual de água no óleo fusel bruto e óleo fusel após secagem com peneira molecular. Foi também determinado o teor de água no álcool isoamílico separado por destilação fracionada do óleo fusel e no álcool isoamílico P.A. adquirido comercialmente. Óleo fusel com teor de água acima de 7% constitui mistura homogênea apenas com a gasolina automotiva tipo C (contendo 27% de etanol) em todas as proporções testadas, de 1 a 20%, exatamente devido à compatibilidade de polaridade entre o álcool de cadeia curta e a água (ambos polares).

Quadro 2 - Teor de água nos aditivos alternativos (óleo fusel e álcool isoamílico), e efeito do etanol e álcoois superiores na formação de misturas homogêneas e estáveis com a gasolina automotiva e de aviação.

ADITIVOS ALTERNATIVOS PARA A GASOLINA	GASOLINA AUTOMOTIVA		GASOLINA DE AVIAÇÃO
	Tipo A	Tipo C (27% etanol)	GAV 100 LL (chumbo tetraetila)
ÓLEO FUSEL BRUTO Geroma (11,95 % água) 1% OFB Geroma 5% OFB Geroma 10% OFB Geroma 15% OFB Geroma 20% OFB Geroma	MISTURAS <u>A</u> A1 turva/bifásica A5 bifásica A10 bifásica A15 bifásica A20 bifásica	MISTURAS <u>C</u> C1 homogênea C5 homogênea C10 homogênea C15 homogênea C20 homogênea	MISTURAS <u>E</u> E1 turva/bifásica E5 bifásica E10 bifásica E15 bifásica E20 bifásica
ÓLEO FUSEL BRUTO Usiban (7,21 % água) 1% OFB Usiban 5% OFB Usiban 10% OFB Usiban 15% OFB Usiban 20% OFB Usiban	MISTURAS <u>B</u> B1 turva/bifásica B5 bifásica B10 bifásica B15 bifásica B20 bifásica	MISTURAS <u>D</u> D1 homogênea D5 homogênea D10 homogênea D15 homogênea D20 homogênea	MISTURAS <u>F</u> F1 turva/bifásica F5 bifásica F10 bifásica F15 bifásica F20 bifásica
ÓLEO FUSEL SECO Geroma (8,75 % água) 1% OFS Geroma 5% OFS Geroma 10% OFS Geroma 15% OFS Geroma 20% OFS Geroma	MISTURAS <u>G</u> G1 turva/bifásica G5 bifásica G10 bifásica G15 bifásica B20 bifásica	MISTURAS <u>I</u> I1 homogênea I5 homogênea I10 homogênea I15 homogênea I20 homogênea	MISTURAS <u>K</u> K1 turva/bifásica K5 bifásica K10 bifásica K15 bifásica K20 bifásica
ÓLEO FUSEL SECO Usiban (2,62 % água) 1% OFS Usiban 5% OFS Usiban 10% OFS Usiban 15% OFS Usiban 20% OFS Usiban	MISTURAS <u>H</u> H1 homogênea H5 homogênea H10 homogênea H15 homogênea H20 homogênea	MISTURAS <u>J</u> J1 homogênea J5 homogênea J10 homogênea J15 homogênea J20 homogênea	MISTURAS <u>L</u> L1 homogênea L5 homogênea L10 homogênea L15 homogênea L20 homogênea
ÁLCOOL ISOAMÍLICO [Fração destilada do OF] (0,9% água) 1% 5% 10% 15% 20%	MISTURAS <u>M</u> M1 homogênea M5 homogênea M10 homogênea M15 homogênea M20 homogênea	MISTURAS <u>O</u> O1 homogênea O5 homogênea O10 homogênea O15 homogênea O20 homogênea	MISTURAS <u>Q</u> Q1 homogênea Q5 homogênea Q10 homogênea Q15 homogênea Q20 homogênea
ÁLCOOL ISOAMÍLICO P.A. (<1% água) 1% 5% 10% 15% 20%	MISTURAS <u>N</u> N1 homogênea N5 homogênea N10 homogênea N15 homogênea N20 homogênea	MISTURAS <u>P</u> P1 homogênea P5 homogênea P10 homogênea P15 homogênea P20 homogênea	MISTURAS <u>R</u> R1 homogênea R5 homogênea R10 homogênea R15 homogênea R20 homogênea

Fonte: Autora.

As amostras de gasolina contendo óleo fusel ou álcool isoamílico foram observadas durante 7 dias afim de comprovar a separação ou não da fase homogênea em cada mistura. As misturas A1, B1, E1, F1, G1 e K1 inicialmente turvas, após algumas horas de repouso separaram-se em duas fases que se apresentaram como pequenas e discretas gotículas acumuladas ao fundo do tubo de ensaio. À medida que as amostras bifásicas são constituídas, quanto maior o percentual de óleo fusel em mistura com a gasolina, mais nítida se torna a separação de fases, principalmente se o óleo fusel com teor de água maior que 7% for adicionado à gasolina tipo A e à gasolina de aviação, que não receberam aditivo ou receberam aditivo com característica apolar.

Óleo fusel seco Usiban, que contém 2,62% de água, e ambas amostras de álcool isoamílico que contêm menos de 1% de água, não apresentam caráter polar pois possuem valores de umidade extremamente baixos. Devido a serem constituídos de álcoois superiores, que são menos afetados pelo momento dipolar introduzido através do grupo hidroxila na molécula, possuem completa miscibilidade com todas as gasolinas.

3.2 Cor e aspecto especificados pela ANP para gasolina automotiva e de aviação

As Resoluções ANP 40 de 2013 e ANP 5 de 2009 que especificam a gasolina automotiva tipo A e tipo C, assim como a gasolina de aviação, respectivamente, estabelecem as características para os combustíveis, entre estas a cor, variando de incolor a amarelada para a gasolina automotiva e azulada para a gasolina de aviação, sendo ambas de aspecto límpido e isentas de impurezas. Todas as misturas miscíveis mantiveram-se dentro das especificações de cor e aspecto.

3.3 Poder calorífico das misturas de óleo fusel ou álcool isoamílico com a gasolina automotiva ou de aviação

O poder calorífico (PC) é a quantidade de energia por unidade de massa, ou de volume no caso de gases, liberada na oxidação de um combustível. O poder calorífico superior - P.C.S. - é dado pela soma da energia liberada na forma de calor com a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação. O poder calorífico inferior - P.C.I. - é a energia líquida liberada na forma de calor. Para combustíveis que não contenham hidrogênio na sua composição, o valor de P.C.S. é igual ao do P.C.I., pois não há formação de água e consequentemente não há energia gasta na sua vaporização. O PCS está relacionado à quantidade de energia liberada pela combustão do referido combustível em um calorímetro de

volume constante com recuperação de toda a energia de vaporização da água, enquanto que no PCI a energia consumida para vaporizar a água é desconsiderada (FRANCESQUETT et al., 2013).

Este parâmetro sofre grande influência dos elementos H, C e O, sendo seu valor aumentado pelos dois primeiros (C e H) e diminuído pelo último (O). Nos álcoois um aumento no peso molecular corresponde a uma diminuição no conteúdo de oxigênio e aumento no conteúdo de carbono e hidrogênio, aumentando seu poder calorífico (SARATHY et al., 2014).

Os resultados obtidos para poder calorífico superior das amostras de gasolina automotiva tipo A e tipo C; gasolina de aviação; óleo fusel Geroma; óleo fusel Usiban; álcool isoamílico (fração destilada do OF) e álcool isoamílico P.A. estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Teor de água ou presença de aditivo convencional usado no Brasil e resultados dos testes de poder calorífico superior das gasolinas automotivas, gasolina de aviação e aditivos alternativos.

Amostras de gasolina e aditivos alternativos	Teor de água ou aditivo convencional	Poder calorífico superior (J g ⁻¹)		
		Ensaio 1	Ensaio 2	MÉDIA
Gasolina de aviação	Chumbo tetraetila	45,560	45,485	45,523
Gasolina automotiva tipo A	-	43,423	43,354	43,389
Gasolina automotiva tipo C	27% Etanol	37,570	37,470	37,520
Óleo fusel bruto Geroma	11,95% - # 12,88%	31,524	31,505	31,515
Óleo fusel seco Geroma	8,75 %	34,727	34,700	34,714
Óleo fusel bruto Usiban	7,21% - # 8,16%	34,473	34,493	34,483
Óleo fusel seco Usiban	2,62 %	37,503	37,136	37,320
Álcool isoamílico (fração destilada do óleo fusel)	0,9 %	37,708	37,605	37,657
Álcool isoamílico P.A. (comercial)	# < 1	-	-	37,600

valor informado pelo fornecedor da amostra

Fonte: Autora.

Iniciando pela gasolina de aviação, observa-se que esta apresenta o maior poder calorífico entre os combustíveis e isto decorre principalmente de dois fatores: primeiro, sua composição constituída de hidrocarbonetos, ou seja, moléculas compostas exclusivamente de

C e H, ambos os elementos que influenciam o aumento deste parâmetro; segundo, a presença do aditivo chumbo tetraetila que traz consigo 4 grupos etila por molécula, que além de não apresentar nenhum Oxigênio como é o caso da maioria dos aditivos, não é polar e não retém água.

A gasolina automotiva tipo A, assim como a gasolina de aviação, é composta de hidrocarbonetos sem adição de nenhum aditivo, apresentando o segundo maior valor. Comparando-se as amostras de gasolina automotiva tipo A e tipo C, é possível notar uma significativa diferença entre elas, demonstrando a influência dos compostos oxigenados no poder calorífico, já que a gasolina automotiva tipo C que possui etanol como aditivo antidetonante apresenta menor valor para o PCS.

