

2. Petróleo e Gasolina

As gasolinas são produtos obtidos a partir da refinação do petróleo, cuja composição depende da destinação de uso (para aviação ou automotiva), da origem e processos de refinação do petróleo.

A gasolina para a aviação é uma mistura de hidrocarbonetos, com cinco a dez átomos de carbono que destila entre 30 e 170°C, aproximadamente, e que atende a requisitos estabelecidos em normas rígidas.

As gasolinas automotivas são constituídas por hidrocarbonetos derivados do petróleo, com quatro a dez átomos de carbono, que destila entre 30 e 225°C e podem conter aditivos que conferem importantes características específicas à gasolina que sai das refinarias, reguladas por normas específicas da região ou país em que são utilizadas.

As propriedades das gasolinas comerciais são influenciadas pelos processos de refinação utilizados e também pela natureza dos petróleos que as originaram.

As gasolinas modernas são bastante complexas porque a mistura final para a venda é composta por várias frações de composição química variável (1).

2.1. O Petróleo

O petróleo, matéria prima para a obtenção de gasolinas, tem sua origem explicada por duas teorias. A inorgânica e orgânica. A primeira tentativa de explicação, a teoria inorgânica atribuía a formação do petróleo à reação entre a água e o gás carbônico, e à carbonatos e carbonetos metálicos submetidos a temperaturas e pressões elevadas.

Um importante fato, além de não se conhecer evidências naturais fortes em que se apoie, depõe contra esta teoria: é a existência no petróleo de porfirinas, compostos organometálicos de estrutura complexa, sintetizados por seres vivos,

tanto vegetais como animais cuja estabilidade não excede à temperatura de 140°C, o que aponta para uma possível origem orgânica do petróleo.

A teoria mais aceita, atualmente, para qual há a favor enormes evidências, é a teoria orgânica.

Ela propõe que os organismos microscópicos que constituem o plancton dos mares os quais servem de alimento a outros seres aquáticos ou têm seus despojos sedimentados no fundo em camadas superpostas. Isto acontece quando estas camadas não são destruídas pela ação de bactérias aeróbicas, o que ocorre até a profundidade de duzentos metros, onde ainda há a presença de oxigênio dissolvido.

Em mares profundos e fechados essa oxigenação é mais difícil pela inexistência de correntes fortes, possibilitando o processo de deposição. O material remanescente, agora em ambiente sem oxigênio, fica sujeito a bactérias anaeróbicas, que transformam os carboidratos e proteínas em substâncias gasosas solúveis em água e num resíduo, conhecido como sapropel, formado por gorduras e materiais estáveis lipossolúveis, como resinas, colesterol, etc.

A ação das bactérias, durante enormes períodos de tempo, associada à pressão e temperatura, bem como a catálise promovida pela argila, acabam transformando o sapropel em hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

As temperaturas durante a formação do petróleo não podem ter excedido os 150°C, pois em caso contrário, não existiriam porfirinas e certos compostos sulfurados. Temperaturas mais elevadas podem ter ocorrido por tempos limitados, auxiliando a maturação do petróleo e explicam, por outro lado, a ocorrência de campos de gás, onde a elevação da temperatura teria levado à transformações drásticas.

A presença de catalisadores naturais, como as argilas, explicaria a existência de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos, provenientes da polimerização e ciclização das olefinas.

Quanto à composição química, os petróleos são misturas orgânicas complexas de hidrocarbonetos, com quantidades relativamente pequenas de compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos.

Predominam entre os hidrocarbonetos, os acíclicos saturados (alcanos ou parafinas) tanto de cadeia normal como ramificada, e os cíclicos, da família dos

cicloalcanos, além dos aromáticos e dos hidrocarbonetos mistos, em que uma mesma molécula apresenta radicais de mais de um tipo dos precedentes.

No petróleo bruto não ocorrem hidrocarbonetos olefínicos. Quando aparecem nos derivados é porque foram incorporados durante o processamento.

O petróleo apresenta impurezas que podem ser classificadas de oleofílicas e oleofóbicas. As impurezas oleofílicas são solúveis no petróleo, fazendo parte de sua constituição. São consideradas impurezas por se apresentarem em teores minoritários e, também, porque, do ponto de vista do refinador e do consumidor, conferem ao petróleo e derivados propriedades indesejáveis que são o motivo da existência de muitos processos dispendiosos de tratamento. Em certos casos, tais impurezas podem ser recuperadas no processamento, com fins comerciais, como ocorre com os ácidos naftênicos e o enxofre.

Na Tabela 2.1 as impurezas oleofílicas estão agrupadas de acordo com os teores em que ocorrem no petróleo (1)

Tabela 2.1- Impurezas Oleofílicas

Tipos de compostos	Teor %
Sulfurados	0,1 a 5 como enxofre
Nitrogenados	0,05 a 15, em volume
Oxigenados (não ácidos) como resinas, cresóis, etc.	0 a 2, como oxigênio
Oxigenados (ácidos naftênicos)	0,3 a 0,4 em volume
Organometálicos (ferro, níquel, cobre, vanádio, arsênico, etc.)	Até 400ppm, como metal

Embora as porcentagens em volume relacionadas para os compostos nitrogenados sejam elevadas, elas representam pouco em termos de nitrogênio, por se tratar de compostos com moléculas grandes com pesos moleculares elevados, porém com poucos átomos do elemento.

Por outro lado, o percentual de ácidos naftênicos é relativamente pequeno, mas torna-se importante porque, no processo de fracionamento, esses ácidos se

concentram nos destilados médios, especialmente querosenes, de onde podem ser retirados mediante tratamento.

Não devem ser subestimados os compostos organometálicos que se apresentam na faixa de ppm, em relação aos metais, pois estes são venenos catalíticos ativos bem como fatores de corrosão de equipamentos metálicos.

Deve-se ter em vista que a maior parte dessas impurezas apresenta-se distribuída ao longo da escala de massas moleculares e, portanto, da escala de pontos de ebulição, entre os componentes do petróleo. O fato de predominarem nos resíduos e frações pesadas não impede que, no fracionamento, importantes teores de impurezas orgânicas se localizem nos diversos produtos de acordo com suas faixas de peso molecular e ponto de ebulição.

