



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA GASOLINA AUTOMOTIVA FORMULADA A PARTIR DE DIFERENTES CORRENTES PETROQUÍMICAS

Márcio das Virgens Rebouças¹, Amenson Trindade Gomes², Leonardo Sena Gomes Teixeira³

¹ Braskem – Unidade de Insumos Básicos, Laboratório, Rua Eteno, 1561, Camaçari-BA, Brasil, 42810-000. E-mail: marcio.reboucas@braskem.com.br

² Universidade Federal da Bahia – Instituto de Química, Campus de Ondina, Salvador-BA, Brasil 40170-290. E-mail: amenson@copene.com.br

³ Universidade Salvador – Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva, 132 Federação, Salvador-BA, Brasil. E-mail: leonardoteixeira@unifacs.br

Resumo – Após medidas da ANP que autorizaram as centrais de matérias-primas petroquímicas para o exercício das atividades de produção de gasolina, bem como a regulamentação do exercício da atividade de formulação de combustíveis a partir de misturas de correntes petroquímicas, as refinarias deixaram de ser as produtoras exclusivas de gasolina no Brasil. Neste novo cenário, estudos visando a transformação e mistura de cargas de refino e petroquímicas que possam vir a ser adicionadas e misturadas para produção e melhoria da qualidade dos combustíveis devem ser impulsionados. Neste trabalho efetuou-se a formulação de amostras de gasolinas utilizando diferentes correntes petroquímicas e avaliou-se a qualidade dos combustíveis obtidos através de ensaios de caracterização físico-química visando investigar a influência de compostos saturados e aromáticos sobre as propriedades mais críticas da gasolina. Os ensaios realizados foram destilação, octanagem, massa específica, goma e composição sendo os resultados comparados com a Portaria Nº 309 de 27 de dezembro de 2001 que estabelece as especificações para comercialização de gasolinas automotivas no Brasil.

Palavras-Chave: gasolina; correntes petroquímicas; formulação

Abstract – By the end of the year 2000, ANP (the Brazilian federal petroleum agency) authorized petrochemical industries to produce and formulate gasoline from petrochemical streams. Since then, refineries are not the exclusive players in the fuels market anymore. Therefore, technical works concerning the processing and blending of refineries and petrochemical streams used for fuels production has gained special attention. In the present work the influence of saturates and aromatic compounds on the most important fuel chemical properties has been investigated. The quality of several blends, formulated in the lab from different petrochemical streams, were evaluated by means of physical and chemical characterization essays. The results of distillation, octane numbers, specific gravity, gum and chemical composition were compared to the specification limits established by Brazilian regulation for gasoline production and trading in Brazil.

Keywords: gasoline; petrochemical streams; blending

1. Introdução

Desde o ano de 2000, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu os requisitos a serem atendidos pelas centrais de matérias-primas petroquímicas para o exercício das atividades de produção, armazenamento, transporte e comercialização de gasolina tipo “A”, comum e premium (Portaria ANP nº 56, de 21 de março de 2000). A partir desta data não só as refinarias poderiam produzir gasolina, como também as centrais petroquímicas poderiam obter autorização junto a ANP para produção deste combustível.

A gasolina é uma mistura de mais de uma centena de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis derivados do petróleo. A maioria dos componentes corresponde a hidrocarbonetos saturados contendo entre 4 e 12 átomos de carbono por molécula. A faixa de destilação da gasolina automotiva brasileira varia de 30 a 220°C. Sendo uma mistura de hidrocarbonetos, a composição final da gasolina dependerá do tipo de petróleo usado no refino, do processo petroquímico usado para a obtenção do combustível ou das correntes petroquímicas usadas para a produção do combustível. Neste sentido, a presença de compostos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos influenciará muito na qualidade do produto final. Desta forma, estudos visando a transformação e mistura de cargas de refino e petroquímicas que possam vir a ser adicionadas e misturadas para produção de combustíveis devem ser realizados. O desafio da formulação de gasolina através da mistura de cargas é a obtenção de um produto final com melhor qualidade e que atenda todas as especificações de qualidade e exigências ambientais (Singh *et al.*, 2000).