Em relação às amostras de óleo fusel, nota-se que há duas variáveis que influenciam diretamente o valor de poder calorífico, o teor de água e a origem de cada óleo. O óleo fusel seco Usiban, com menor percentual de água, apresenta o maior valor de poder calorífico, seguido do óleo fusel seco Geroma e óleo fusel bruto Usiban, ambos com valores similares devido aos teores de umidade semelhantes. Por fim, com menor poder calorífico, tem-se o óleo fusel bruto Geroma que contém o maior percentual de água. É importante observar a diferença nos teores de água entre as duas amostras de óleo fusel bruto, acarretada pelas prováveis diferenças nos processos fermentativos a partir dos quais o óleo fusel é obtido como coproduto.

A partir dos valores determinados experimentalmente (Tabela 3), pode-se calcular o poder calorífico superior para cada uma das misturas homogêneas e estáveis de óleo fusel ou álcool isoamílico nas amostras de gasolina automotiva ou de aviação através de média ponderada (equação 1). Os valores obtidos são representados na Tabela 4.

$$PC_{total} = \frac{PC_{comb} \times \%_{comb} + PC_{adit} \times \%_{adit}}{100} \quad (1)$$

Onde,

PC_{comb} = poder calorífico do combustível $\%_{comb}$ = porcentagem do combustível (v/v)

PC_{adit} = poder calorífico do aditivo $\%_{adit}$ = porcentagem do aditivo(v/v)

PC_{total} = poder calorífico da mistura

Tabela 4 - Poder calorífico superior calculado para as misturas de gasolina automotiva e gasolina de aviação com adição de óleo fusel ou álcool isoamílico.

Misturas homogêneas da gasolina de aviação (GAV 100 LL) e gasolina automotiva (tipo A e tipo C) com óleo fusel (bruto e seco) ou álcool isoamílico (destilado ou padrão analítico) - continua	Poder calorífico (kJ g⁻¹)
AMOSTRA DE GASOLINA DE AVIAÇÃO (c/ chumbo tetraetila)	*45,5
+ ÓLEO FUSEL SECO (OFS) USIBAN	
GAV 100 LL + OFS Usiban (1%)	45,4
GAV 100 LL + OFS Usiban (5%)	45,1
GAV 100 LL + OFS Usiban (10%)	44,7
GAV 100 LL + OFS Usiban (15%)	44,3
GAV 100 LL + OFS Usiban (20%)	43,9
+ ÁLCOOL ISOAMÍLICO (FRAÇÃO DESTILADA DO ÓLEO FUSEL)	
GAV 100 LL + álcool isoamílico (fração OF) (1%)	45,5
GAV 100 LL + álcool isoamílico (fração OF) (5%)	45,1
GAV 100 LL + álcool isoamílico (fração OF) (10%)	44,7
GAV 100 LL + álcool isoamílico (fração OF) (15%)	44,3
GAV 100 LL + álcool isoamílico (fração OF) (20%)	43,9
+ ÁLCOOL ISOAMÍLICO P.A. (PADRÃO ANALÍTICO)	
GAV 100 LL + álcool isoamílico P.A. (1%)	45,4
GAV 100 LL + álcool isoamílico P.A. (5%)	45,1
GAV 100 LL + álcool isoamílico P.A. (10%)	44,7
GAV 100 LL + álcool isoamílico P.A. (15%)	44,3
GAV 100 LL + álcool isoamílico P.A. (20%)	43,9
AMOSTRA DE GASOLINA AUTOMOTIVA TIPO A	*43,4
+ ÓLEO FUSEL SECO (OFS) USIBAN	
Gasolina automotiva tipo A + óleo fusel seco (OFS) Usiban (1%)	43,3
Gasolina automotiva tipo A + óleo fusel seco (OFS) Usiban (5%)	43,1
Gasolina automotiva tipo A + óleo fusel seco (OFS) Usiban (10%)	42,8
Gasolina automotiva tipo A + óleo fusel seco (OFS) Usiban (15%)	42,5
Gasolina automotiva tipo A + óleo fusel seco (OFS) Usiban (20%)	42,2
+ ÁLCOOL ISOAMÍLICO (FRAÇÃO DESTILADA DO ÓLEO FUSEL)	
Gasolina automotiva tipo A+ álcool isoamílico (fração OF) (1%)	43,3
Gasolina automotiva tipo A+ álcool isoamílico (fração OF) (5%)	43,1
Gasolina automotiva tipo A+ álcool isoamílico (fração OF) (10%)	42,8
Gasolina automotiva tipo A+ álcool isoamílico (fração OF) (15%)	42,6
Gasolina automotiva tipo A+ álcool isoamílico (fração OF) (20%)	42,2
+ ÁLCOOL ISOAMÍLICO P.A. (PADRÃO ANALÍTICO)	
Gasolina automotiva tipo A + álcool isoamílico PA (1%)	43,3
Gasolina automotiva tipo A + álcool isoamílico PA (5%)	43,1
Gasolina automotiva tipo A + álcool isoamílico PA (10%)	42,8
Gasolina automotiva tipo A + álcool isoamílico PA (15%)	42,5
Gasolina automotiva tipo A + álcool isoamílico PA (20%)	42,2

Misturas homogêneas da gasolina de aviação (GAV 100 LL) e gasolina automotiva (tipo A e tipo C) com óleo fusel (bruto e seco) ou álcool isoamílico (destilado ou padrão analítico) - conclusão	Poder calorífico (kJ g⁻¹)
AMOSTRA DE GASOLINA AUTOMOTIVA TIPO C (c/ etanol)	*37,5
+ ÓLEO FUSEL BRUTO (OFB) GEROMA	
Gasolina automotiva tipo C + OFB Geroma (1%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFB Geroma (5%)	37,2
Gasolina automotiva tipo C + OFB Geroma (10%)	36,9
Gasolina automotiva tipo C + OFB Geroma (15%)	36,6
Gasolina automotiva tipo C + OFB Geroma (20%)	36,3
+ ÓLEO FUSEL SECO (OFS) GEROMA	
Gasolina automotiva tipo C + OFS Geroma (1%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Geroma (5%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Geroma (10%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Geroma (15%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Geroma (20%)	37,5
+ ÁLCOOL ISOAMÍLICO (FRAÇÃO DESTILADA DO ÓLEO FUSEL)	
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico (fração OF) (1%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico (fração OF) (5%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico (fração OF) (10%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico (fração OF) (15%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico (fração OF) (20%)	37,5
+ ÓLEO FUSEL BRUTO (OFB) USIBAN	
Gasolina automotiva tipo C + OFB Usiban (1%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFB Usiban (5%)	37,4
Gasolina automotiva tipo C + OFB Usiban (10%)	37,2
Gasolina automotiva tipo C + OFB Usiban (15%)	37,1
Gasolina automotiva tipo C + OFB Usiban (20%)	36,9
+ ÓLEO FUSEL SECO (OFS) USIBAN	
Gasolina automotiva tipo C + OFS Usiban (1%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Usiban (5%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Usiban (10%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Usiban (15%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + OFS Usiban (20%)	37,5
+ ÁLCOOL ISOAMÍLICO (PADRÃO ANALÍTICO)	
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico PA (1%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico PA (5%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico PA (10%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico PA (15%)	37,5
Gasolina automotiva tipo C + álcool isoamílico PA (20%)	37,5

* Valores determinados experimentalmente.

Fonte: Autora.

Quanto maior o poder calorífico de um combustível, maior será a autonomia do motor. Devido à alta exigência dos motores das aeronaves, o poder calorífico do combustível de aviação tem extrema importância. Este parâmetro carrega informação sobre a quantidade de energia necessária para a execução do trabalho na unidade de tempo (potência). O

funcionamento da aeronave depende da disponibilidade de certa quantidade mínima predeterminada de energia como calor, conseqüentemente, uma redução na energia térmica abaixo desse mínimo é acompanhada de um aumento do consumo de combustível (KUMAR et al., 2019).

Sabendo da extrema importância do poder calorífico, principalmente para a gasolina de aviação, para que não haja perda de desempenho, o ideal seria que se tivesse a menor variação possível em relação ao combustível original, com o acréscimo dos aditivos propostos. Observa-se na Tabela 3, que as misturas homogêneas com álcool isoamílico PA, álcool isoamílico (fração destilada do OF) e óleo fusel seco Usiban nas proporções 1 e 5% demonstraram valores iguais ou muito próximos àqueles do combustível original, sendo amostras com potencial mais promissor.

Em relação às amostras com gasolina automotiva tipo A, nota-se pequena diminuição do poder calorífico conforme a fração de aditivo adicionado aumenta, porém até mesmo as misturas com maiores proporções de aditivo (20%) apresentaram valores superiores ao da gasolina automotiva tipo C. Por possuir cadeia mais longa, o álcool isoamílico atribui ao combustível maior poder calorífico e, conseqüentemente, maior autonomia, enquanto o etanol diminui o valor do parâmetro devido ao menor tamanho de sua cadeia. As misturas com gasolina automotiva tipo C expressaram valores iguais ao da gasolina original, exceto nas proporções 5, 10, 15 e 20% de adição de ambas as amostras de óleo fusel bruto, que apresentaram pequeno desvio do valor devido a presença de água. Portanto, considera-se que adições de até 20% de álcool isoamílico à gasolina automotiva poderiam ser realizadas sem afetar negativamente o poder calorífico do combustível.