As impurezas oleofóbicas são insolúveis no petróleo, portanto não são parte integrante do petróleo mas coexistem com ele na natureza ou são introduzidas durante a obtenção do cru de petróleo

Estas impurezas são basicamente água, sais, argilas, areia e sedimentos provenientes da corrosão de equipamentos. A principal fonte dessas impurezas são gotículas de fluidos aquosos, fortemente salinos, conhecidas como “água de formação” que acompanham o óleo cru das jazidas. Tais gotículas são de dimensões reduzidas e permanecem em suspensão devido a agentes e emulsificantes existentes no petróleo.

A água, sob forma macroscópica, também é uma impureza importante, pois se apresenta em grandes quantidades, competindo em volume com o óleo cru, em um dado lote, implicando transporte inútil e perturbações no processo. Todas essas impurezas tendem a decantar nos tanques, formando uma borra que deve ser separada.

O ânion predominante nas impurezas oleofóbicas é o cloreto, seguido pelo sulfato. Esses íons são importantes tanto do ponto de vista da refinação como do geoquímico. O cátion predominante é o sódio, seguindo-se cálcio, magnésio, potássio, ferro e alumínio.

Os cloretos são de grande importância como contaminantes, pois são a grande fonte de gás clorídrico, que aparece em algumas etapas do processamento. Outro gás extremamente corrosivo, que aparece junto ao petróleo é o gás sulfídrico. Os sulfetos, embora existam em quantidades menores dão origem, por

hidrólise, ao gás sulfídrico sendo sua ação corrosiva acentuada pela presença de mercaptas.

2.2. Gasolinas automotivas

Natureza e composição

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos variando de quatro a doze átomos de carbono e tendo pontos de ebulição entre 30 e 225°C. A faixa de destilação da gasolina tem sofrido modificação com a evolução da indústria petrolífera e dos motores de combustão interna. No Brasil, tipicamente, ela varia de 35 a 220°C.

Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática, cujas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados. Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias, dotadas de vários processos de refinação, são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas desses hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho dos motores.

Uma gasolina para consumo é constituída pela mistura de dois, três ou mais componentes obtidos nesses diferentes processos de refinação. Ela pode, pode ainda, receber a adição de outros compostos como o tolueno ou xilenos, álcoois como o metanol ou etanol anidros, além de outros aditivos especiais com finalidades específicas, entre os quais pode-se citar antioxidantes, antidetonantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes, etc.(1)

Com o agravamento da poluição causada pelos gases de escape dos veículos, a partir da década de 1970 foram intensificados os esforços, em todo o mundo, para diminuí-la. As entidades governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram limites para a emissão dos principais poluentes: o CO (monóxido de carbono), os HC (hidrocarbonetos não queimados) e os NOx (óxidos de nitrogênio).

Essas limitações, cada vez mais severas, obrigaram os fabricantes de veículos a aprimorarem os projetos de seus motores e a lançar mão de dispositivos especiais, os conversores catalíticos, para reduzir os poluentes. Em conseqüência, tornou-se necessária a eliminação dos derivados de chumbo da gasolina, já que esse metal envenena os catalisadores utilizados além de ser

danoso ao meio ambiente. A composição da gasolina sofreu novas alterações, já que era preciso manter a octanagem elevada sem usar CTE ou CTM (chumbotetraetila e chumbotetrametila). Os teores de olefinas e aromáticos foram aumentados. Novos aditivos surgiram como o MTBE (éter metiltercibutila), o ETBE (éter etilercibutila), o TBA (álcool tercbutílico), MMT (metilpentadienilmanganês tricarbonila), etc.

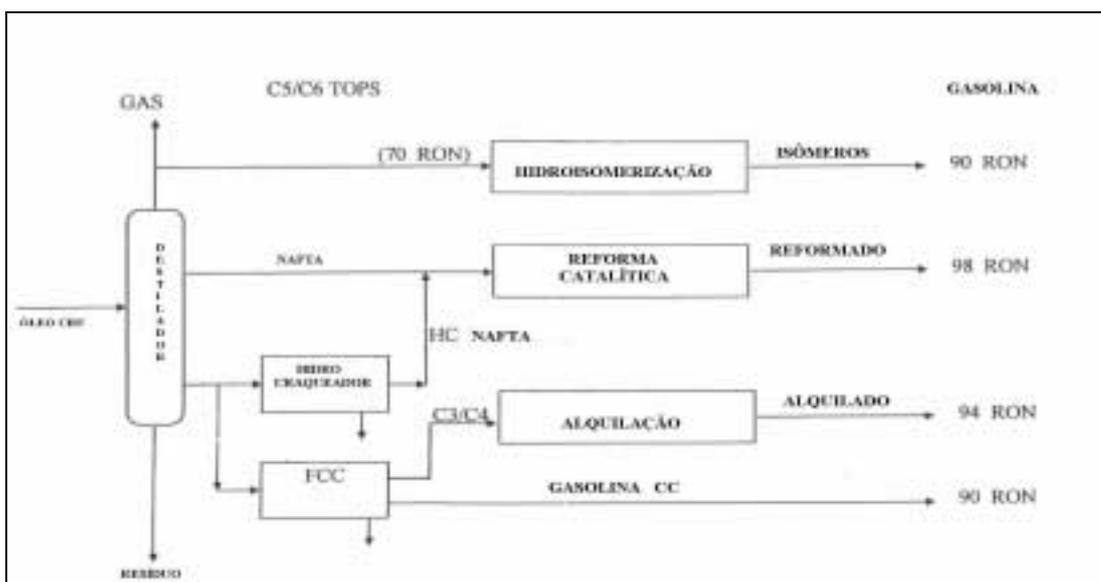


Figura 2.2.1.1 – Principais processos de refinação de gasolinas

2.2.1. Obtenção de gasolinas

Vários processos podem ser usados para obter a gasolina a partir do petróleo (ver figura 2.2.1.1). Os processos de refinação sofreram uma contínua evolução simultaneamente com o progresso dos motores; à medida que o projeto dos mesmos sofria modificações, principalmente com relação a sua taxa de compressão, visando maior potência, os refinadores aperfeiçoavam os processos de fabricação de gasolina a fim de satisfazer os requisitos de qualidade da mesma, que se tornavam cada vez mais exigentes. Ao mesmo tempo o maior consumo de

gasolina levou ao desenvolvimento de processos permitindo maiores rendimentos. Essas metas levaram ao estado atual da indústria da refinação do petróleo, constituindo uma das mais eficientes e complexas tecnologias.

Os principais processos usados para produção de gasolina são:

DESTILAÇÃO

O petróleo aquecido a 350°C-400°C é bombeado para uma torre de fracionamento onde, à pressão atmosférica é separado em várias frações: gasolina de destilação direta ou primária, querosene, óleo diesel, gasóleo e cru reduzido.