Neste trabalho efetuou-se a formulação de amostras de gasolinas utilizando diferentes correntes petroquímicas e avaliou-se a qualidade dos combustíveis obtidos através de ensaios de caracterização físico-química. Os ensaios realizados foram destilação, octanagem, massa específica e composição sendo os resultados comparados com a Portaria Nº 309 de 27 de dezembro de 2001 que estabelece as especificações para comercialização de gasolinas automotivas no Brasil (Portaria ANP Nº 309 de 27 de dezembro de 2001).

2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizadas oito diferentes correntes oriundas dos processos petroquímicos da Braskem – Unidade de Insumos Básicos. Por razões de confidencialidade, as correntes foram codificadas: C1 a C4 (correntes não aromáticas que compõem a base típica do produto) e A1 a A4 (correntes aromáticas contendo compostos com 7 a 10 átomos de carbono por molécula).

Vale ressaltar que o planejamento de misturas apresentado na Tabela I abaixo foi obtido visando a maximização da variância do teor de compostos aromáticos e saturados permitindo um tratamento estatístico mais eficiente. Portanto, as correntes bem como as quantidades utilizadas nesse trabalho não correspondem ao real perfil de produção de gasolina. Além disso, os limites de especificação também podem não ser, necessariamente, atendidos para as misturas utilizadas nesse estudo.

Tabela 1- Quantidade das diferentes correntes petroquímicas utilizadas para formulação das amostras de gasolina

Misturas	%, m/m adicionada							
	C1	C2	C3	C4	A1	A2	A3	A4
1	17,5	35,0	15,0	7,5	4,2	4,2	8,3	8,3
2	17,5	35,0	15,0	7,2	4,2	8,3	8,3	4,2
3	17,5	35,0	15,0	7,5	8,3	4,2	8,3	4,2
4	17,5	35,0	15,0	7,5	8,3	4,2	4,2	8,3
5	11,7	23,4	10,0	5,0	8,3	8,3	16,7	16,7
6	11,7	23,4	10,0	5,0	8,3	16,7	16,7	8,3
7	11,7	23,4	10,0	5,0	16,7	8,3	16,7	8,3
8	11,7	23,4	10,0	5,0	16,7	8,3	8,3	16,7
9	21,0	42,0	18,0	9,0	1,0	1,0	6,0	2,0
10	18,6	37,4	16,0	8,0	2,0	2,0	12,0	4,0
11	16,3	32,7	14,0	7,0	3,0	3,0	18,0	6,0
12	14,0	28,0	12,0	6,0	4,0	4,0	24,0	8,0
13	11,7	23,4	10,0	5,0	5,0	5,0	30,0	10,0
14	9,3	18,7	8,0	4,0	6,0	6,0	36,0	12,0

Uma vez obtidas as misturas, para cada amostra foram realizados ensaios de destilação, octanagem, goma, massa específica a 20°C e análise cromatográfica de composição.

O ensaio de destilação consiste em vaporizar 100mL de gasolina, condensar o destilado e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens são vaporizadas. As destilações foram realizadas de acordo com a norma ASTM D-86 (Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products), as quais propiciam uma medida em termos

de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes de uma gasolina. O equipamento utilizado para as destilações foi um destilador automático HERZOG, modelo HDA 628, através do qual se obtém a curva de destilação da amostra de gasolina automotiva. Dessa forma foram obtidas as temperaturas correspondentes a 10%, 50% e 90% evaporados e o ponto final de ebulição.

Para determinação da octanagem da gasolina, utilizou-se um motor CFR. O método brasileiro MB 457 (Combustível – Determinação das características antidetonantes – índice de octano – método motor) e ASTM D2700 (Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel) estabelecem padrões para o RON, MON e Índice Antidetonante (média aritmética do MON e RON) e foram utilizados nesses ensaios.

A determinação da goma atual lavada na gasolina foi realizada com auxílio de um evaporador a jato da Walter Herzog GmbH seguindo o método ASTM D 381. O método consiste na evaporação de 50 mL da amostra submetida a um jato de ar sintético pré-aquecido e uma temperatura de 150°C e pressão de 0,2 bar. O resíduo obtido deve ser lavado sucessivas vezes utilizando 25 mL de n-heptano PA, até obtenção do solvente límpido. O resíduo obtido, após a lavagem deve ser secado e pesado.

