

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

APLICAÇÃO DA MATRIZ DE DOEHLERT PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA GASOLINA NA OCTANAGEM

Júlio C. R. Assis¹, Hilda C. dos Santos², Eledir V. Sobrinho¹, Paulo R. B. Guimarães¹,
Luiz A. M. Pontes¹, Leonardo S. G. Teixeira¹

¹ Universidade Salvador – UNIFACS, Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva 132, 40220-141, Salvador-BA. E-mail: leonardoteixeira@unifacs.br

² Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Centro de Tecnologia Industrial Pedro Ribeiro, Lauro de Freitas-BA. hildacs@cetind.fieb.org.br

Resumo – A gasolina automotiva deve possuir certos requisitos de qualidade em conformidade com a Portaria nº 309 da ANP. Dentre os parâmetros físico-químicos utilizados na avaliação da qualidade da gasolina, destaca-se o índice de octanas, pois esta propriedade está diretamente associada ao desempenho e à potência do motor. Neste trabalho, avaliou-se de que forma esta propriedade pode ser influenciada por diferentes componentes que a constituem. Para tal, foi realizado um levantamento do perfil da gasolina comercializada da Região Metropolitana de Salvador, utilizando a cromatografia gasosa para identificação e quantificação dos principais compostos orgânicos nela presentes. Tolueno, m-xileno, etilbenzeno, n-hexano, n-heptano, isopentano, penteno-1, 2-metil-1-butenos, trans-2-penteno, 2-metil-2-butenos, trans-2-hexeno e o 1-metilciclopenteno foram os compostos encontrados em maiores proporções e em maior número de amostras analisadas. Dentre os compostos citados, tolueno, m-xileno, n-hexano, n-heptano, 2-metil-2-butenos foram utilizados na avaliação de suas respectivas influências na octanagem. Para este estudo, realizou-se um planejamento experimental, variando as concentrações dos compostos e analisando as amostras em motor CFR, a fim de estimar seus números de octanas MON, RON e IAD. A otimização e a avaliação dos efeitos observados foram feitas com o auxílio da matriz Doehlert e através da construção de superfícies de resposta. Os resultados mostraram que o tolueno, m-xileno, n-hexano e n-heptano foram as espécies que mais influenciaram na octanagem.

Palavras-Chave: formulação, gasolina, octanagem

Abstract – The gasoline must have some quality guaranties according the ANP's Law nº 309. Around the physical-chemistry parameters, octane number is very important because this property is directly associated to motor performance and potency. In this work, it was studied how this property can be influenced by different hydrocarbons. It was done a gasoline's profile, commercialized at Salvador Metropolitan Region, using the gaseous chromatography to identification and quantification of the mainly organics compounds. Toluene, m-xylene, etylbenzene, n-hexane, n-heptane, isopentane, pentene-1, 2-methylbutene-1, trans-pentene-2, 2-methylbutene-2, trans-hexene-2 and the 1-methylcyclopentene were found with major proportions and they were presented in major number of analyzed samples. Once identified such compounds, it was began a study of compound's influences on octane numbers. To develop this study, a factorial planning was used, changing the compounds concentrations and analyzing the samples in CFR motor, to determine the MON, RON and AID octane numbers. The optimization and evaluation of observed effects were done using Doehlert's matrix and through answer surfaces graphics. The results showed that toluene, m-xilene, n-hexane and n-heptane were the species that most influenced the octane numbers.

Keywords: formulation, gasoline, octane number

1. Introdução

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, a maioria contendo entre 4 e 12 átomos de carbono, ligados através de ligações simples (hidrocarbonetos saturados) ou duplas (hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos). A gasolina produzida em refinarias e em petroquímicas é constituída de misturas criteriosamente balanceadas desses hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho dos motores (Campos e Leontsinis, 1990) e as especificações exigidas por lei. Entre os critérios para avaliação da qualidade da gasolina está o índice de octanas ou octanagem. A eficiência e a potência de um motor movido à gasolina dependem da octanagem e tal característica tem influência na classificação do tipo de gasolina, influenciando inclusive no seu preço.