Tanto a quantidade como a composição de hidrocarbonetos da gasolina primária dependem do tipo de petróleo destilado. Assim sendo, estas gasolinas diferem bastante em suas propriedades, como densidade, características de vaporização, poder antidetonante, etc. Ela é usada como um dos componentes do pool de gasolina final já que é considerada uma gasolina de baixa octanagem.

RECUPERAÇÃO DA GASOLINA NATURAL

O gás proveniente dos poços petrolíferos arrasta uma certa quantidade de hidrocarbonetos da faixa da gasolina. Estes hidrocarbonetos constituem a gasolina natural, possível de ser recuperada por vários processos.

A grande quantidade de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear, existentes na gasolina natural, a torna altamente volátil comprometendo seu poder antidetonante e, por este motivo, limita sua quantidade na gasolina final.

CRAQUEAMENTO

Este processo consiste em provocar a “ruptura” ou “quebra” das moléculas de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição para produzir outro de menor ponto de ebulição na faixa da gasolina. Pode-se utilizar o processo térmico ou catalítico.

O craqueamento catalítico, usado modernamente permite o uso de pressões mais baixas do que o craqueamento térmico.

A gasolina de craqueamento catalítico constitui um excelente componente para mistura final, pois tem elevado índice de octano. Os hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos da carga de alimentação, de baixa octanagem, são convertidos em sua maioria em olefinas e aromáticos de alto índice de octano.

As gasolinas de craqueamento catalítico possuem índices de octano na ordem de 92 a 94, antes da adição de antidetonante. Possuem uma suscetibilidade razoável ao chumbo tetraetila (CTE) aumentando seu índice de octanagem de 5 a 7 unidades, com a adição de 0,8ml/l desse composto, mas a sua adição não é mais permitida na maioria dos países, inclusive no Brasil.

HIDROCRAQUEAMENTO

Consiste em craquear frações pesadas de petróleo em presença de hidrogênio e de um catalisador. Este processo aumenta a flexibilidade dos refinadores e permite operar uma grande variedade de cargas como gasóleos virgens, óleos de reciclagem, gasóleo de craqueamento, etc.

As frações produzidas no hidrocraqueamento são muito estáveis; entretanto se elas forem constituir parte substancial da gasolina final, deverão ser submetidas aos processos de reforma para melhorar o índice de octano, por elas não possuírem as olefinas ramificadas de alta octanagem que estão presentes nos produtos oriundos do craqueamento catalítico.

REFORMA

Todos os processos de reforma têm a mesma finalidade: converter frações de hidrocarbonetos de baixa octanagem da faixa da gasolina em frações de octanagem elevada.

Normalmente, as cargas das unidades de reforma são destilados primários de faixa 93 a 204°C, pois as frações mais leves não são adequadas.

A reforma pode ser térmica, em desuso, ou catalítica. A melhoria de octanagem advém, principalmente, do craqueamento das parafinas pesadas de baixa octanagem, formando parafinas e olefinas mais leves de elevada octanagem.

Na reforma catalítica, as reações de melhoria de octanagem incluem rearranjos moleculares, bem como, ruptura de moléculas. Dependendo do catalisador utilizado e das condições de operação as seguintes reações podem ocorrer:

- os naftênicos perdem hidrogênio transformando-se nos aromáticos correspondentes de octanagem mais alta;
- as parafinas de cadeia normal sofrem rearranjos para dar seus isômeros de cadeia ramificada;
- as parafinas pesadas de baixo índice de octano são hidrocraqueadas para dar parafinas mais leves de maior octanagem;
- as parafinas pesadas perdem hidrogênio e formam anéis transformando-se em aromáticos de elevada octanagem.

ALQUILAÇÃO OU ALCOILAÇÃO

Neste processo são produzidos hidrocarbonetos de cadeia maior partindo de outros menores, isto é, líquidos na faixa da gasolina a partir de gases de refinaria são obtidos. É um processo caro, mas o produto final alquilado tem excelentes características antidetonantes. O produto de alquilação tem índice de octano de 95, sem adição de álcool e 106/107, com álcool etílico (1).

POLIMERIZAÇÃO

De modo semelhante à alquilação, a polimerização é um processo para fazer gasolina a partir de gases de refinaria. Mas, na polimerização, somente reagem os gases olefínicos, ligando suas moléculas para formar líquidos olefínicos. Os gases parafínicos de alimentação não se alteram durante o processo. É pouco usado industrialmente e, no Brasil, não existe nenhum processo de polimerização para produzir gasolina.

ISOMERIZAÇÃO

Este processo converte hidrocarbonetos de cadeia linear em seus isômeros de cadeia ramificada. O composto sofre uma reestruturação sem alterar seu peso

molecular. Assim, o heptano normal que tem índice de octano zero (um dos padrões na escala de índice de octano) pode ser isomerizado dando uma mistura de isoheptanos, algum dos quais possuindo índice de octano superior a 100.

A Figura 2.2.1.2 (1) mostra como se distribuem os diferentes tipos de hidrocarbonetos nas gasolinas (naftas) obtidas pelos diversos processos (Fonte: V.B. Guthrie-Petroleum Products Handbook), sendo a gasolina final constituída pelas misturas das gasolinas (naftas) obtidas nos vários processos de produção, cuja composição final dependerá das proporções em que estes constituintes sejam misturados no “pool” de gasolinas.