3.4 Curvas de destilação

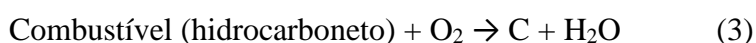
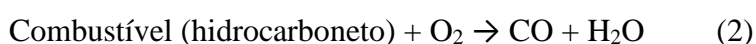
O ensaio de destilação é criticamente importante para as gasolinas automotivas e de aviação, pois possibilita definir um perfil de volatilidade do combustível permitindo prever seu comportamento no motor desde a partida até o desempenho, assim como possíveis alterações. A fração de 10% de combustível evaporado está associada ao teor de frações leves presentes no combustível, e sua temperatura de evaporação correspondente deve ser baixa o suficiente para que não haja dificuldades na partida a frio, ou seja, baixo teor dessas frações mais leves podem causar problemas de ignição. A volatilidade de faixa intermediária, temperatura de evaporação

para 50% de combustível evaporado, deve ser ajustada para fornecer aquecimento rápido e funcionamento suave, potência, aceleração e proteção contra congelamento do carburador. A temperatura de evaporação para 90% de combustível evaporado deve ser regulada para fornecer economia de combustível e diluição mínima do óleo lubrificante, sendo que o excesso dessas frações pesadas pode aumentar os depósitos carboníferos no motor e promover condensação nas paredes dos cilindros (AMINE et al., 2018).

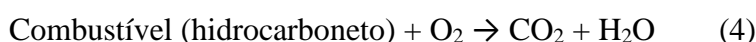
O resíduo da destilação é o material líquido, constituído principalmente de vapores condensados, deixados no frasco após o final da destilação, sendo seu volume medido transferindo-o para uma proveta graduada apropriada. Estes resíduos indicam a presença de componentes de alto ponto de ebulição, influenciando significativamente o grau de formação de depósitos sólidos de combustão (SPEIGHT; EL-GENDY, 2018).

A queima de um combustível envolve simultaneamente reações de combustão completas e incompletas, de acordo com a quantidade de oxigênio disponível. A quantidade de depósitos sólidos formados está relacionado com estas reações, sendo que maiores quantidades associam-se a mais reações de combustão incompleta da gasolina e, conseqüentemente, às emissões de monóxido de carbono (equação 2) e de fuligem (equação 3), enquanto que menores quantidades de depósitos carboníferos são associadas a reações de combustão completas (equação 4) e a queima mais eficiente do combustível (MENDES; BARBEIRA, 2013).

Reações de combustão incompleta:



Reação de combustão completa:



A seguir, são apresentados os resultados das curvas de destilação para as amostras contendo gasolina de aviação e gasolina automotiva tipo C em mistura com álcool isoamílico ou óleo fusel. Na Tabela 5 estão os valores para a temperatura de destilação de cada fração evaporada, porcentagem de volume destilado e quantidade de resíduo da destilação para misturas com gasolina de aviação.

Tabela 5 – Temperatura, porcentagem de destilado e resíduo da destilação das amostras de gasolina de aviação (GAV 100 LL) com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico ou óleo fusel.

	Aditivo antidetonante/ octanagem (%)	Ponto inicial de ebulição PIE (°C)	10% evaporado (°C)	40% Evaporado (°C)	50% evaporado (°C)	90% evaporado (°C)	Ponto final de ebulição PFE (°C)	Resíduo da destilação (% volume)
Especificação ANP 5/2009	-	-	Máximo 75 °C	Mínimo 75 °C	Máximo 105 °C	Máximo 135 °C	Máximo 170 °C	Máximo 1,5 %
Gasolina de aviação GAV 100 LL	Chumbo tetraetila (0,56 g L ⁻¹ de chumbo)	32,74	66,98	87,02	100,44	111,28	138,31	0,91
Misturas com álcool isoamílico comercial	1%	33,92	82,23	100,34	102,35	107,4	120	1,12
	5%	61,09	90,27	102,35	102,35	108,4	131	0,93
	10%	50,02	92,29	101,34	102,35	107,4	128	0,71
	15%	61,09	95,31	102,35	102,35	109,4	136	0,77
	20%	50,02	92,29	102,35	103,36	114,4	137	0,65
Misturas com álcool isoamílico destilado de óleo fusel	1%	37,93	84,21	100,32	102,33	106,35	120	1,19
	5%	42,96	84,22	101,32	101,32	107,36	129	1,03
	10%	44,97	92,27	101,32	102,33	107,36	136	0,41
	15%	66,10	96,29	102,33	103,33	109,37	135	0,49
	20%	35,92	81,20	101,32	102,33	112,39	129	0,47
Misturas com óleo fusel seco Usiban	1%	50,89	90,12	101,19	102,19	108,23	134	0,65
	5%	43,85	84,09	100,18	102,19	109,23	124	0,99
	10%	57,93	86,10	99,18	101,19	109,23	117	0,91
	15%	65,98	76,04	102,19	103,20	108,23	128	0,85
	20%	62,96	84,09	101,19	103,20	115,27	152	0,30

Fonte: Autora.

Na primeira linha da Tabela 5 encontra-se a especificação para a gasolina de aviação comercializada no país de acordo com a Resolução ANP 5. Observa-se que, em geral, adições maiores de aditivo (10, 15 e 20%) à gasolina diminuem a formação de resíduo. A adição de álcool isoamílico ou óleo fusel em maiores frações aumenta o teor de oxigênio no combustível, o que estimula a ocorrência de mais reações completas de combustão. Mesmo com o aumento da quantidade de resíduos em algumas amostras, todos os valores permanecem abaixo do máximo de 1,5% permitido pela Resolução.

Analisando o perfil das curvas de destilação nas Figuras 7, 8 e 9, bem como os valores na Tabela 4, pode ser notado o aumento nas temperaturas de ebulição para as frações leves e intermediárias (até 50% de volume evaporado), comportamento que deve ser decorrente da formação de mistura azeotrópica entre os aditivos e a gasolina. Misturas azeotrópicas se formam quando são misturadas duas ou mais substâncias com temperaturas de ebulição próximas, onde essas substâncias comportam-se como se fossem uma, alterando sua temperatura de ebulição para valores acima ou abaixo da temperatura dos componentes individuais (AHMED; EL-MASRY; BARAKAT, 2018).

Segundo a Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQ) da gasolina de aviação, a faixa de destilação do combustível varia de 30 a 170°C. Quando o álcool isoamílico, com $T_{eb}=131^{\circ}\text{C}$, ou o óleo fusel que é formado majoritariamente de álcool isoamílico, interage com os hidrocarbonetos da gasolina com T_{eb} próximas, a mistura azeotrópica é formada e os valores de temperatura são alterados. Este comportamento impacta negativamente o perfil de volatilidade do combustível, fazendo com que as temperaturas de ebulição para a fração de 10% evaporados sofram um aumento indesejado, o que determina que estes valores extrapolem o limite máximo estipulado pela normativa.

Figura 7 - Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina de aviação com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico PA (comercial).

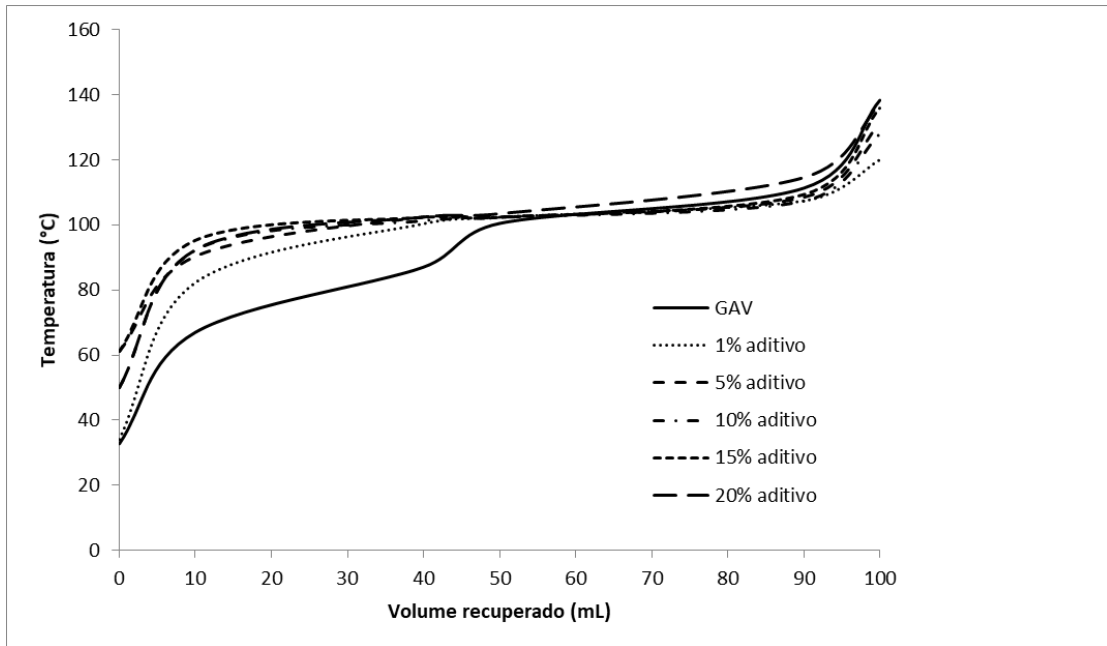


Figura 8 - Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina de aviação com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico (fração destilada de óleo fusel).

