

4 A Gasolina

4.1. Tipos de Gasolinas

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo e sua composição depende de sua utilização, para aviação ou automotiva, de sua origem e dos processos de refino do petróleo.

A gasolina de aviação é uma gasolina que apresenta alto índice de desempenho, além de outras características especiais. É uma mistura de hidrocarbonetos de 5 a 10 átomos de carbono, que destila entre 30°C e 170°C aproximadamente, e é obtida por processos desenvolvidos para produção de compostos com alto número de octano tais como: reforma, isomerização, polimerização e alquilação.

Já a gasolina automotiva é uma mistura de hidrocarbonetos contendo desde 4 até 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Com base no seu número de octano, as gasolinas automotivas são classificadas, de modo geral, em dois tipos: “regular” e “premium”. No Brasil, a ANP (Agência Nacional do Petróleo) especifica três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C, sendo a gasolina do tipo B de uso exclusivo das forças armadas (4).

A gasolina tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às distribuidoras. É uma mistura de naftas numa proporção tal, que enquadre o produto na especificação da ANP. Já a gasolina tipo C é a gasolina tipo A recebida pelas distribuidoras, proveniente das refinarias, adicionada de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Essa gasolina é a que se encontra disponível no mercado, sendo comercializada nos postos revendedores.

A gasolina chamada “aditivada” é a gasolina tipo A adicionada, além do álcool etílico, dos chamados aditivos detergentes dispersantes. Esses aditivos têm a finalidade de minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como, no coletor e hastes das válvulas de admissão e também são anticorrosivos. A gasolina aditivada recebe um corante que lhe confere uma

cor distinta daquela apresentada pela gasolina comum, evitando-se possíveis fraudes e adulteração do produto (4).

4.2. Conceitos Básicos

O consumo anual de gasolina automotiva no Brasil é de aproximadamente 22 bilhões de litros, que são distribuídos à população por meio de mais de 28000 postos revendedores (5). Devido à importância desse combustível, diversos estudos são desenvolvidos visando garantir sua qualidade e minimizar os efeitos ambientais de seu uso e possíveis danos à saúde da população.

Como já foi mencionado, a gasolina automotiva é uma mistura de hidrocarbonetos contendo desde 4 até 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Além disso, é um líquido inflamável, volátil, obtido por meio de processos de destilação direta, craqueamento, reforma, alquilação e isomerização (6).

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina pertencem às séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática e suas quantidades relativas dependem do petróleo e do processo de obtenção utilizados. Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias são compostas de misturas obtidas a partir de diferentes processos, balanceadas de modo a obter determinadas características que atendam aos requisitos de desempenho dos motores, de acordo com a composição desses hidrocarbonetos.

A gasolina para o consumo pode ainda receber a adição de outros compostos como tolueno ou xilenos, álcoois, como o metanol ou o etanol anidros, além de outros aditivos com finalidades específicas, como os antioxidantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes, etc.

A reação básica que ocorre no interior de um motor é a quebra dos hidrocarbonetos que compõem o combustível para produzir dióxido de carbono, água e, o mais importante, calor (energia). Nos motores a explosão, a gasolina é vaporizada e recebe uma certa quantidade de ar. Essa mistura é então comprimida e explode sob a ação de uma faísca elétrica produzida pela vela do motor. A explosão desloca o pistão e esse movimento é aproveitado para produzir trabalho. Sob certas condições, essa mistura explosiva detona ao ser

comprimida e essa detonação espontânea, chamada de “*knocking*”, prejudica o trabalho do motor, diminuindo sua potência e rendimento (7).

Os parâmetros de qualidade da gasolina mais críticos referem-se justamente às suas características antidetonantes. O índice de octano, ou octanagem, é uma medida da capacidade do combustível de resistir à detonação espontânea. O poder antidetonante é um dos principais parâmetros de medição da qualidade da gasolina automotiva, sendo determinado tradicionalmente segundo normas internacionais, em um equipamento padrão que consiste, essencialmente, em um motor monocilíndrico, com taxa de compressão variável e um medidor do número de batidas do motor por unidade de tempo (“*knockmeter*”), que foi desenvolvido pelo *Cooperative Fuel Research Committee - CFR*.