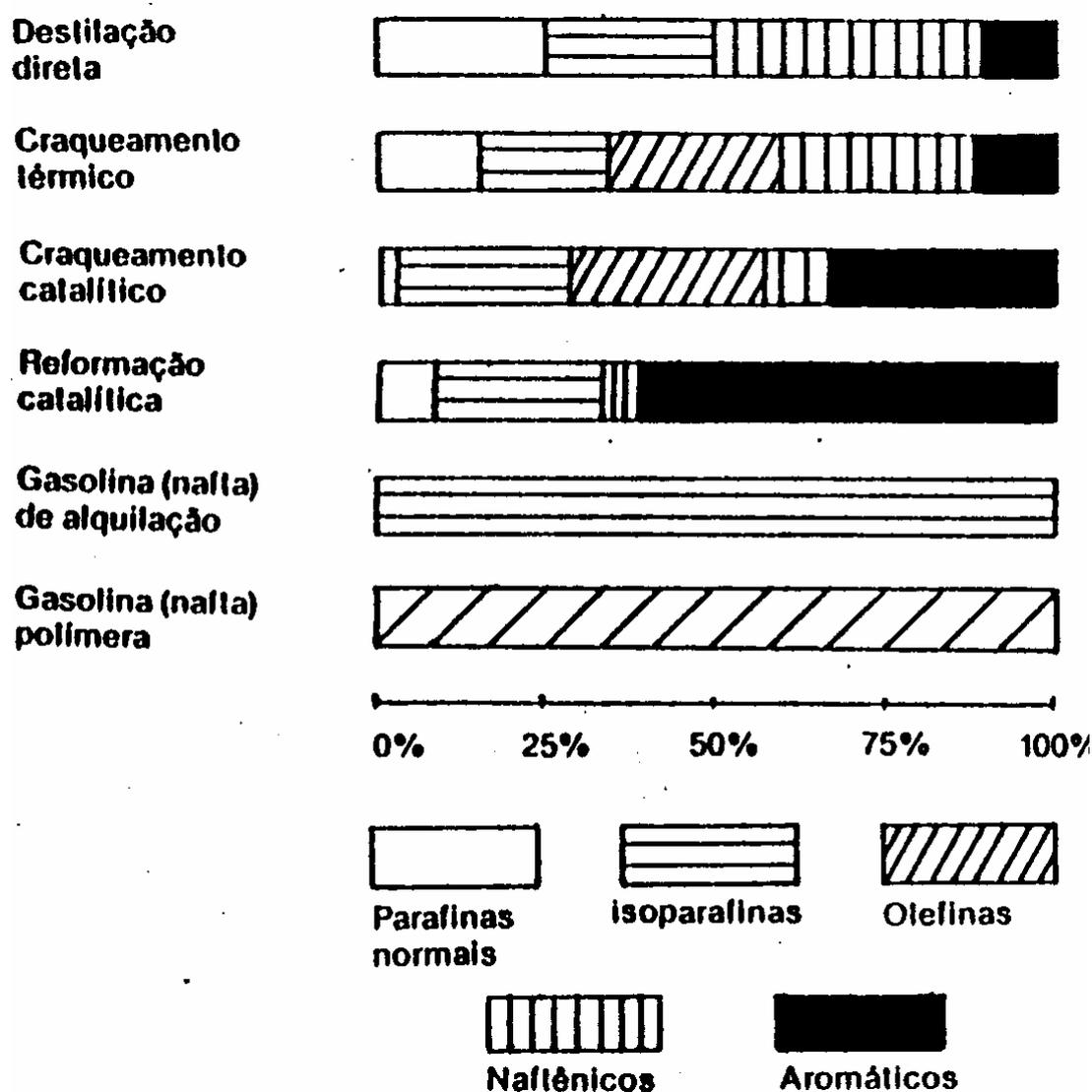


Figura 2.2.1.2 – Distribuição de hidrocarbonetos em gasolinas

2.2.2. Tipos de gasolina

São definidos e especificados, atualmente, pelo DNC-Departamento Nacional de Combustíveis, quatro tipos de gasolinas: para uso em automóveis, embarcações aquáticas, motos etc.(tipo A, tipo A premium, tipo C e tipo C premium).

- i) GASOLINA AUTOMOTIVA TIPO A: É a gasolina produzida pelas refinarias e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas em proporção prevista na respectiva especificação. Este produto é a base da gasolina disponível nos postos revendedores.
- ii) GASOLINA TIPO A-PREMIUM: É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto resistência à detonação. A gasolina tipo A comum que é disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda, constitui a base da gasolina C PREMIUM.
- iii) GASOLINA C: É a gasolina comum, com octanagem no mínimo igual a 80 (MON) que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos de revendedores e utilizada em automóveis, etc. O teor de álcool na gasolina final corresponde à faixa de 21 a 25 % em volume, conforme prevê a legislação atual.
- iv) GASOLINA TIPO C-PREMIUM: É a gasolina elaborada pela adição de 21 a 25% de álcool anidro à gasolina tipo A-PREMIUM. O objetivo principal de seu desenvolvimento foi atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho conforme a recomendação dos fabricantes. A elevada resistência à detonação da gasolina-PREMIUM, é expressa pelo índice antidetonante (IAD).

As principais características que diferenciam a gasolina tipo C-PREMIUM da gasolina C comum são: Maior índice antidetonante (C-PREMIUM- 91 no mínimo; C-comum- 87 em média); menor teor de enxofre: (C-PREMIUM-0,10% no máximo; comum 0,20% no máximo)

2.2.3. Características e requisitos de desempenho

Os principais requisitos a que devem atender uma gasolina para assegurar um desempenho satisfatório no motor são os seguintes:

- partida a frio, rápida e fácil em qualquer rápida em qualquer clima;
- aquecimento rápido do motor;
- boas características de aceleração;
- menor tendência a causar entupimento (vapor lock) em tempo quente.
- ausência de frações pesadas a fim de evitar diluição do óleo lubrificante do cárter

As características anteriores relacionam-se com os ensaios de destilação e pressão de vapor, e em alguns casos o ensaio de goma;

- boas características antidetonantes, o que proporciona um máximo de potência com um mínimo de consumo, propriedade relacionada com o índice de octano;
- ausência de goma e menor tendência em produzi-la quando em armazenamento, características relacionadas, respectivamente, com os ensaios de goma atual e período de indução;
- ausência de compostos corrosivos de enxofre, características relacionadas com os ensaios de corrosividade e teor de enxofre.

2.2.4. Especificações, métodos de análise e seus significados

A qualidade de um produto pode ser definida em termos de adequabilidade para determinada aplicação. O controle de qualidade é feito por intermédio de análises e ensaios apropriados, estes ensaios devem ser relativamente simples e ter boa precisão e reprodutibilidade.

Para garantir a qualidade do produto e um desempenho satisfatório são estabelecidas as especificações. Uma especificação eficiente pode ser definida

como aquela que possibilita um controle adequado da qualidade do produto, sem ser demasiado restritiva e, ao mesmo tempo, envolve um mínimo de esforço para testá-la.

A especificação brasileira para a gasolina automotiva é estabelecida pela portaria PANP 309/2001 Regulamento Técnico ANP nº 5/2001.

A Tabela 2.2, a seguir, resume o Regulamento Técnico ANP nº 5/2001.

Tabela 2.2 - Regulamento Técnico ANP n.º 5/2001 PANP 309/2001

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Alcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx. (5)	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor - MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonação - IAD, mín.(10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381

PANP 309/2001

Período de Indução a 100°C, min.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (15)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14)(16)	%vol	-	-	-	-	MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)	-	57	45	57	45	-	-
Olefínicos, máx. (17)	-	38	30	38	30	-	-

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

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

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

(4) Límpido e isento de impurezas.