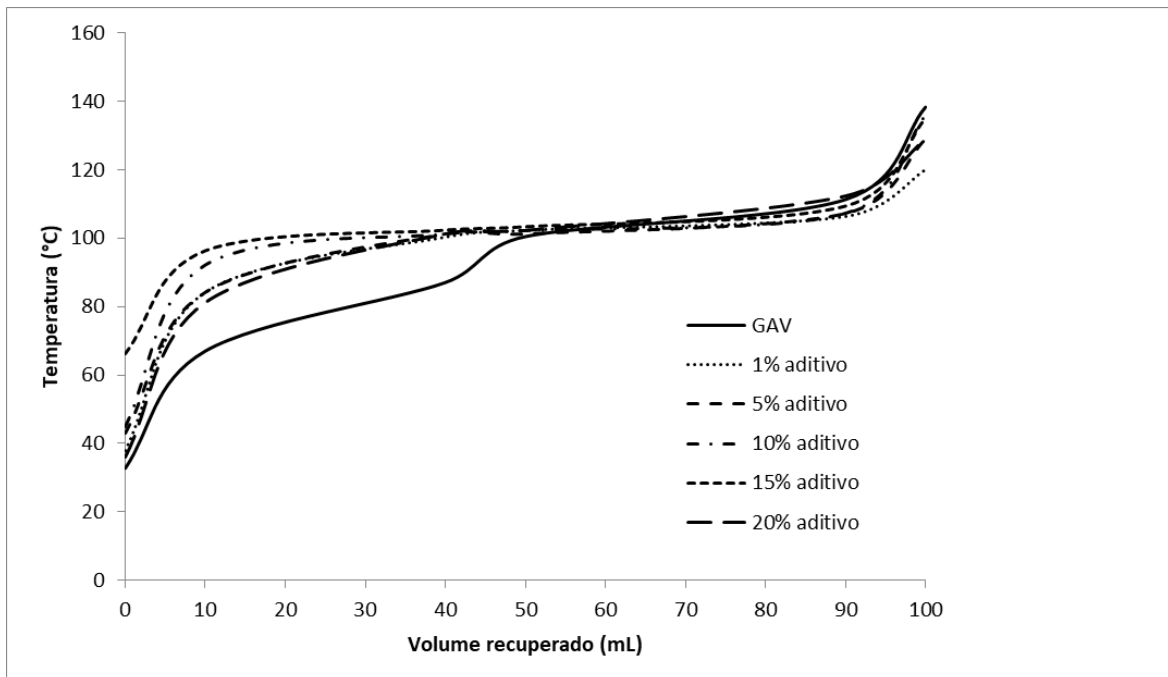
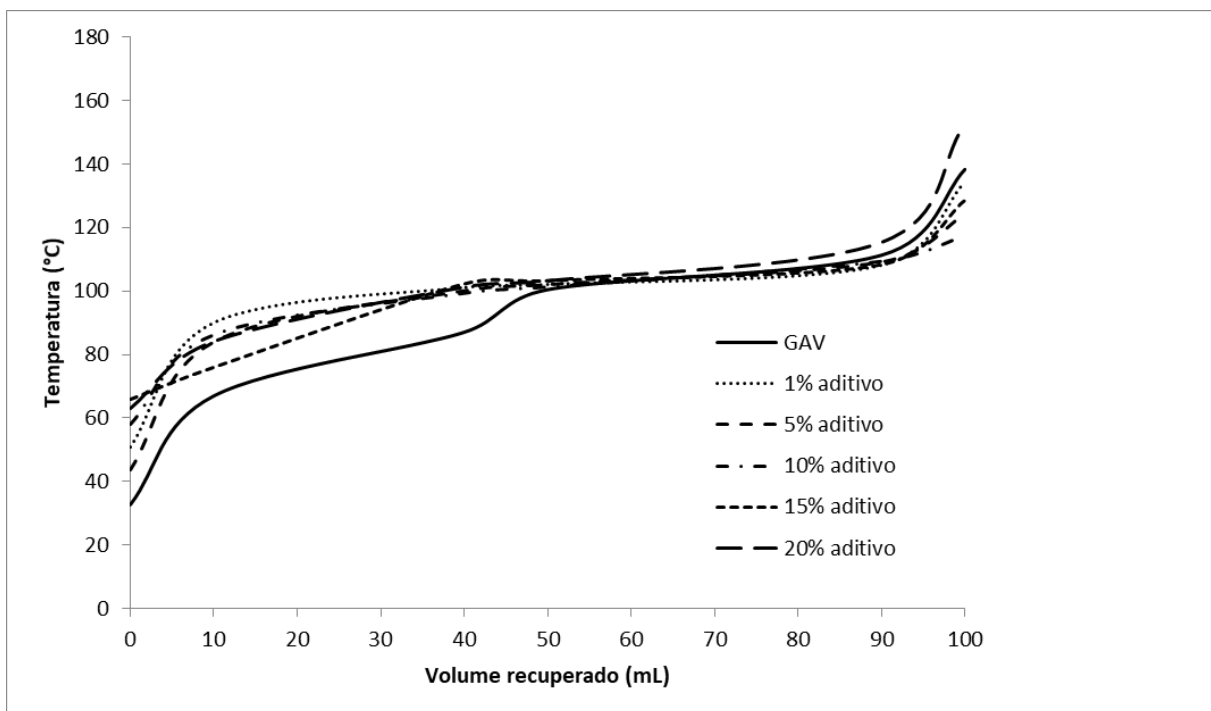


Figura 9 - Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina de aviação com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de óleo fusel seco Usiban.



Na Tabela 6 são mostrados os valores obtidos para as misturas com gasolina automotiva em comparação com os valores descritos pela Resolução ANP 40, e em seguida os diagramas das curvas de destilação para as mesmas.

Tabela 6 - Temperatura, porcentagem de destilado e resíduo da destilação das amostras de gasolina automotiva tipo A, e gasolina automotiva tipo C com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico e 1% de óleo fusel seco Usiban.

	Aditivo antidetonante/ octanagem (%)	Ponto inicial de ebulição PIE (°C)	10% evaporado (°C)	50% evaporado (°C)	90% evaporado (°C)	Ponto final de ebulição PFE (°C)	Resíduo da destilação (% volume)
Especificação ANP 40/2013	-	-	Máximo 65 °C	Máximo 80 °C	Máximo 190 °C	Máximo 215 °C	Máximo 2,0 %
Gasolina automotiva tipo A	-	43,61	57,31	99,58	169,85	219,76	1,07
Gasolina automotiva tipo C	Etanol anidro (27% v/v)	42,77	51,55	73,09	146,10	196,61	0,66
Misturas com álcool isoamílico comercial	1%	36,0	47,97	67,03	133,42	183,72	0,92
	5%	36,5	50,93	69,04	130,41	178,69	1,09
	10%	39,75	51,32	70,93	128,25	171,49	1,30
	15%	40,76	50,82	72,94	130,26	178,53	0,80
	20%	37,74	50,82	74,95	129,26	167,0	1,13
Misturas com álcool isoamílico destilado de óleo fusel	1%	40,87	49,93	68,03	142,48	180,0	1,08
	5%	39,87	48,92	69,04	126,38	180,0	1,15
	10%	42,88	51,94	72,06	130,41	187,0	1,03
	15%	44,90	55,96	74,07	137,45	176,0	0,98
	20%	39,87	48,92	73,06	129,40	165,0	0,95
Mistura com óleo fusel seco Usiban	1%	38,79	49,74	70,89	143,11	188,59	0,42

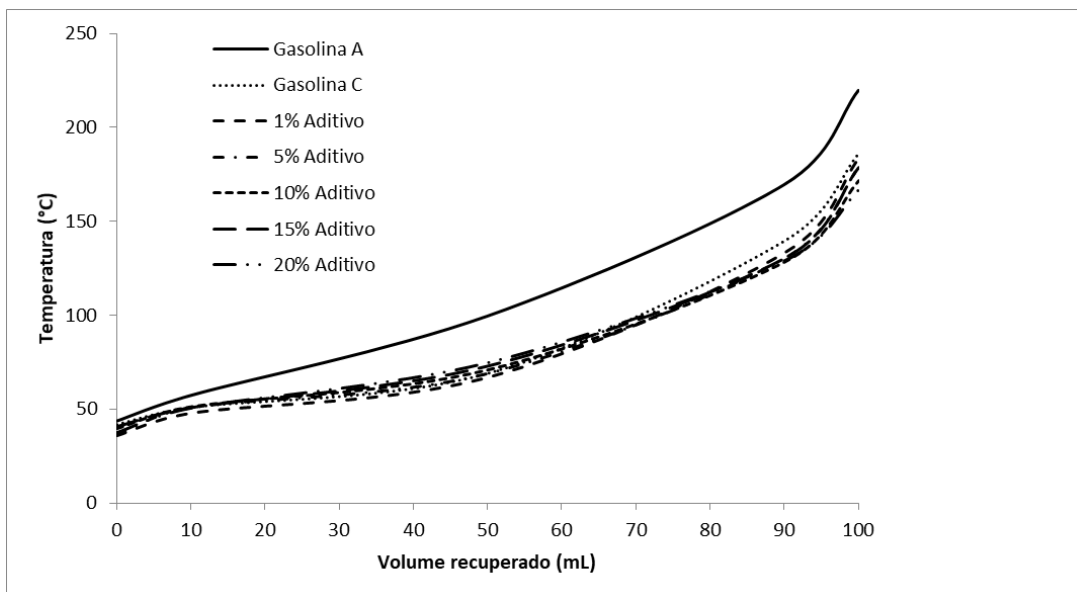
Fonte: Autora.