A determinação do número de octano tem por objetivo verificar a cinética de progressão da chama durante a queima, que deve ser a mais homogênea possível, evitando variações de velocidade de progressão ao longo do cilindro, que provocaria perda de potência e baixo rendimento, além de sérios danos mecânicos à máquina, dependendo de sua intensidade (8).

A definição original de número de octano criou uma escala entre 0, que corresponde a um combustível que tem o mesmo poder antidetonante do n-heptano, e 100, combustível com características iguais às do 2,2,4 trimetil pentano (ou iso-octano), porém, alguns tipos de compostos têm um poder antidetonante intrínseco maior que o iso-octano e, portanto, possuem octanagem maior que 100, como, por exemplo, os aromáticos puros ou suas misturas (no caso de reformados aromáticos), éteres e álcoois de baixo peso molecular. Uma gasolina com número de octano igual a 90, por exemplo, apresenta a mesma resistência à detonação por compressão que uma mistura com 90% de iso-octano e 10% de n-heptano. A diferença nas características antidetonantes existentes entre os diversos tipos de gasolina é função unicamente de sua composição química. Como regra geral, as parafinas normais apresentam valores de número de octano (NO) que decrescem à medida que aumenta o peso molecular da séria homóloga. Já as iso-parafinas apresentam melhores características que as normais e, quanto mais ramificadas, maior será o NO (8), conforme é mostrado na tabela abaixo.

Tabela 1-Correlação entre composição química e octanagem (8).

| Parafinas | NO | Iso-parafinas | NO | Olefinas | NO | Aromáticos | NO |
|---------------|-----|-----------------------|-----|---------------------|-----|-----------------------|-----|
| n-butano | 113 | 2-metilpropano | 121 | 2-penteno | 146 | Benzeno | 94 |
| n-pentano | 64 | 2-metilbutano | 102 | 2-metilbuteno-2 | 158 | Tolueno | 118 |
| n-hexano | 20 | 2-metilpentano | 80 | 3-metilpenteno-2 | 153 | etilbenzeno | 115 |
| n-heptano | 0 | 3-metilpentano | 83 | ciclopenteno | 148 | meta-xileno | 143 |
| n-octano | -17 | 2-metilhexano | 41 | metilciclopentano | 165 | para-xileno | 140 |
| n-decano | -39 | 3-metilhexano | 56 | 1,3-ciclopentadieno | 183 | orto-xileno | 114 |
| n-dodecano | -89 | 2,2-dimetilpentano | 91 | diciclopentadieno | 198 | 3-etiltolueno | 150 |
| n-tetradecano | -94 | 2,2,3-trimetilbutano | 112 | | | 1,3,5-trimetilbenzeno | 153 |
| | | 2,2,4-trimetilpentano | 100 | | | 1,2,4-trimetilbenzeno | 136 |

Com o objetivo de aumentar o número de octano, a composição de hidrocarbonetos na gasolina vem sendo modificada através da incorporação de mais alcanos ramificados, olefinas, aromáticos, álcoois e éteres. No caso da gasolina brasileira, a adição de etanol é utilizada.

A gasolina adequada para os motores de combustão interna de ignição por centelha deve apresentar as seguintes características (4):

- Entrar em combustão por meio da centelha da vela de ignição, de forma homogênea e progressiva, sem detonar, proporcionando bom desempenho do motor, sem ocasionar danos.
- Vaporizar-se completamente no interior da câmara de combustão, em mistura com ar, de forma a queimar-se completamente e com o mínimo de formação de resíduos (depósitos).
- Vaporizar-se suficientemente com o motor frio, enviando para o motor a quantidade necessária para partir sem nenhuma dificuldade.
- Não vaporizar excessivamente antes de alcançar o sistema de injeção, para não acarretar problemas operacionais na bomba de gasolina e no sistema de injeção, tais como interrupção de de fluxo de combustível para o motor.