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

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

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

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do LAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

PANP 309/2001

COR

Indica a tonalidade característica do produto. No caso da gasolina tipo A e do tipo C, sem aditivos, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar cor, exceto azul (reservada para gasolina de aviação) e rosa (reservada

para a mistura formada por Metanol, Etanol e Gasolina-MEG). A gasolina aditivada comercializada pela Petrobras Distribuidora (BR) apresenta cor verde. Alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presente (olefinas e compostos nitrogenados).

MISTURAS COM ÁLCOOL

De modo geral, as misturas carburantes são baseadas em álcoois como o etanol e metanol.

No Brasil, a adição de álcool (etanol) anidro à gasolina é feita há muitos anos. Atualmente, usa-se $22\% \pm 2\%$ na mistura. Quando há escassez de álcool, a ANP reduz esta quantidade, como já ocorreu, quando o teor baixou para $18\% \pm 2\%$.

As vantagens ou desvantagens do uso de misturas gasolina-álcool nos motores de combustão interna têm sido comentadas e discutidas por inúmeros especialistas e técnicos. Aceita-se hoje que, em proporções até o máximo de 15% ou 20% de álcool em volume, a utilização de misturas gasolinas-álcool traz vantagens apreciáveis.

Os aspectos técnicos mais interessantes de ressaltar na adição de álcool são:

- o álcool aumenta a octanagem da gasolina. Esse aumento depende da composição da gasolina e, principalmente, do nível de octanagem dela. Nos níveis baixos de octanagem, o álcool tem excelente valor de mistura (blending value);
- a relação ar/ combustível necessária para combustão completa do álcool é de 9:1 e da gasolina 15:1. Com porcentagens de álcool acima de 15% na mistura, faz-se necessário ajustar e regular o carburador para operar com a mistura (1) ;
- a tolerância das misturas à água é muito baixa. A presença de pequenas quantidades de água provoca a separação dos dois carburantes. Uma mistura com 5% de álcool separa com apenas 0,1% de água; uma de 10% de álcool separa com 0,3% de água. A adição de benzol melhora a tolerância à água;

- o álcool tem elevado calor latente de vaporização (205cal/g) comparado com a gasolina (80cal/g), o que aumenta o esfriamento no motor influenciando favoravelmente a resistência à detonação.
- o álcool é causa de partidas mais difíceis com o motor frio, principalmente em climas frios. Por outro lado, sendo um produto de ponto de ebulição constante (78,3°C) forma-se um patamar na curva de destilação aumentando a tendência ao tamponamento;
- o poder calorífico do álcool é menor do que o da gasolina pura, assim a adição de álcool aumenta o consumo do combustível;
- a contaminação do álcool com cobre, proveniente das colunas de destilação, acarreta problemas de goma nas misturas com gasolinas ricas em olefinas e diolefinas;
- o álcool reduz a poluição ambiental provocada pelas emissões de gases do escapamento dos veículos. Um estudo efetuado pela Universidade de São Paulo revelou, que no caso do etanol, a emissão de CO foi 65% menor, a de hidrocarbonetos (HC) foi 69% menor e a de NO_x foi 13% menor. No entanto, a emissão de aldeídos aumentou em 400% em relação à gasolina.

DESTILAÇÃO

O ensaio de destilação, efetuado de acordo com a norma NBR 9619, propicia uma medida, em termos de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes da gasolina.

Consiste o ensaio em destilar 100ml de gasolina, e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens destilam.

Representando-se em gráfico as porcentagens de destilado e as temperaturas correspondentes, obtém-se a chamada curva de destilação de grande utilidade para prever o desempenho da gasolina no motor. (Figura 2.2.4.1).