As massas específicas das amostras foram determinadas seguindo o método ASTM D 4052 utilizando densímetro digital. O densímetro digital é um sistema que determina a massa específica medindo eletronicamente o período de oscilações. Como o período está diretamente relacionado com a massa específica, o processo incorporado ao medidor exibe diretamente a massa específica da amostra a qual foi injetada no aparelho.

O equipamento utilizado para fazer as análises cromatográficas foi um Cromatógrafo a Gás Varian, modelo CP-3800 com auto-amostrador CP-8400 e auto-injetor CP-8410, através do qual se obtiveram os cromatogramas das amostras de gasolina automotiva. Os picos desses cromatogramas foram identificados através do software StarDHA versão 5 e auxílio de padrões cromatográficos Supelco.

3. Resultados e Discussão

As análises cromatográficas revelaram a composição de cada amostra como é mostrado na Tabela 2. Como pode ser observado na Tabela, nenhuma das misturas ficou fora das especificações da ANP para gasolina tipo “A” em relação aos teores de benzeno, olefinas. Em relação ao teor de aromáticos, apenas a mistura 14 apresentou teor acima da quantidade máxima permitida pela ANP.

Outro fator importante observado é que todas as amostras apresentaram teor de goma abaixo de 1 mg/100mL de gasolina. Os baixos teores de goma encontrados estão diretamente relacionados com a quantidade de olefinas nas misturas, uma vez que esta classe de compostos é o principal responsável pela formação de goma na gasolina. Como pode ser verificada na Tabela 2, a quantidade de olefinas variou de 0,27 a 0,47 % (v/v) nas misturas.

A massa específica de todas as misturas foi avaliada e neste parâmetro encontraram-se valores entre 707,2 e 795,0 kg/m³ a 20° C. A mistura que apresentou menor massa específica foi a 9, enquanto que a mistura 14 foi que apresentou a maior massa específica.

Tabela 2 – Composição %, v/v, das misturas obtidas das correntes petroquímicas

Misturas	Benzeno	Saturados	Olefinas	Aromáticos
1	0,54	69,13	0,47	30,40
2	0,56	68,96	0,47	30,57
3	0,56	68,97	0,47	30,57
4	0,57	70,19	0,46	29,36
5	0,40	48,56	0,33	51,11
6	0,36	44,45	0,30	55,25
7	0,38	45,55	0,31	54,15
8	0,38	44,15	0,30	55,55
9	0,63	84,90	0,54	14,55
10	0,56	74,84	0,47	24,68
11	0,49	65,99	0,41	33,60
12	0,45	58,70	0,39	40,90
13	0,37	50,44	0,33	49,23
14	0,30	40,34	0,27	59,38
Especificação ANP	1,0, max.	—	38, max.	57, max.

Os resultados obtidos para os ensaios de destilação para as 14 misturas são apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado na Tabela nem todas as misturas ficaram dentro das especificações da ANP para a gasolina tipo “A”. Para a temperatura de destilação correspondente a fração dos 10% evaporados somente a mistura 14 ficou fora das especificações. Este resultado é decorrente da adição de maiores quantidades de correntes mais pesadas à mistura. Este justificativa pode ser sustentada pela massa específica desta mistura, que foi a maior entre as amostras estudadas.

Em relação à temperatura correspondente aos 50% evaporados, observou-se que as misturas 5, 6, 13 e 14 ficaram fora de especificação. Essas misturas também receberam maiores cargas de correntes aromáticas mais pesadas. Como, em geral, esses hidrocarbonetos destilam nesta faixa, explicam-se os valores elevados obtidos para os 50% evaporados.

Analisando, ainda, a Tabela 3, verifica-se que quatro misturas não contemplaram as especificações exigidas pela ANP em relação aos 90% evaporados. As misturas que não atenderam as especificações neste parâmetro foram as misturas 2, 3, 4 e 9. Como pode ser observado, estas quatro misturas não atingiram a temperatura mínima de 155,0°C para os 90% evaporados, justificada por um menor percentual de correntes pesadas nessas misturas. Neste parâmetro existe uma temperatura mínima a ser atingida no intuito de coibir eventual presença de contaminantes na gasolina.