- Produzir o mínimo de resíduos por combustão e de depósitos por oxidação, para evitar entupimentos e danos às peças do motor.
- Apresentar aspecto límpido indicando ausência de água e depósitos.
- Não ser corrosiva para evitar desgastes do motor.
- Não formar quantidade excessiva de poluentes durante a queima para não produzir danos ambientais.
- Oferecer segurança e possuir baixo teor de produtos tóxicos.

Para atender a esses requisitos de qualidade, são especificados valores para determinadas propriedades, como curva de destilação, por exemplo, da gasolina que permitem assegurar o correto funcionamento do motor.

4.3. Especificações e Metodologias

A Portaria Nº 309, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), de 27 de dezembro de 2001 (9), estabelece as especificações de qualidade para a gasolina automotiva. O Regulamento Técnico da ANP Nº 05/2001 (vigente à época da realização deste trabalho) especifica a gasolina tipo “C” com $25 \pm 1\%$ de Álcool Etilico Anidro Combustível - AEAC. As especificações para os pontos de destilação com 10%, 50%, 90% evaporados e PFE (ponto final de ebulição) são, respectivamente, 65°C, 80°C, 190°C e 220°C. Para a octanagem motor (MON) o valor mínimo é de 82,0, e o índice antidetonante (IAD) tem valor mínimo de 87,0.

Vários testes físico-químicos são utilizados para avaliação da qualidade da gasolina. Entre eles estão o acompanhamento do seu perfil de destilação, a pressão de vapor e a relação vapor/líquido. Essas propriedades estão diretamente relacionadas à composição e às características químicas dos constituintes da mistura, influenciando o controle da partida do motor, seu aquecimento, aceleração, tendência ao tamponamento e diluição do óleo do carter e, em parte, o consumo de combustível e a tendência ao congelamento no

carburetor (10). A determinação da curva de destilação tem aplicação, também, no que se refere à verificação de contaminações com produtos de características diferentes, bem como de adulterações propositais, além de ser de grande utilidade na previsão do desempenho da gasolina no motor (11).

O Regulamento Técnico acima mencionado aplica-se às gasolinas automotivas comercializadas em todo território nacional. A determinação das características das gasolinas é realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). Algumas das especificações das gasolinas brasileiras são mostradas na tabela 2, e seus respectivos métodos padrão de análise são apresentados na tabela 3.

Tabela 2- Especificações para gasolinas (9).

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | ESPECIFICAÇÃO | | MÉTODO | |
|------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------------|
| | | Gás. Comum e Aditivada | Gas. Premium | ABNT | ASTM |
| Cor | - | (2) | (2) | visual (3) | |
| Aspecto | - | (4) | (4) | | |
| Álcool etílico anidro (AEAC) | % vol | 25 ± 1 (6) | 25 ± 1 (6) | NBR 13992 | |
| Densidade relativa a 20/4°C | - | anotar | anotar | NBR 7148 NBR 14065 | D 1298 D 4052 |
| Massa específica, 20°C | Kg/m ³ | anotar | anotar | NBR 7148 NBR 14065 | D 1298 D 4052 |
| Destilação | | | | NBR 9619 | D 86 |
| 10%, máx. | °C | 65,0 | 65,0 | | |
| 50%, máx. | °C | 80,0 | 80,0 | | |
| 90%, máx. | °C | 190,0 (7) | 190,0 (7) | | |
| PFE, máx. | °C | 220,0 | 220,0 | | |
| resíduo, máx. | % vol | 2,0 | 2,0 | | |
| MON, min. | - | 82,0 | - | MB 457 | D 2700 |
| IAD, min. (MON+RON)/2 | - | 87,0 | 91,0 | MB 457 | D2699 D2700 |
| Enxofre, máx. | % massa | 0,10 | 0,10 | NBR 6563 NBR 14533 | D 1266, 2622, 3120, 4294, 5453 |
| Benzeno, máx. | % vol | 1,0 | 1,5 | - | D 3606, 5443, 6277 |
| Aromáticos, máx. | % vol | 45 | 45 | MB 424 | D 1319 |
| Olefínicos, máx. | % vol | 30 | 30 | MB 424 | D 1319 |

(2) Incolor a amarelada, com exceção das cores azul e rosada.