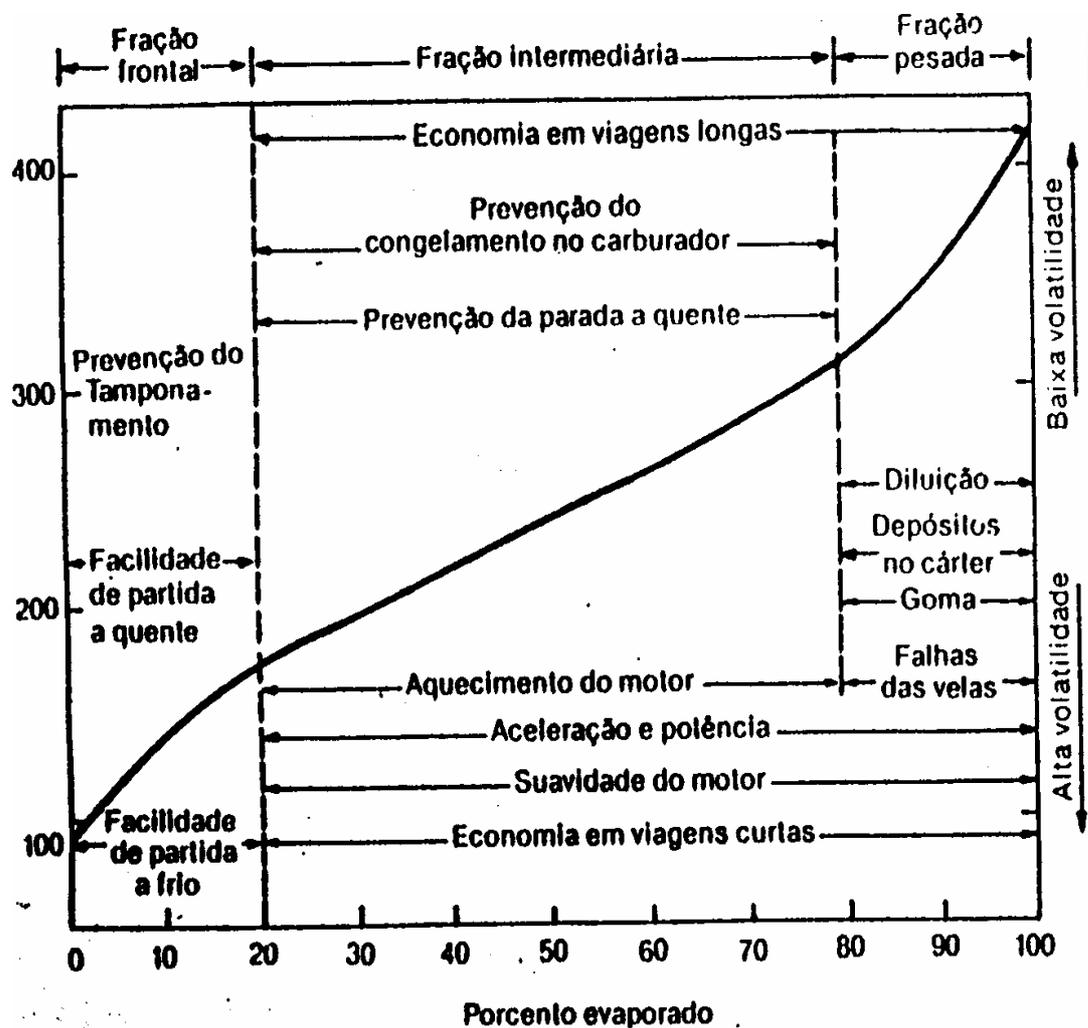


Figura 2.2.4.1 – Curva de destilação de gasolinas

A especificação da gasolina assinala as temperaturas máximas nas quais 10%, 50% e 90% do combustível devem estar evaporados sobre condições definidas, bem como o “ponto final de ebulição” que é a temperatura máxima observada durante a destilação e a porcentagem do resíduo da destilação. Convém lembrar que o “porcento evaporado” é a soma do “porcento recuperado” e do “porcento perdido”.

Estas características da destilação, juntamente com a pressão de vapor e a relação vapor/líquido (V/L), definem e controlam a partida do motor, seu

2. Petróleo e Gasolina

aquecimento, aceleração, tendência ao tamponamento e diluição do óleo do cárter e, em parte, a economia de combustível. Elas controlam, ainda, a tendência a provocar o congelamento no carburador, fenômeno que ocorre a baixas temperaturas em determinadas condições de umidade.

A temperatura de evaporação dos 10% deve ser suficientemente baixa para assegurar uma partida fácil sob condições normais de temperatura ambiente. Geralmente, a temperatura do ponto de 10% de evaporado deve ser mais baixa no inverno do que no verão. Da volatilidade dos primeiros 10% vai depender uma vaporização adequada do produto, a fim de que o motor frio entre em pleno funcionamento com menor número de rotações possível, favorecendo, desse modo, uma partida fácil e rápida. Entretanto, um ponto de 10% demasiado baixo pode contribuir para o congelamento no carburador e ocasionar o fenômeno do tamponamento (vapor-lock). Quando duas gasolinas possuem a mesma pressão de vapor, aquela que tem um ponto 10% da destilação mais baixo, usualmente apresenta maior tendência ao tamponamento.

O excesso de frações leves em uma gasolina favorece a interrupção do fluxo líquido ou o tornam descontínuo, podendo provocar a parada do motor ou as falhas conhecidas como “engasgue”. Uma volatilidade exagerada, também, aumenta as perdas por evaporação durante o armazenamento e manipulação do produto. Por outro lado, quando a porcentagem de frações leves de uma gasolina é baixa, a partida do motor em tempo frio será mais difícil.

O “ponto 50%” da curva de destilação da gasolina indica sua capacidade de suprir uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento, particularmente durante as acelerações. Quanto mais baixa a temperatura do “ponto 50%”, mais rapidamente o motor se aquecerá; entretanto, também aumentará a tendência ao congelamento no carburador, com a conseqüente possível paralisação do motor. As características de aquecimento rápido são desejáveis tanto para um bom desempenho do veículo, como para evitar o desperdício do combustível que ocorre enquanto o afogador está em operação. Em resumo, as características de aquecimento e aceleração dependem das frações intermediárias controladas pela temperatura dos 50% evaporados, que nas gasolinas atuais, se situa em torno dos 100°C.

As temperaturas correspondente aos “90% evaporado” e ao “ponto final de ebulição”, assim como a porcentagem de resíduos indicam a quantidade de

componentes da gasolina que possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Com o motor trabalhando na temperatura normal de operação, estes componentes contribuem para uma economia de combustível, mas, por outro lado, eles têm tendência a causar uma distribuição deficiente da mistura no coletor de admissão, bem como a propiciar a diluição do óleo lubrificante no cárter. A diluição do óleo no cárter e a lavagem do óleo lubrificante nas paredes dos cilindros ocorrem sempre que a gasolina os atinge em forma líquida e tem oportunidade de fluir para o carter, passando pelos anéis de seguimento.

Além dos inconvenientes citados, uma temperatura muito alta correspondente à fração de 90% evaporados, provocará depósitos excessivos na câmara de combustão, formação de vernizes e borra no motor.

ÍNDICE DE OCTANO

A qualidade antidetonante de uma gasolina automotiva é de importância fundamental. Se esse poder antidetonante é baixo ocorre a detonação.

O índice de octano de uma gasolina é uma medida da sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir à detonação. Ele é determinado em um motor padrão que consiste, essencialmente, de um motor monocilíndrico, com taxa de compressão variável e que foi desenvolvido pelo Cooperative Fuel Research Committee – CFR.

A eficiência e potência de um motor a gasolina dependem das suas características. O desenho da câmara de combustão, a mistura combustível, o avanço da ignição, a taxa de compressão, a qualidade da centelha, o tipo de válvulas etc., têm influencia sobre a potência obtida durante a fase de expansão ou potência.

A detonação é um fenômeno de combustão anormal que depende de complexos processos físicos e químicos estreitamente interligados com o projeto do motor e as condições de operação. Não se pode caracterizar, completamente, o desempenho antidetonante de uma gasolina por intermédio de um ensaio simples. Este desempenho está intimamente relacionado ao motor onde a gasolina é usada e às condições de operação. Esse relacionamento varia de um tipo de motor para

2. Petróleo e Gasolina

outro e pode mesmo ser diferente para motores de uma mesma marca e tipo vindos de uma mesma linha de fabricação, devido a variações normais em uma produção em série.