Segundo a Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQ) da gasolina automotiva tipo C, a faixa de destilação do combustível varia de 30 a 220°C. A curva de destilação de misturas gasolina-álcool tem formato diferente quando comparadas com a curva da gasolina tipo A, devido à mudança na volatilidade como resultado de azeótropos de formação (AHMED; EL-MASRY; BARAKAT, 2018).

A tabela 5 também mostra que se formam misturas azeotrópicas que alteram as temperaturas de ebulição, porém essas alterações são pequenas, pois a gasolina C já é uma mistura azeotrópica, devido à adição de 27% (segundo a resolução MAPA 75) de etanol à gasolina A. Assim, a gasolina C, bem como suas misturas com álcool isoamílico, apresenta temperaturas de ebulição menores em relação à gasolina A, como pode ser observado a partir dos valores da Tabela 6 e das curvas de destilação representadas nas Figuras 10 e 11. A diminuição das temperaturas se torna mais acentuada nas frações intermediárias, nas frações pesadas e no ponto final de ebulição, enquanto a quantidade de resíduo da destilação não sofre grandes alterações (AMINE, 2018).

A utilização do álcool isoamílico como aditivo não causa grandes variações na curva de destilação pois álcoois C3-C8 tendem a ter pontos de ebulição próximos ao ponto médio da faixa da gasolina, podendo ser misturados em concentrações maiores com menor impacto no desempenho (SARATHY, 2014). O perfil de volatilidade observado para as misturas com álcool isoamílico PA (comercial) e álcool isoamílico destilado apresenta valores de temperaturas muito próximos, sendo esses valores levemente mais baixos para o álcool isoamílico PA, devido a sua maior pureza.

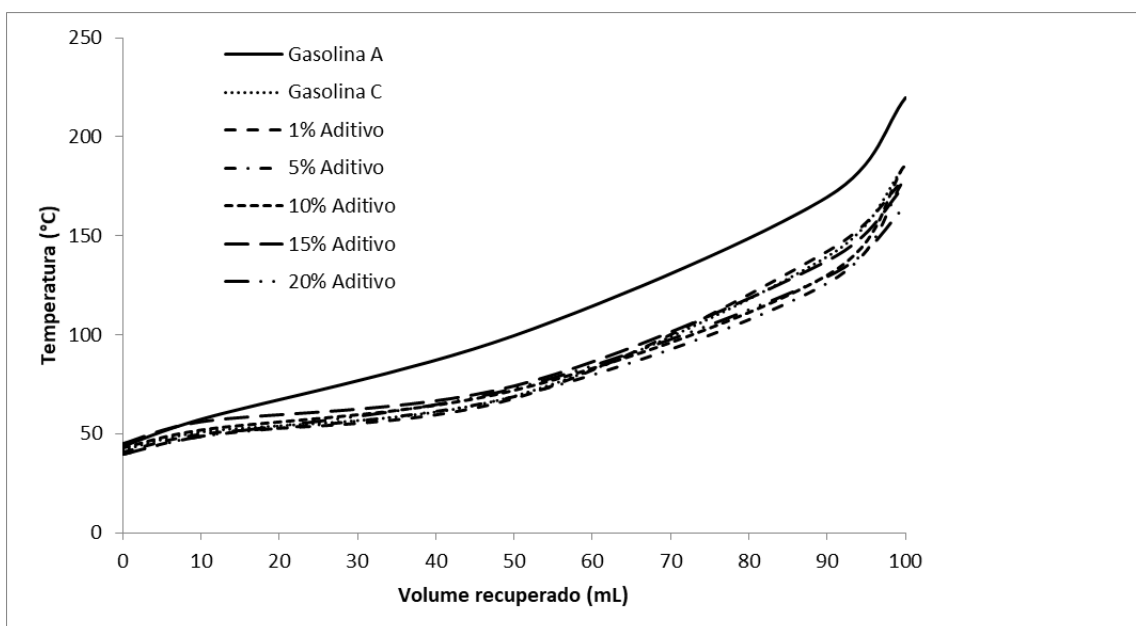
Figura 10 - Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina comum automotiva tipo C & (27% de etanol anidro combustível # - EAC) com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico PA (comercial).



& Resolução ANP 40/2013.

Portaria MAPA 75/2015.

Figura 11 - Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina comum automotiva tipo C & (27% de etanol anidro combustível # - EAC) com adição de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume de álcool isoamílico (fração destilada de óleo fusel).

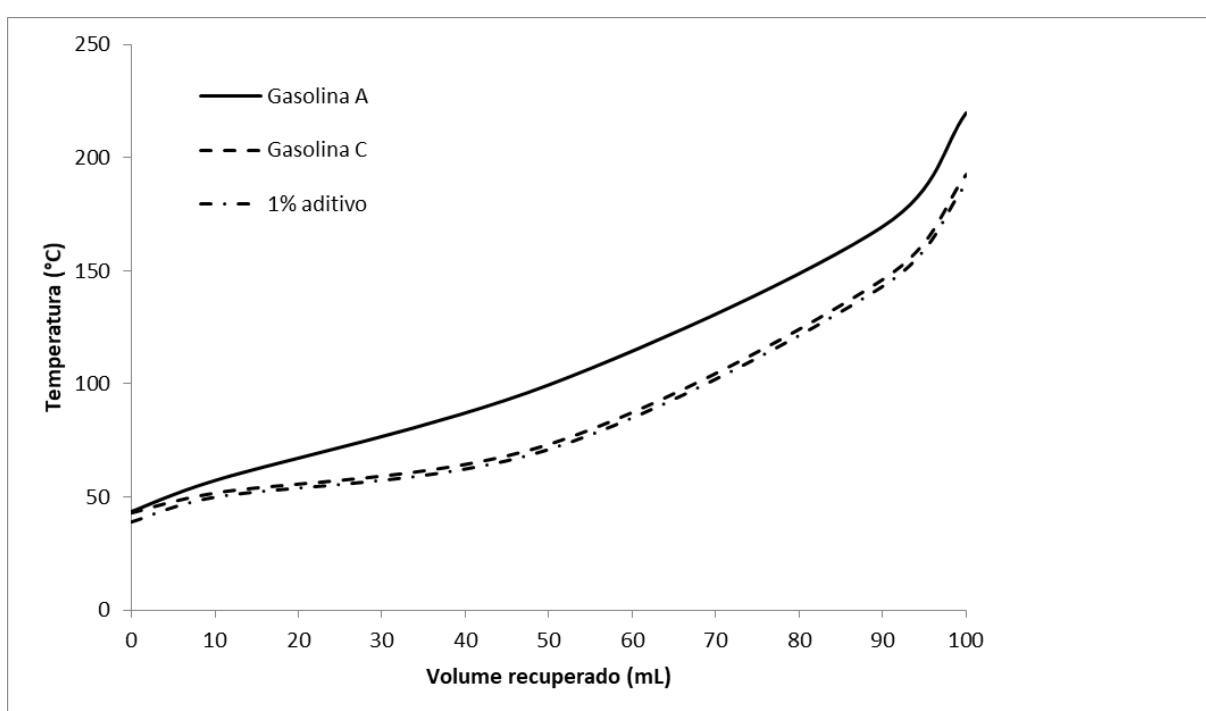


& Resolução ANP 40/2013.

Portaria MAPA 75/2015.

As misturas com óleo fusel bruto não puderam passar por esta análise devido a grande quantidade de água em suas composições. Misturas com óleo fusel seco foram analisadas, porém houve grande formação de resíduo sólido, o que impediu a continuidade das análises. A única mistura com a qual obteve-se sucesso em concluir a análise foi com a proporção de 1% de óleo fusel seco Usiban, que pode ser observada na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama de temperatura versus volume recuperado de gasolina comum automotiva tipo C & (27% de etanol anidro combustível # - EAC) com adição de 1% em volume de óleo fusel seco Usiban.



& Resolução ANP 40/2013.

Portaria MAPA 75/2015.