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

(4) Límpido e isento de impurezas.

(6) Ver legislação em vigor.

(7) 145°C, mínimo.

Tabela 3- Normas aplicadas às gasolinas automotivas brasileiras comercializadas em todo território nacional: Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) (9).

| Método ABNT | TÍTULO |
|-------------|--|
| MB 457 | Combustível – Determinação das características antidetonantes – Índice de Octano – Método Motor |
| NBR 7148 | Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa °API – Método densímetro |
| NBR 9619 | Produtos de Petróleo – determinação das propriedades de destilação |
| NBR 13992 | Gasolina automotiva – determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) |
| NBR 14065 | Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital |

| Método ASTM | TÍTULO |
|-------------|--|
| D 86 | Distillation of Petroleum Products |
| D 1298 | Density, Relative Density (Specific Gravity), API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum by Hydrometer Method |
| D 2699 | Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Research Method |
| D 2700 | Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by Motor Method |
| D 4052 | Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter |
| D 3606 | Benzene and Toluene in finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography |

4.3.1. MON e RON

Para a avaliação do número de octano das gasolinas automotivas existem dois métodos-padrão disponíveis:

1. Método MON (Motor Octane Number) ou Método MOTOR-ASTM D2700

Esse método avalia a resistência da gasolina à detonação por compressão quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como acontece nas subidas de ladeira com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens (quando a aceleração é aumentada mesmo já estando o carro em alta velocidade). O número de octano motor é o que é atualmente especificado para a gasolina brasileira contendo álcool etílico. O teste é feito em motores especiais (motores CFR - Cooperative Fuel Research), monocilíndricos de razão de compressão variável, equipados com a instrumentação necessária e montados numa base estacionária.

2. Método RON (Research Octane Number) ou Método PESQUISA – ASTM D22699

É um método que avalia a resistência da gasolina à detonação por compressão sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada por MON, como ocorre, por exemplo, ao arrancarmos o veículo em um sinal. O teste é feito em motores semelhantes àqueles utilizados para o teste MON. A medida de RON não faz parte do quadro da especificação brasileira da gasolina automotiva dos tipos A ou C.

Quando se trata de definir ao número de octano requerido pelos motores e que, conseqüentemente, deve ser atendido pelas gasolinas, alguns países adotam, ao invés de MON ou RON, o índice antidetonante (IAD) como representativo do desempenho antidetonante do combustível. O que ocorre é que, dependendo do projeto do motor do veículo e das condições em que ele opera, o desempenho antidetonante do combustível pode ser mais bem representado por MON ou por RON. Com o índice antidetonante (IAD), estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo mais amplo de veículos o que o coloca em vantagem em relação a MON ou RON, separadamente. O IAD é definido como a média entre as octanagens MON e RON, ou seja: $IAD = (MON + RON)/2$ (12).

No que diz respeito à octanagem necessária para o bom funcionamento dos motores, é importante saber que, para cada projeto básico de motor, existe uma característica de resistência mínima a detonação requerida. O uso de uma gasolina com octanagem superior àquela para a qual o motor foi projetado não trará a ele nenhum ganho de desempenho. Já o uso de um combustível com octanagem menor do que aquela prevista no projeto, causará perda de potência e aumento do consumo de combustível, podendo até mesmo causar danos ao motor.

Os veículos fabricados no Brasil até hoje têm os seus motores regulados para MON igual a 82, que é o valor mínimo especificado para a gasolina C. Quanto aos veículos importados, esses são, originalmente, projetados para a octanagem do combustível do país onde são fabricados. Geralmente necessitam de uma gasolina de maior octanagem como a gasolina premium que apresenta o índice antidetonante igual a 91, no mínimo (12).