Uma vez que as gasolinas obtidas foram oriundas de correntes petroquímicas contendo hidrocarbonetos eminentemente leves, nenhuma amostra ficou fora de especificação para o ponto final de destilação e resíduo de destilação. Vale ressaltar que essas propriedades, assim como a goma, estão bastante relacionadas à formação de depósito e resíduos nos motores automotivos.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de destilação das diferentes misturas

Mistura	10% EVAPORADOS (°C)	50% EVAPORADOS (°C)	90% EVAPORADOS (°C)	Ponto Final de Ebulição (°C)	Resíduo de destilação / %, v/v
1	55,2	87,7	158,1	196,6	1,2
2	52,6	88,2	153,3	187,2	1,0
3	52,6	87,6	153,9	185,0	1,0
4	52,1	86,3	154,5	194,8	1,0
5	62,0	123,5	162,8	201,1	1,0
6	62,9	123,0	156,7	176,1	0,7
7	63,1	116,9	158,2	175,5	0,7
8	62,8	116,1	158,6	174,2	0,6
9	51,2	76,0	152,0	175,9	0,8
10	53,1	83,6	155,6	177,1	0,6
11	54,4	93,9	159,1	177,1	0,8
12	57,4	110,1	160,8	177,9	0,8
13	61,5	126,6	162,1	178,0	0,6
14	69,5	140,4	163,5	179,0	0,4
Especificação ANP	65,0; max.	120,0; max.	155,0; min. 190,0; max.	220,0; max.	2,0; max.

Avaliou-se também a octanagem dos combustíveis obtidos através da medida de MON e RON em motor CFR e cálculo do IAD. Na Tabela 4 são mostrados os resultados obtidos. Como pode ser observado na Tabela, nenhuma amostra apresentou MON abaixo de 83, RON abaixo de 89 e índice anti-detonante abaixo de 88.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de octanagem das diferentes misturas

Mistura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
MON	84,2	84,2	84,1	83,9	86,3	86,1	88,4	86,4	83,1	83,4	84,3	85,1	86,2	86,8
RON	93,9	93,9	93,8	93,6	98,8	98,1	99,2	99,3	89,8	91,9	94,5	96,7	98,8	99,9
IAD	89,05	89,05	88,95	88,75	92,55	92,10	92,80	92,85	88,45	87,65	89,40	90,90	92,50	93,35

A composição da mistura tem influência direta na octanagem da gasolina. A mistura 14, por exemplo, foi a que apresentou maior índice antidetonante entre as misturas e é a mistura que possui maior teor de aromáticos. Na Fig. 1 é mostrada a influência da presença de aromáticos no IAD. Como pode ser observado, em geral, na medida em que aumenta-se o teor de aromáticos nas misturas o IAD também aumenta. A relação entre o índice antidetonante com o teor de aromáticos presentes nas misturas pode ser expressa pela equação: $y = 0,1645x + 83,942$ ($n=12$) com coeficiente de correlação de 0,993. Com a relação à presença de compostos saturados, o efeito é o inverso: a medida em que se aumentou a concentração de saturados, observou-se uma diminuição no índice antidetonante, como pode ser observado na Fig. 2. A relação entre o índice antidetonante com o teor de hidrocarbonetos saturados presentes nas misturas pode ser expressa pela equação: $y = -0,1655x + 100,38$ ($n=12$) com coeficiente de correlação de 0,993.

Gráficos similares correlacionando outras propriedades físico-químicas com o teor de aromáticos ou saturados foram obtidos. As equações obtidas mais relevantes, bem como os coeficientes de correlação para cada relação são apresentados nas Tabelas 5 e 6 abaixo. As curvas das equações obtidas foram traçadas com dados de pelo menos 10 misturas e os coeficientes de correlações obtidos para essas curvas variaram entre 0,978 e 0,994. Os gráficos obtidos para a influência do teor de aromáticos e saturados com a temperatura correspondente aos 90% evaporados e ponto final de ebulição não mostraram nenhuma tendência.