Na combustão normal, a mistura combustível/ar em cada cilindro do motor deve queimar suave e uniformemente em seguida à ignição feita pela vela. Mas, às vezes, enquanto a frente de chama varre a câmara de combustão, a porção ainda não queimada de combustível (gás residual) sofre tal aquecimento e compressão que não resiste, sofrendo uma auto-ignição e detonando violentamente. O pistão, em vez de ser empurrado para baixo de modo uniforme na fase de potência, sofre uma pancada seca instantânea, à qual ele não pode responder por estar ligado ao eixo e manivela, que por sua vez está ligado a outros pistões em fases diferentes do ciclo do motor, na velocidade mantida no momento. A súbita liberação de energia da detonação na área de gás residual provoca flutuações de pressão de elevada frequência através da câmara de combustão, que são registradas pelo ouvido como um ruído metálico forte chamado “detonação” ou “batida de pino”. A energia do combustível que poderia ser convertida em trabalho útil é dissipada sob a forma de ondas de pressão e aumento de calor radiante para as peças circundantes do motor e para o fluido de refrigeração. Além de produzir um som indesejável e desperdiçar energia do combustível, a detonação prolongada superaquece as válvulas, velas e pistões, o que não somente encurta sua vida mas, também, causa a pré-ignição danosa para o motor.

Acredita-se que a detonação seja o resultado final das reações químicas que começam na mistura combustível/ar, praticamente logo depois dela ser admitida no cilindro. À medida que a temperatura da mistura é progressivamente elevada pelas paredes quentes do cilindro – pela compressão antes da fase de potência e pelo aquecimento adicional pelos gases que queimam após a ignição dada pela vela – alguns dos hidrocarbonetos do combustível sofrem uma série de reações de oxidação e craqueamento, convertendo-se em compostos instáveis, suscetíveis à auto-ignição e detonação instantânea. Em resumo, a presença ou ausência de detonação em um motor depende do resultado de uma corrida entre a frente de chama que avança e certas reações de pré-combustão que ocorrem no gás residual.

A estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível tem enorme influência na tendência a causar detonação. As parafinas de cadeia linear têm

menor resistência à detonação do que as parafinas de cadeia ramificada, olefinas e hidrocarbonetos cíclicos. Os naftênicos (cíclicos saturados) têm maior tendência à detonação do que os aromáticos (cíclicos insaturados).

O poder antidetonante de uma gasolina dependerá, fundamentalmente, de sua composição química. Assim, uma gasolina de destilação direta, rica em hidrocarbonetos de cadeia normal e longa (parafínicos) é, em geral, a que possui maior tendência à detonação, apresentando baixos valores para o índice de octano. Contrariamente, gasolinas provenientes de reforma catalítica (contendo alto teor de aromáticos e isoparafinas), e de craqueamento catalítico ou térmico (contendo elevado teor de olefinas), possuem baixa tendência à detonação, e por conseguinte, altos valores de índice de octano.

Define-se índice de octano no combustível como sendo a porcentagem, por volume, de isooctano (2,2,4 – trimetilpentano) que se mistura com heptano normal para se obter a mesma intensidade de detonação que a do combustível. Por convenção, ao isooctano foi dado o valor cem e ao heptano normal, o valor zero, devido ao seu baixo poder antidetonante, (1)

A escala de octanagem foi criada pelo Dr. Graham Edgar, da Ethyl Corporation, em 1926, e possibilitava a avaliação de combustíveis com índices de octano entre zero e cem. Com o desenvolvimento de novos processos de refino e uso de aditivos químicos para aumentar a octanagem, mais tarde a escala foi ampliada para permitir testar combustíveis com índice de octano maior que cem. Para isto, usam-se combustíveis de referência consistindo de isooctano mais quantidades conhecidas de chumbo tetraetila (atualmente, a adição de CTE à gasolina está proibida). Assim, o poder antidetonante de uma gasolina possuindo a mesma resistência à detonação que o 2,2,4 – trimetilpentano mais 1,5 ml de chumbo tetraetila é expresso como “100 + 1,5”.

Existem vários métodos para determinar as características antidetonantes das gasolinas. Os métodos de laboratório usam motores CFR monocilíndricos, mas o desempenho nos motores multicilíndricos em veículos é determinado em estrada, com aparelhagem especial, obtendo-se o chamado “índice de octano em estrada” (Research Octane Number - RON). Também são usados dinamômetros de chassis, que reproduzem as condições da estrada em laboratório.

A ASTM padronizou vários métodos para determinação do poder antidetonante de combustíveis. No Brasil, o método especificado é o

“Motor”(MON) usando-se a norma MB-457, correspondente ao ASTM D2700. Os valores mínimos, constantes do Regulamento Técnico ANP N° 5/2001 das PAN 309/01, estão expressos em termos de índices antidetonantes(IAD) que são, respectivamente, iguais a 91 no mínimo e 87, em média, para as gasolinas C-PREMIUM e C-comum. Como já foi mencionado o IAD é igual á média aritmética dos valores de MON e RON.

A Tabela 2.3, a seguir, fornece um resumo dos métodos ASTM

Tabela 2.3 - Métodos ASTM para determinação do poder antidetonante, (1)

ASTM nº	Características antidetonantes de
D 2623-68	GLP- Método Motor(MON)
D 2699-70	Combustíveis automotivos Método Pesquisa(RON)
D 2670-70	Comb.automotivos e de aviação – Método Motor
D 2722-71	Comb.automotivos – Método Pesquisa – Técnica da taxa de compressão
D 2723-71	Comb.automotivos – Método Motor – Técnica da Taxa de compressão
D 2885-70 T	Analisadores de linha – Método Pesquisa e Motor
D 2886-70 T	Comb.automotivos – Índice de octano de Distribuição – DON
D 909-67	Comb.de aviação – com superalimentador (mistura rica)
D 61613-65	Comb.diesel. Número de cetano

Nos Estados Unidos e na maioria dos demais países, o método mais usado é o “pesquisa”; entretanto, normalmente, são determinados os dois valores – o “Motor” e o “Pesquisa”.

Os dois métodos diferem nas condições operacionais, sendo o método “Motor” mais severo do que o “Pesquisa”. Sendo mais severo, o método “Motor” dá resultados mais baixos do que o método “Pesquisa”. A diferença entre os dois resultados chama-se “sensibilidade”(S):

$$S = \text{I.O.P.} - \text{I.O.M.}$$

A sensibilidade depende da natureza do petróleo e do tipo do processo de refinação, ou seja, dos tipos de hidrocarbonetos presentes. As parafinas têm pouca ou nenhuma sensibilidade. As olefinas e aromáticos são bastante sensíveis, dando assim uma sensibilidade apreciável às gasolinas de craqueamento e reforma. Os combustíveis de referência, por definição, têm o mesmo índice de octano para os dois métodos. De um modo geral, quando dois combustíveis possuem o mesmo índice de octano “Pesquisa”, aquele que tem a menor sensibilidade terá o melhor desempenho antidetonante na estrada.