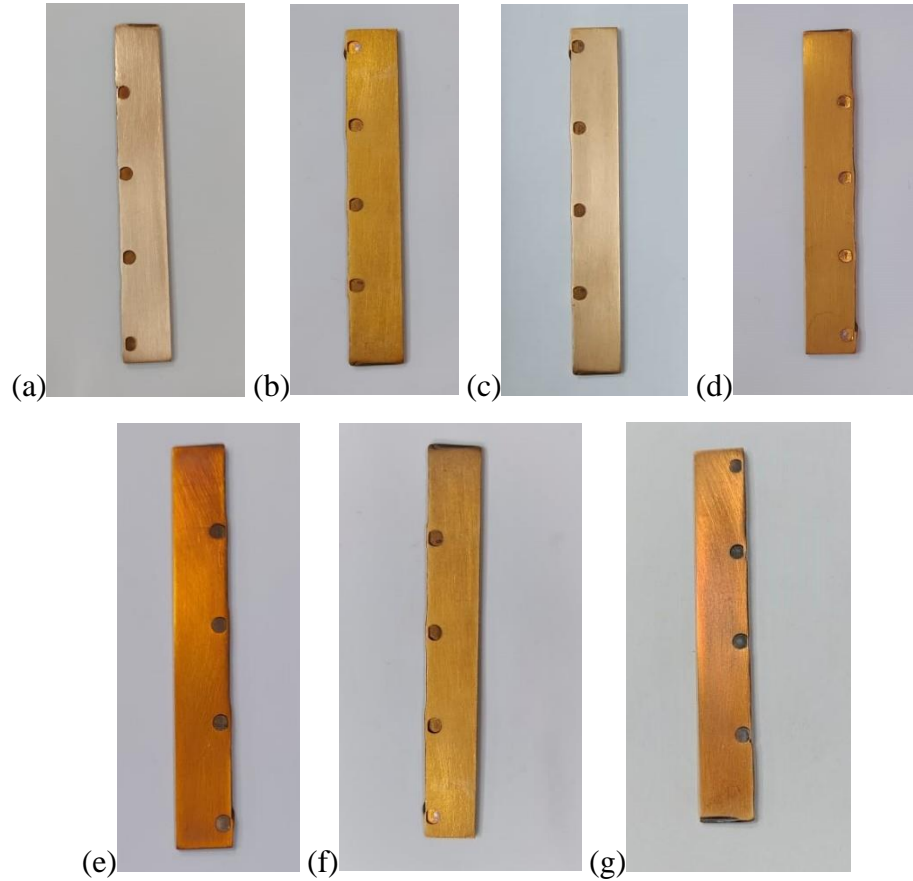
3.5 Corrosividade ao Cobre

Segundo *Handbook of industrial corrosion monitoring (1978)*, “o monitoramento da corrosão pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de um determinado componente de um equipamento, com o objetivo de auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e das suas consequências”. Máquinas e equipamentos constituintes dos sistemas de transporte e armazenamento que utilizam combustíveis derivados de petróleo ou biocombustíveis estão sujeitos à corrosão metálica, sendo assim um tema de extrema relevância, principalmente quando se consideram os dados relacionados ao uso dos combustíveis e os prejuízos causados por estes processos corrosivos (GERGELY et al., 2018).

Entre as principais causas da corrosão em reservatórios de petróleo e derivados estão a presença de H_2S , mercaptanas e ácidos naftênicos. A maior parte dos compostos de enxofre contidos no petróleo são removidos durante o processo de refino, porém os remanescentes ainda afetam as propriedades do combustível. O efeito corrosivo causado por estes varia de acordo com os tipos químicos dos compostos de enxofre presentes, não necessariamente com o teor de enxofre total. Além disso, a presença de água também é um fator de grande influência no processo de corrosão, sendo observada relação diretamente proporcional entre taxa de corrosão e volume de água no combustível. Para biocombustíveis como o etanol combustível, por exemplo, observa-se que o comportamento corrosivo está associado à presença de íons cloreto, sulfato, acetato e água e também ao uso de determinados aditivos, já que o etanol puro não ocasiona corrosão. A acidez do combustível também mostra-se como um fator determinante (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

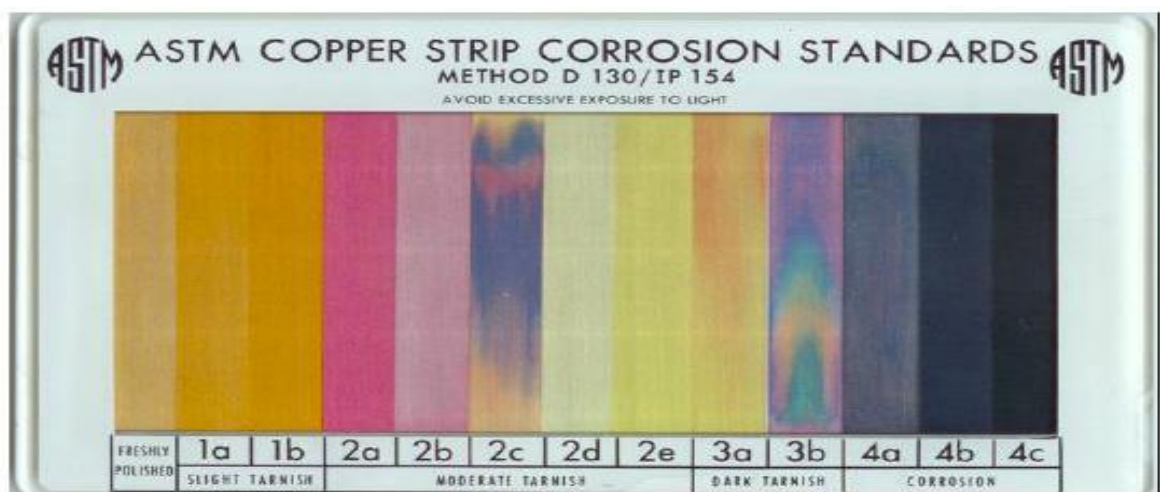
O ensaio de corrosividade ao cobre foi realizado para os combustíveis e os potenciais aditivos, sendo os resultados mostrados na Figura 13. Para análise dos padrões de corrosão, as lâminas foram comparadas ao gabarito informado nas normativas NBR 14359 e ASTM D130, sendo mostrado na Figura 14.

Figura 13 - Lâminas de Cobre virgem (a) exposta à gasolina de aviação (b) exposta a gasolina automotiva C (c) exposta a álcool isoamílico PA (d) exposta à álcool isoamílico (fração OF) (e) exposta à óleo fusel seco Usiban e (f) exposta ao óleo fusel seco Geroma (g).



Fonte: Autora.

Figura 14 - Gabarito para padrões de corrosão ao cobre segundo a norma NBR 14359/ ASTM D130.



Fonte: Resolução ASTM D130.

As gasolinas de aviação (Figura 13. b) e automotiva tipo C (Figura 13. c) apresentaram padrão de corrosão 1b e 1a, respectivamente. Esta diferença pode ser explicada devido ao fato da amostra de gasolina de aviação ser 100% derivada do petróleo, enquanto a gasolina automotiva tipo C apresenta-se em mistura com etanol anidro, que não apresenta caráter corrosivo por não conter água em sua composição.

Comparando-se o álcool isoamílico PA (Figura 13. d) e o álcool isoamílico (fração OF) (Figura 13. e) observa-se corrosão similar, ambas enquadrando-se em padrão de corrosão 1b. As lâminas expostas às amostras de óleo fusel (Figura 13. f e 13. g) também apresentaram similar padrão de corrosão enquadrando-se em 1b. Na Tabela 7, observa-se a relação entre os padrões de corrosão observados para os combustíveis e os bioaditivos em comparação ao gabarito. O valor máximo estipulado pelas normativas tanto da gasolina de aviação (Resolução ANP 807) quanto para a gasolina automotiva (Resolução ANP 5) é 1, sendo assim todos os aditivos encaixaram-se no parâmetro máximo.

Tabela 7 - Padrões de corrosão observados nas lâminas de cobre para os combustíveis e bioaditivos em comparação ao gabarito da norma NBR 14359/ ASTM D130.

Combustível ou bioaditivo	Padrão de corrosão observado
Lâmina virgem	-
Gasolina de aviação	1b
Gasolina automotiva C	1a
Álcool isoamílico PA	1b
Álcool isoamílico (fração OF)	1b
Óleo fusel seco Usiban	1b
Óleo fusel seco Geroma	1b

Fonte: Autora.

3.6 Massa específica

A massa específica (ρ) é um parâmetro físico-químico que relaciona a massa de determinada substância pelo volume ocupado por ela, sendo sua unidade dada em kg/m^3 . Os valores obtidos para as amostras analisadas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Massa específica das amostras.

Amostra	Densidade observada (corrigida para 20°C) em kg/m^3
Gasolina automotiva tipo C	733,4
Gasolina automotiva tipo A	721,3
Gasolina de aviação	702,5
Óleo fusel bruto Geroma	844,9
Óleo fusel seco Geroma	822,5
Óleo fusel bruto Usiban	821,6
Óleo fusel seco Usiban	815,2
Álcool isoamílico (fração OF)	812,9
Álcool isoamílico PA	800,2

Fonte: Autora.

Analisando-se os valores apresentados na Tabela 8 para as gasolinas automotivas tipo A e C, nota-se que a gasolina tipo C apresenta maior valor decorrente da adição do etanol, que segundo a literatura apresenta valor de $\rho = 789 \text{ kg/m}^3$. A gasolina de aviação, por sua vez, apresenta menor densidade para que não haja sobrepeso na aeronave. Comparando as amostras de óleo fusel pode ser observada a influência da água: ambas as amostras de óleo fusel seco apresentam menor valor que seus respectivos óleos brutos. A secagem das amostras com a utilização de peneira molecular reduziu os valores de ambas amostras de óleo fusel devido à retirada de água, composto mais denso ($\rho = 997 \text{ kg/m}^3$). Já em relação as amostras de álcool isoamílico, percebe-se uma pequena variação entre os valores, o que pode ser resultante de uma fração de álcool mais denso destilado do óleo fusel, conferindo ao álcool isoamílico destilado densidade ligeiramente maior.

Para a gasolina automotiva, a massa específica é de extrema importância pois pode ser relacionada à pureza do combustível, visto que a adição de contaminantes (geralmente compostos orgânicos menos densos) em gasolinas adulteradas diminui significativamente seu valor; por este motivo, a ANP estipulou em 2020, na Resolução ANP 807, o valor mínimo de 715 kg/m^3 . A massa específica é um dos fatores responsáveis pela eficiência do motor: quanto maior, menor o consumo, além de melhor autonomia para o veículo. O aumento da massa

específica gera mais energia na combustão e permite que se tenha mais autonomia com o mesmo volume de combustível. Gasolinas adulteradas com menor valor de massa específica podem aumentar a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado devido a reações de combustão incompletas, além de aumentar o consumo de combustível. Para aeronaves e outras embarcações que possuem peso limitado, é uma propriedade crítica, pois afeta o intervalo de reabastecimento (ROMANEL et al., 2018). Como pode ser observado na Tabela 8, todos os aditivos apresentam valor de massa específica superior ao das gasolinas automotivas, sendo assim a adição destes em quaisquer proporção aumentaria o valor, enquadrando-se dentro do estabelecido pela Resolução ANP 807.