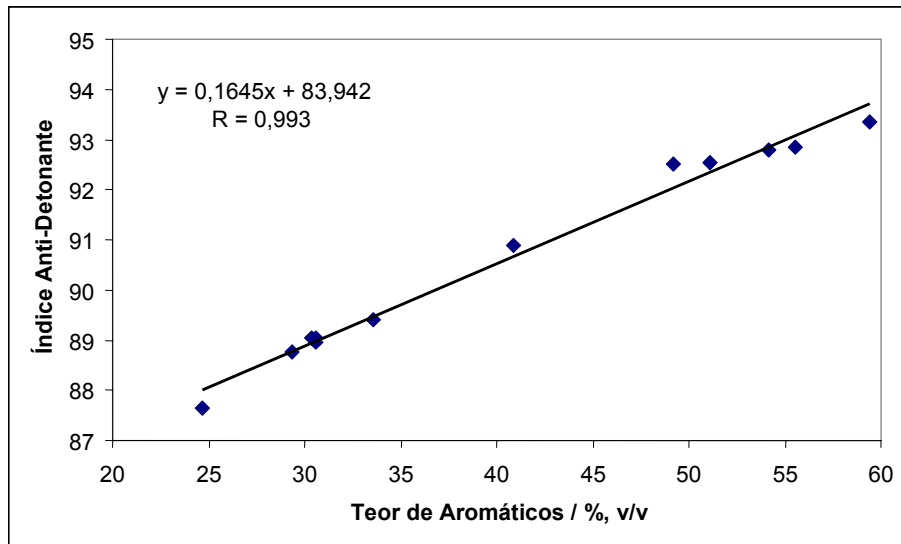


Fig. 1 – Influência da presença de compostos aromáticos no índice anti-detonante da gasolina

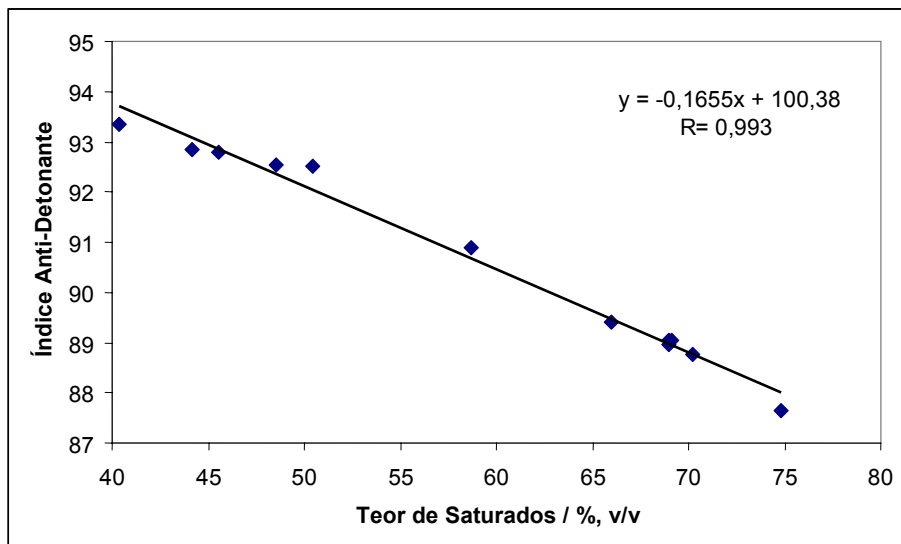


Fig. 2 – Influência da presença de compostos saturados no índice anti-detonante da gasolina

Como podem ser observados na Tabela 5, os parâmetros de medidas de octanagem da gasolina (MON, RON e IAD) tiveram boa correlação com o teor de aromáticos. Todos os três parâmetros aumentaram linearmente a medida em que aumentou-se o teor de aromáticos. Como pode ser observado nas equações, a massa específica e as temperaturas referentes a 10% e 50% evaporados foram propriedades que também apresentaram valores crescentes na medida em que a concentração de aromáticos aumentou nas misturas. Esses resultados confirmam o caráter mais pesado das correntes aromáticas usadas na preparação das misturas quando se compara com os resultados obtidos para as correntes com hidrocarbonetos saturados.