Até o momento, não existe um modo totalmente satisfatório de correlacionar os resultados obtidos nos métodos de laboratório “Motor” e “Pesquisa”, com os obtidos em operação na estrada para todos os tipos de veículos.

A ASTM passou a usar uma correlação aproximada à qual chamou de “Índice antidetonante” que é definida em termos dos resultados obtidos dos métodos “Motor” e “Pesquisa”, assim:

$$\text{Ind. antidetonante} = (\text{RON} + \text{MON})/2$$

Este índice é o que aparece na nova especificação norte-americana para gasolinas automotivas.

A especificação brasileira usa o índice de octano “Motor” determinado no motor CFR. Assim, para não haver confusão, deve-se lembrar que o índice de octano Motor no Brasil, corresponde ao número de octano “Motor” norte-americano (MON- motor octane number) e o índice de octano “Pesquisa” do Brasil é o número de octano Pesquisa norte-americano (RON – Research octane number).

A Tabela 2.4, a seguir, mostra as principais condições de operação nos métodos “Motor” e “Pesquisa”

Tabela 2.4 - Condições de operação nos motores CFR, (1)

	Método Motor	Método Pesquisa
Velocidade do motor	900 ± 9 rpm	600 ± 6 rpm
Avanço de centelha	Varia automaticamente com a taxa de compressão de 14°-26° antes do ponto morto superior	Fixo em 13° antes do ponto morto superior
Intensidade de batida	Aquela dada pela taxa de compressão especificada para o índice de octano da amostra de acordo com a tabela provida pelo método.	
Temperatura da mistura	149 ± 1,1 °C	Não controlada
Temperatura do ar de admissão	38 ± 2,8 °C	Variável com a pressão barométrica
Umidade do ar de admissão	25 a 50 grãos de água por libra de ar seco	25 a 50 grãos de água por libra de ar seco
Ajuste do carburador	Batida máxima	Batida máxima
Temperatura do fluido refrigerante	100 ± 1,5°C com tolerância de ± 0,5 °C	100 ± 1,5°C com tolerância de ± 0,5 °C
Pressão do óleo	15 a 30 psi com o motor em operação	15 a 30 psi com o motor em operação
Viscosidade do óleo	SAE 30	SAE 30
Temperatura do óleo	57 ± 8,5 °C	57 ± 8,5 °C

PRESSÃO DE VAPOR

A pressão de vapor de um líquido volátil é a pressão exercida pelos vapores dos mesmos em um determinado espaço, ou em outras palavras, é a força por unidade de área exercida sobre as paredes de um recipiente fechado, pela porção

vaporizada do líquido nele contido. No caso da gasolina, as condições do ensaio devem ser cuidadosamente estabelecidas, uma vez que a pressão do vapor varia com a temperatura, com a quantidade de ar dissolvido e com a relação entre vapor e líquido existente no recipiente.

A pressão de vapor Reid (PVR) da gasolina é aquela obtida a 37,8°C (100°F). A PVR é expressa em termos de pressão absoluta, em Kgf/cm².

Para as gasolinas, a pressão de vapor depende particularmente das concentrações relativas de hidrocarbonetos que têm pontos de ebulição abaixo de 37,8°C. Considerando que a composição do líquido varia à medida que os componentes mais voláteis se vaporizam, depreende-se que a pressão de vapor do produto variará com o volume de espaço livre no aparelho.

A amostragem e o manuseio da amostra devem ser feitos com cuidados especiais no caso do ensaio de pressão de vapor, porque, senão, os resultados serão mais baixos, devido à evaporação das frações mais leves.

A pressão de vapor Reid tem grande importância em uma especificação de gasolina. É importante nas perdas por evaporação, no armazenamento, nos transportes e no manuseio. Pressões de vapor elevadas e temperaturas baixas do ponto de 10% da curva de destilação levam a facilidade de partida do motor; entretanto, por outro lado, aumentam a tendência ao tamponamento pelo vapor de combustível.

ADITIVOS

Os aditivos para gasolina complementam seu processamento na refinaria e são usados para reforçar ou propiciar várias características de melhor desempenho, objetivando a operação satisfatória dos motores.

A Tabela 2.5, a seguir, publicação da SAE (SAE J312B) fornece um resumo dos principais tipos comerciais de aditivos, sua função e tipo.

Tab. 2.5. Aditivos comerciais para gasolina, função e tipo, (1)

Classe ou função	Tipo comum do aditivo
1 – Compostos antidetonantes - para melhorar o índice de octano Pesquisa, Motor e de estrada	Chumbo alquilas, tais como chumbo tetraetila, chumbo tetrametila e suas misturas físicas e de reação (não mais utilizados). Compostos de organomanganês, tais como etilciclopentadienilmanganês-tricarbonila, éteres e alcoóis
2 – Modificadores de depósitos da combustão- para minimizar a ignição superficial, o “rumble”, a pré-ignição e as falhas nas velas.	Compostos orgânicos ou organometálicos, usualmente contendo fósforo.
3 – Antioxidantes - para minimizar a oxidação e formação de goma na gasolina e para melhorar as características de manuseio e armazenamento	Composto da fenilendiamina, fenóis, e aminofenóis.
4 – Desativadores de metal – para desativar traços de cobre e outros íons metálicos que são poderosos catalisadores de oxidação.	Compostos de diaminas e aminofenóis.
5 – Inibidores de corrosão ou ferrugem – para minimizar a corrosão e a ferrugem no sistema de combustível e nas facilidades de manuseio e armazenamento	Derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfórico, muitos dos quais possuem propriedades tensoativas.
6 – Anticongelantes para o carburador – para minimizar a parada do motor devido ao acúmulo de gelo na borboleta do acelerador	Derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfórico, muitos possuindo propriedades tensoativas. Redutores do ponto de congelamento, tais como os alcóois e glicóis.
7 – Detergentes para a gasolina – para remover e/ou minimizar o acúmulo de depósitos na seção da borboleta do carburador, que afetam adversamente as características de medição	Aminas e derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos e fosfóricos, tendo propriedades tensoativas, alguns dos quais são polímeros
8 – Dispersantes para a gasolina – para ampliar a vida da válvula PCV (ventilação positiva do cárter), reduzir a borra do motor, e remover e/ou minimizar o acúmulo de depósitos no carburador, coletor de admissão, e lado inferior das válvulas de admissão.	Aminas e polímeros sintéticos de baixo peso molecular. Frações específicas de óleos especiais.
9 – Corantes – para identificar misturas de gasolinas	Corantes sólidos e líquidos solúveis em óleo