Para a gasolina de aviação existe outro ponto importante a se considerar, que não é relevante para a gasolina automotiva: o impacto de um possível sobrepeso causado pelo aumento da densidade do combustível. Por outro lado, a diminuição da densidade pode afetar o intervalo de reabastecimento por aumentar o consumo de combustível, o que é extremamente inviável para aeronaves. Sendo assim espera-se que os aditivos utilizados não apresentem valores de massa específica muito destoantes do valor do combustível. A Resolução ANP 5 para gasolina de aviação não estabelece nenhum valor específico para este parâmetro, porém sabendo que não podem haver grandes variações no valor, foram analisadas as misturas com maior percentual de aditivo adicionado, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de massa específica para algumas misturas com gasolina de aviação.

Amostra	Densidade observada (corrigida para 20°C) em kg/m³	Diferença em relação ao valor da GAV 100LL
GAV 100 LL	702,5	-
GAV 100LL + Álcool isoamílico (fração OF) (20%)	724,6	+ 3,15%
GAV 100LL + OFS Usiban (20%)	725,0	+ 3,20%
GAV 100LL + álcool isoamílico (20%)	722,1	+ 2,79%

Fonte: Autora.

Como se pode observar a partir dos valores apresentados na Tabela 9, mesmo com as maiores adições percentuais de aditivo, no caso 20%, não há grande mudança nos valores de massa específica das amostras em relação à gasolina de aviação, havendo um acréscimo de

3,15, 3,20 e 2,79% para adição de álcool isoamílico (fração OF), óleo fusel seco Usiban e álcool isoamílico respectivamente.

3.7 Tolerância à água

O ensaio de tolerância à água permite avaliar a quantidade de água que um combustível é capaz de tolerar sem que haja separação de fases. Esta propriedade é de suma importância para a gasolina de aviação, pois a separação de fases resulta em significativa perda de qualidade do combustível, diminuindo a octanagem e alterando a volatilidade (AMINE et al., 2018).

Além disso, a separação de fases dentro do tanque de combustível pode ocasionar em sérios acidentes, levando a morte de pilotos e passageiros. Isso acontece porque a umidade do ar, principalmente durante a noite, penetra o tanque, condensando-se em suas paredes. Quando a água, que é polar, entra em contato com a gasolina, que é apolar, ocorre separação de fases devido à falta de miscibilidade entre os dois líquidos, fazendo com que a água fique no fundo do tanque (por ser mais densa que a gasolina). Ao dar partida no avião, a bomba de combustível do motor puxa o líquido do fundo do tanque. Se ali houver água, a mesma não queimará, pois não é combustível, ocasionando falhas no motor e impedindo que haja empuxo na hélice para que o avião decole antes que a pista terrestre acabe. O procedimento utilizado para minimizar os impactos negativos da água no tanque de combustível, é chamado popularmente de “purga”. Esta técnica consiste em abrir a torneira localizada abaixo do tanque, a qual é disposta neste local exatamente para tal finalidade, a fim de descartar a água contida no fundo.

No ensaio de tolerância à água descrito na norma NBR 6577 o combustível é colocado em contato direto com uma solução aquosa afim de se verificar a absorção de água por este combustível. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Tolerância a água das misturas miscíveis com gasolina de aviação em comparação ao valor estipulado pela norma.

Amostra	Mudança de volume (mL)
ANP nº 5	2 (máximo)
GAV 100LL pura	0,5
GAV 100LL + álcool isoamílico PA (20%)	0,7
GAV 100LL + álcool isoamílico (fração OF) (20%)	1,0
GAV 100LL + óleo fusel seco Usiban (20%)	1,3

Fonte: Autora.

O valor máximo de absorção permitido pela norma para gasolina de aviação é de 2 mL, sendo que o combustível puro apresentou 0,5 mL e as misturas aditivadas com álcool isoamílico PA, álcool isoamílico destilado (fração OF) e óleo fusel seco Usiban apresentaram 0,7, 1,0 e 1,3, respectivamente. Mesmo com o aumento nos valores, todos permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela norma.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os primeiros estudos realizados, de miscibilidade e estabilidade das misturas, demonstraram que a homogeneidade entre combustível e aditivo tem influência direta da quantidade de água presente no aditivo. Para combustíveis que não tem caráter polar como as gasolinas de aviação e automotiva tipo A, os aditivos com maior percentual de água como óleo fusel bruto Geroma (11,95%), óleo fusel seco Geroma (8,75%) e óleo fusel bruto Usiban (7,21%) são imiscíveis, portanto não devem ser utilizados. Já a gasolina automotiva tipo C apresenta certo caráter polar decorrente da presença de etanol em sua composição, o que possibilita a adição dos aditivos com maior percentual de água sem que haja divisão de fases. As amostras estáveis (miscíveis) foram então submetidas a análises físico-químicas para averiguar quais as porcentagens com maior viabilidade de implementação no mercado, seguindo os parâmetros exigidos pelas Resoluções ANP 5 e ANP 40.

Possíveis danos ao motor foram elucidados através do ensaio de corrosividade ao cobre, comparando os padrões de corrosão dos aditivos em relação aos combustíveis e ao gabarito ASTM D130. A partir desta análise, foi observado que todos os aditivos utilizados nesta pesquisa apresentaram padrões dentro dos permitidos pela norma, concluindo-se que não causariam malefícios quanto a esse aspecto.

Para gasolina de aviação, o poder calorífico é um parâmetro de extrema importância, pois diminuições em seu valor aumentam o consumo de combustível. Nesse sentido, misturas com 1 e 5% de álcool isoamílico PA, álcool isoamílico destilado (fração OF) e óleo fusel seco Usiban mostraram-se as mais viáveis por causar pequena ou nenhuma variação no valor de poder calorífico. Os valores de massa específica não deveriam sofrer grandes alterações, pois um aumento muito grande poderia causar sobrepeso na aeronave, e uma grande diminuição ocasionaria aumento no consumo. Assim, foram analisadas as misturas com maior percentual de aditivo (20%), verificando-se pequeno aumento de 2,79, 3,15 e 3,20% com álcool isoamílico PA, álcool isoamílico destilado (fração OF) e óleo fusel seco Usiban, respectivamente, em relação ao valor da gasolina de aviação. O ensaio de tolerância a água demonstrou que as adições de 20% de álcool isoamílico PA, álcool isoamílico destilado (fração OF) e óleo fusel seco Usiban aumentam a absorção de água no combustível, porém todos os valores ainda permanecem abaixo do máximo estabelecido pela norma. A grande desvantagem da adição dos bioaditivos na gasolina de aviação é decorrente da formação de azeótropos, fazendo com que as temperaturas de ebulição das frações leves (10%) extrapolem o limite máximo estipulado pela normativa, como pode ser observado pelas curvas de destilação, além de causarem aumento

na formação de resíduos.

Para as gasolinas automotivas, a adição dos aditivos à gasolina tipo A diminuiu ligeiramente os valores de poder calorífico, porém mesmo nas misturas com maior porcentagem de aditivo, os valores ainda são maiores que o da gasolina tipo C. Todas as misturas com gasolina tipo C mantiveram o valor de poder calorífico igual ao da gasolina não aditivada, exceto as misturas com óleo fusel bruto Geroma e óleo fusel bruto Usiban, que apresentaram pequena variação de valor, diminuindo-se conforme aumentava a proporção de aditivo. Apesar de apresentarem-se miscíveis na gasolina automotiva tipo C e não afetarem negativamente o poder calorífico, a partir da curva de destilação foi constatado que o óleo fusel, tanto na forma bruta quanto após secagem, não é recomendado neste combustível por causar grande formação de resíduo, o que pode ocasionar sérios danos ao motor. Já o álcool isoamílico não apresenta tal complicação, mostrando pouquíssima diferença nas temperaturas de destilação em todas as proporções de aditivação. Em relação à massa específica, visto que todos os aditivos individualmente possuem valor maior que o da gasolina automotiva tipo C, todas as misturas seriam vantajosas por aumentarem o parâmetro, aumentando assim o desempenho (potência).