Apesar da ampla utilização dos testes de motor, há um consenso geral relativo a alguns problemas intrínsecos a eles. A maioria desses problemas já foi previamente considerada (19), dentre os quais pode-se citar: os dois motores

padrão utilizados são extremamente caros (US\$155,000 cada); grandes quantidades dos padrões de iso-octano e n-heptano e das amostras são gastas (~500mL); os motores são ruidosos, produzem gases de exaustão e requerem freqüentes períodos de limpeza e otimização; a análise é lenta (~30min por amostra) e a automação é impossível. Além disso, os valores relatados de precisão do método ASTM estão na faixa de 0,2 a 0,3 NO para repetibilidade (r) e 0,6 a 1,5 NO para reprodutibilidade (R), sendo este último considerado um pouco alto para as necessidades industriais atuais (13).

Pelas razões citadas acima, várias metodologias alternativas vêm sendo testadas para a determinação de MON e RON. Embora a cromatografia seja também utilizada (14, 15), a maioria dos trabalhos publicados atualmente nessa área combina espectroscopia na região do infravermelho com algoritmos quimiométricos focados em extrair informação útil dos espectros das amostras e, então, obter modelos preditivos. O infravermelho próximo (NIR, do inglês “near infrared”) foi o mais extensivamente utilizado (16), apesar de o infravermelho médio (MIR, do inglês “mid infrared”) ser mais disponível nos laboratórios, ser uma técnica mais barata e geralmente mais simples. Ainda assim, vários autores já demonstraram que quando espectroscopia MIR é combinada com PLS, modelos bastante úteis podem ser obtidos e utilizados para prever MON e RON (13, 17, 18).

4.3.2. Teor de Álcool

No Brasil, a adição de álcool (etanol) anidro à gasolina é feita há muitos anos. Atualmente utiliza-se $25 \pm 1\%$ em volume, mas esta especificação varia de acordo com as necessidades do mercado. Como vantagens da adição de álcool à gasolina podem ser mencionadas o aumento da octanagem da gasolina, principalmente se o seu valor inicial for baixo, e a redução da poluição ambiental provocada pelas emissões de gases como CO e NO_x. Como desvantagens, pode ser citado o aumento do consumo, já que o poder calorífico do álcool é menor que o da gasolina pura, e o fato de as partidas tornarem-se mais difíceis com o motor frio, principalmente em locais de clima frio.

Na literatura existem diversos métodos para a determinação de oxigenados em gasolina, como por exemplo: cromatografia gasosa (20), ressonância magnética nuclear (21), emissão atômica (22), infravermelho (18,

20, 23, 24, 25) e, até mesmo, métodos químicos via úmida (26). O método padrão internacional para a determinação de oxigenados em gasolina é o ASTM4815, o qual pode ser utilizado com bastante sucesso para amostras com até 10% em massa de etanol. Como no Brasil é permitida a adição de até 25% em volume de etanol, o método ASTM não pode ser empregado. O método utilizado é conhecido como método da proveta e consiste na remoção do aditivo através de uma extração via solução aquosa (NBR13992). Nesse método utiliza-se 50ml de amostra e 50ml de solução de NaCl 10% e o tempo de análise é de 10 a 15 minutos

4.3.3. Destilação

A destilação é um dos testes que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina. O teste, efetuado de acordo com o método MB45, é feito tomando-se 100ml da amostra do produto que é colocado em um balão de vidro especial que, a seguir, é submetido a aquecimento para destilação em condições controladas. Com o aquecimento, o produto vaporiza-se sendo, então, condensado e recolhido em uma proveta de vidro. O tempo gasto com essa análise é de aproximadamente 30 minutos.

À medida que a destilação ocorre, um gráfico de porcentagem de destilado *versus* temperatura é construído. Esse teste, além de ser usado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene, etc.

A especificação da gasolina assinala as temperaturas máximas nas quais 10%, 50% e 90% do combustível devem estar evaporados sob condições específicas (65,0°C, 80,0°C e 190,0°C, respectivamente), bem como a temperatura máxima observada durante a destilação (200,0°C) e a porcentagem do resíduo (2,0%).

4.3.4. Densidade

O método utilizado no Laboratório de Combustíveis da PUC-Rio para a determinação da densidade é o ASTM 1298, que consiste em preencher uma

proveta de 1 litro com a amostra, medir a temperatura e a densidade através de um termômetro calibrado e de um densímetro de vidro, respectivamente. O tempo da análise é de poucos minutos.