Tabela 5 – Relação entre teor de hidrocarbonetos aromáticos e propriedades físico-químicas de gasolinas obtidas de mistura de correntes petroquímicas

Propriedade	Equação	Coefficiente de Correlação (r)	Nº de misturas (n)
MON	$y = 0,0905x + 81,467$	0,989	11
RON	$y = 0,2340x + 86,628$	0,994	13
IAD	$y = 0,1645x + 83,942$	0,993	12
Massa específica	$y = 0,0019x + 0,6748$	0,989	12
10% evaporados	$y = 0,3134x + 45,531$	0,985	10
50% evaporados	$y = 1,5758x + 44,303$	0,979	10

Na Tabela 6 podem ser observados as relações obtidas entre propriedades físico-químicas e o teor de saturados nas misturas. Bons coeficientes de correlação foram obtidos para os parâmetros de octanagem, entretanto, ao contrário da tendência de aumento observado com os aromáticos, observou-se que a medida em que se aumentou o teor de saturados nas misturas e conseqüentemente diminuiu-se o teor de aromáticos, houve uma diminuição dos valores desses parâmetros. Essa mesma tendência foi observada para a massa específica e as temperaturas referentes a 10% e 50% evaporados.

Tabela 6 – Relação entre teor de hidrocarbonetos saturados e propriedades físico-químicas de gasolinas obtidas de mistura de correntes petroquímicas

Propriedade	Equação	Coefficiente de Correlação (r)	Número de misturas (n)
MON	$y = -0,0868x + 90,194$	0,989	11
RON	$y = -0,2354x + 110,02$	0,994	13
IAD	$y = -0,1655x + 100,38$	0,993	12
Massa específica	$y = -0,0018x + 0,8552$	0,992	11
10% evaporados	$y = -0,3152x + 76,854$	0,985	10
50% evaporados	$y = -1,6005x + 202,36$	0,978	11

5. Conclusões

O estudo e desenvolvimento de novas formulações de gasolina, visando o atendimento às especificações da ANP e obtenção de produtos de melhor qualidade é importante, uma vez que o consumidor pode sair ganhando, uma vez que poderá ser observado melhor desempenho dos motores automotivos. A população também pode ser beneficiada uma vez que combustíveis menos agressivos ao meio ambiente poderão ser formulados.

Este estudo mostrou que a partir de diferentes correntes petroquímicas pode-se obter gasolinas de diferentes qualidades, sendo os parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade influenciados pela composição da mistura final obtida. O conhecimento da influência de cada tipo de corrente utilizada na formulação será essencial para que a central petroquímica possa obter um produto de qualidade diferenciada.

Neste sentido, o novo cenário nacional do setor de combustíveis traz um papel importante para as centrais petroquímicas e formuladores de gasolina, uma vez que combustíveis de melhor qualidade e melhores preços poderão ser disponibilizados para a população.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem, CNPq e Finep/CTPetro pelo suporte financeiro.

7. Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Diário oficial. Brasília-DF, 27 dez. 2001.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). Portaria nº 56, de 21 de março de 2000. Estabelece os requisitos a serem atendidos pelas centrais de matérias-primas petroquímicas para o exercício das atividades de produção, armazenamento, transporte e comercialização de gasolina tipo “A”, comum e premium. Diário oficial. Brasília-DF, 22 março 2000.
- ASTM – D2700 – Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, American Society for Testing and Materials, Washington D.C.
- ASTM – D4052 – Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, American Society for Testing and Materials, Washington D.C.
- ASTM-D381 – Standard Test Method for Existent Gum Fuels by jet Evaporation, American Society for Testing and Materials, Washington D.C.
- ASTM-D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, American Society for Testing and Materials, Washington D.C.
- MB-457. Combustível – Determinação das Características Antidetonações – Índice de Octano Método Motor, Associação Brasileira de Normas Técnicas, São Paulo.
- Singh, A., Forbes, J. F., Vermeer, P. J. and Woo, S. S., *Model-based real-time optimization of automotive gasoline blending operations*. Journal of Process Control, 2000, **10**, 43-58.