A utilização de álcoois superiores como o álcool isoamílico nas gasolinas, afim de melhorar a qualidade do combustível, parece bastante viável. Por isso etapas subsequentes deste estudo devem considerar análises de teor de álcool, octanagem e ponto de congelamento (para gasolina de aviação), bem como viabilidade econômica dos processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, A. A.; EL-MASRY, A. M. ; BARAKAT, Y. Azeotrope formation in gasoline–ethanol blends. Part 1 – Impact of nonionic on E10 distillation curve. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.27, n.4, p.1167-1175. 2018.
- AKDAG, S. ; YILDIRIM, H. Toward a sustainable mitigation approach of energy efficiency to greenhouse gas emissions in the European countries. **Heliyon**, v.6, n.3, p.e03396. 2020.
- AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. ; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v.32, n.7, p.1910-1916. 2009.
- AMINE, M.; AWAD, E. N.; IBRAHIM, V. ; BARAKAT, Y. Effect of ethyl acetate addition on phase stability, octane number and volatility criteria of ethanol-gasoline blends. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.27, n.4, p.567-572. 2018.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim trimestral de preços e volumes de combustíveis. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletim-trimestral-preco-volumes-combustiveis>. Acesso: 20/08/2020.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº5, de 3 de fevereiro de 2009 DOU 4 de fevereiro de 2009.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº40, de 25 de outubro de 2013 DOU 28 de outubro de 2013. REPUBLICADA 30 de outubro de 2013.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº807, de 23 de janeiro de 2020.
- ATAG - Air Transport Action Group. Fact sheet: aviation’s climate action framework. 2015. Disponível em: https://r.search.yahoo.com/_ylt=AwrJ7KMDG1Fh1hYA9Xfz6Qt.;_ylu=Y29sbwNiZjEEcG9zAzEEdnRpZAMEc2VjA3Ny/RV=2/RE=1632734084/RO=10/RU=https%3a%2f%2fwww.atag.org%2fcomponent%2fattachments%2fattachments.html%3fid%3d551/RK=2/RS=LndXSOastOe2eRf.QJwsDLj0pas - Acesso: 12/11/2019.
- AWAD, O. I.; MAMAT, R.; IBRAHIM, T. K.; KETTNER, M.; KADIRGAMA, K.; LEMAN, A. ; SAIFUL, A. Effects of fusel oil water content reduction on fuel properties, performance and emissions of SI engine fueled with gasoline-fusel oil blends. **Renewable Energy**, v.118, p.858-869. 2018.
- BEN - Balanço Energético Nacional. Consumo nacional de combustíveis em 2020. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-521/Relato%CC%81rio%20Si%CC%81ntese%20BEN%202020-ab%202019_Final.pdf. Acesso: 25/01/2021
- BRINKMAN, M. L. J.; DA CUNHA, M. P.; HEIJNEN, S.; WICKE, B.; GUILHOTO, J. J. M.; WALTER, A.; FAAIJ, A. P. C. ; VAN DER HILST, F. Interregional assessment of socio-economic effects of sugarcane ethanol production in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.88, p.347-362. 2018.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas->

noticias/3342-pais-confirma-recorde-historico-na-producao-de-etanol-35-6-bilhoes-de-litros-na-safra-2019-20. Acesso: 13/12/2020.

CORREA, E. ; COMIM, F. Impactos potenciais da mudança climática no desenvolvimento humano. **36º Encontro Nacional de Economia**, p.9-12. 2008.

DEBNATH, D.; WHISTANCE, J. ; THOMPSON, W. The causes of two-way U.S.–Brazil ethanol trade and the consequences for greenhouse gas emission. **Energy**, v.141, p.2045-2053. 2017.

ESLER, D. Getting the Lead Out: The future of Avgas. 2015. Disponível em: <http://aviationweek.com/bca/getting-lead-out-future-avgas>. Acesso: 20/02/2020

FAJERSZTAJN, L.; GUIMARÃES, M. T.; DUIM, E.; SILVA, T. G. V. D.; OKAMURA, M. N.; BRANDÃO, S. L. B.; RIBEIRO, A. E.; NAUD, L. M.; O'SULLIVAN, S.; SALDIVA, P. H. N. ; CARDOSO, M. R. A. Health effects of pollution on the residential population near a Brazilian airport: A perspective based on literature review. **Journal of Transport & Health**, v.14, p.100565. 2019.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. 1. ed. Barueri: LTC, 2012. 282 p.

FRANCESQUETT, J. Z.; DOPKE, H. B.; COSTA, A. B. D.; KIPPER, L. M. ; FERRÃO, M. F. Determinação do poder calorífico de amostras de gasolina utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.5, n.2, p.88-95. 2013.

GARCÍA, A.; MONSALVE-SERRANO, J.; VILLALTA, D. ; SARI, R. Octane number influence on combustion and performance parameters in a Dual-Mode Dual-Fuel engine. **Fuel**, v.258, p.116140. 2019.

GERGELY, A.; KRÓJER, A.; VARGA, Z. ; KRISTÓF, T. Corrosion Rates of Stainless Steels in Renewable Biofuel Sources of Refined Rapeseed Oil, Waste Cooking Oil and Animal Waste Lard. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v.54, n.4, p.724-744. 2018.

GRASSI, M. C. B. ; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops and Products**, v.129, p.201-205. 2019.

KIANG, Y.-H. Chapter 3 - Basic properties of fuels, biomass, refuse derived fuels, wastes, biosludge, and biocarbons. In: Y.-H. Kiang (Ed.). Fuel Property Estimation and Combustion Process Characterization: Academic Press, 2018. Chapter 3 - Basic properties of fuels, biomass, refuse derived fuels, wastes, biosludge, and biocarbons, p.41-65

KIM, Y.; LEE, J. ; AHN, J. Innovation towards sustainable technologies: A socio-technical perspective on accelerating transition to aviation biofuel. **Technological Forecasting and Social Change**, v.145, p.317-329. 2019.

KUMAR, T.; MOHSIN, R.; MAJID, Z. A.; GHAFIR, M. F. A.; YUSUF, N. K.; KIM, J.; WASH, A. M. ; SAHRI, D. M. Response surface methodology application in optimization of performance and exhaust emissions of RON 98, aviation gasoline 100LL and the blends in Lycoming O-320 engine. **Fuel**, v.256, p.115909. 2019.

LIATI, A.; SCHREIBER, D.; ALPERT, P. A.; LIAO, Y.; BREM, B. T.; CORRAL ARROYO, P.; HU, J.; JONSDOTTIR, H. R.; AMMANN, M. ; DIMOPOULOS EGGENSCHWILER, P. Aircraft soot from conventional fuels and biofuels during ground idle and climb-out conditions: Electron microscopy and X-ray micro-spectroscopy. **Environmental Pollution**, v.247, p.658-667. 2019.

LIDE, D. R. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data: CRC press. 1995

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. PORTARIA MAPA Nº 75, DE 05.03.2015 2015. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=17&data=06/03/2015>. Acesso: 07/10/2019.

MENDES, G. ; BARBEIRA, P. J. S. Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods. **Fuel**, v.112, p.163-171. 2013.

NRC - National Research Council, Division on Earth and Life Studies, Board on Atmospheric Sciences and Climate. Washington: National Academies Press, 2007. 160 p.

MOREIRA, F. ; MOREIRA, J. Effects of lead exposure on the human body and health implications. **Revista panamericana de salud publica= Pan American journal of public health**, v.15, n.2, p.119-129. 2004.

PATEL, A. ; SHAH, A. R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. **Journal of Bioresources and Bioproducts**. 2021.

PEIXOTO, A. M. Enciclopédia Agrícola Brasileira, Vol 4 IM. **Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo**. 2002.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R. ; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fusel. **Química Nova**, v.24, n.1, p.10-12. 2001.

PETROBRAS. Gasolina de aviação. 2020. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/aviacao/gasolina-de-aviacao/>. Acesso: 30/05/2020.

ROMANEL, S. A.; CUNHA, D. A.; CASTRO, E. V. R. ; BARBOSA, L. L. Time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR): A new methodology to quantify adulteration of gasoline. **Microchemical Journal**, v.140, p.31-37. 2018.

SAFIEDDIN ARDEBILI, S. M.; SOLMAZ, H. ; MOSTAFAEI, M. Optimization of fusel oil – Gasoline blend ratio to enhance the performance and reduce emissions. **Applied Thermal Engineering**, v.148, p.1334-1345. 2019.

SARATHY, S. M.; OßWALD, P.; HANSEN, N. ; KOHSE-HÖINGHAUS, K. Alcohol combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.44, p.40-102. 2014.

SEYFERTH, D. The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2: ACS Publications 2003.

SHIRAZI, S. A.; ABDOLLAHIPOOR, B.; WINDOM, B.; REARDON, K. F. ; FOUST, T. D. Effects of blending C3-C4 alcohols on motor gasoline properties and performance of spark ignition engines: A review. **Fuel processing technology**, v.197, p.106194. 2020.

SILVA, B. M.; SILVA, W. S. D. Um panorama da implantação do etanol de 3ª geração como uma fonte de energia sustentável. **Engevista**, V. 21, n.1, p.176-192. 2019.

SIMSEK, S. ; OZDALYAN, B. Improvements to the Composition of Fusel Oil and Analysis of the Effects of Fusel Oil–Gasoline Blends on a Spark-Ignited (SI) Engine’s Performance and Emissions. **Energies**, v.11, n.3, p.625. 2018.

SPEIGHT, J. G. Chapter 2 - Refinery Feedstocks. In: J. G. Speight (Ed.). Fouling in Refineries. Boston: Gulf Professional Publishing, 2015. Chapter 2 - Refinery Feedstocks, p.31-64

SPEIGHT, J. G. ; EL-GENDY, N. S. Chapter 1 - Petroleum Composition and Properties. In: J. G. Speight e N. S. El-Gendy (Ed.). Introduction to Petroleum Biotechnology. Boston: Gulf Professional Publishing, 2018. Chapter 1 - Petroleum Composition and Properties, p.1-39

STATTMAN, S. L.; HOSPES, O. ; MOL, A. P. J. Governing biofuels in Brazil: A comparison of ethanol and biodiesel policies. **Energy Policy**, v.61, p.22-30. 2013.

VISWANATHAN, B. Energy sources: fundamentals of chemical conversion processes and applications: Newnes. 2016

WANG, L.; YORK, S. W.; INGRAM, L. O. ; SHANMUGAM, K. T. Simultaneous fermentation of biomass-derived sugars to ethanol by a co-culture of an engineered *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, v.273, p.269-276. 2019.

YiLDiZ, İ. Fossil Fuels. In: I. Dincer (Ed.). Comprehensive Energy Systems. Oxford: Elsevier, 2018. Fossil Fuels, p.521-567

YiLMAZ, E. Investigation of the effects of diesel-fusel oil fuel blends on combustion, engine performance and exhaust emissions in a single cylinder compression ignition engine. **Fuel**, v.255, p.115741. 2019.