A característica antidetonante de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível (gasolina + ar) não está explodindo muito rapidamente é expressa em termos de "número de octanagem". Este número refere-se, na verdade, às quantidades relativas do composto iso-octano com octanagem 100 e do n-hetano com octanagem zero. Tomado esses hidrocarbonetos como padrões de referência, vários testes de condições apareceram com o passar do tempo, mas, hoje, os testes mais comuns são o "Research Octane Number" (RON) e o "Motor Octane Number" (MON). O MON representa as condições do motor em condições severas, de alta velocidade e alta carga de direção. O método RON representa a direção suave, sem a existência de cargas pesadas no motor. O "Índice Antidetonante" (IAD) é a média dos valores de RON e MON. Apesar de serem citadas na literatura algumas técnicas alternativas para a determinação da octanagem (Myers et al., 1975; Kelly et al., 1989), a Portaria 309 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabelece o método que utiliza o motor de teste desenvolvido pelo Cooperative Fuel Research (motor CFR) como única técnica aceita. Esta portaria estabelece também que a gasolina comum, regularmente comercializada em território nacional, deve possuir MON mínimo de 82, e um valor de IAD mínimo de 87. Ainda de acordo com a citada Portaria, para a gasolina Premium, o valor mínimo de IAD deve ser de 91 (Brasil, 2001).

A estrutura química dos hidrocarbonetos presentes no combustível tem enorme influência nas propriedades físico-químicas da gasolina, que podem acarretar em formulações de melhor qualidade, tanto do ponto de vista ambiental, como do ponto de vista de desempenho automotivo. Entre as propriedades influenciadas pela estrutura dos hidrocarbonetos está a tendência a causar detonação, por isso a necessidade de sua avaliação. Neste trabalho, realizou-se um estudo da influência de alguns componentes na octanagem, mostrando que a partir de diferentes compostos, pode-se obter gasolinas com diferentes propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, diferentes níveis de qualidade. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar de que maneira os principais hidrocarbonetos que compõem a gasolina comercializada na Região Metropolitana de Salvador influenciam na sua octanagem, propondo uma metodologia inédita para auxiliar na formulação de gasolina. O trabalho baseou-se na identificação dos compostos encontrados em maiores proporções e em maior frequência em amostras de gasolina para realização de um planejamento experimental, variando a concentração dos compostos selecionados, para as medidas da octanagem em motor CFR. A Matriz Doehlert foi utilizada avaliar a extensão da influência que alguns dos principais compostos presentes na gasolina exerceram na sua octanagem.

2. Experimental

2.1. Instrumentação e Reagentes

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás Varian, modelo CP-3800 equipado com auto amostrador CP 8400, injetor CP – 8410, coluna de sílica fundida PONA CP 7530 (100m de comprimento e 0,25mm de diâmetro) e detector de ionização em chama (FID). Para as análises de MON e RON, foi utilizado um motor de teste desenvolvido pelo *Cooperative Fuel Research* (motor CFR), fabricado pela Valkation, modelo F-1.

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. O tolueno e m-xileno utilizados foram das marcas Vetec e Reagen, respectivamente; o n-hexano e n-heptano foram da marca Quimex e os oxigenados metil terc butil éter e t-butanol foram da marca Sigma-Aldrich (pureza > 99%). O 2-metil-2-butenos foi da marca Merck (pureza > 95%).

2.3. Coleta das Amostras

Cinquenta amostras de gasolina comum foram coletadas aleatoriamente diretamente das bombas de abastecimento em postos revendedores de combustíveis da Região Metropolitana de Salvador. Após a coleta, as amostras foram mantidas sob refrigeração em frascos PET de 1L de cor âmbar. Posteriormente, vinte litros de gasolina dentro foram coletados, a qual foi intitulada **amostra original 1**. Esta gasolina foi utilizada para o preparo das 16 amostras empregadas no planejamento fatorial, a fim de investigar quais os compostos influenciariam mais significativamente na octanagem. Posteriormente, mais vinte e cinco novos litros de gasolina foram coletados, sendo intitulada **amostra original 2**. Esta foi empregada para o preparo das 21 amostras utilizadas na otimização.

2.4. Análises Cromatográficas e Determinação da Octanagem

As amostras coletadas foram submetidas à análise em cromatógrafo a gás. No método utilizado, 1 µL de cada amostra foi injetado na coluna, numa razão split/splitless de 200:1, utilizando programação de aquecimento do forno. O gás de arraste utilizado foi o hélio, o qual conduziu a amostra através da coluna até chegar ao detector de ionização por chama (FID). Os picos foram identificados através do software Star DHA versão 5.0 e os hidrocarbonetos identificados

neste conjunto foram selecionados e catalogados em função de seu percentual volumétrico encontrado no maior número das amostras analisadas.

Para determinação da octanagem da gasolina, utilizou-se um motor modelo CFR, seguindo os métodos ASTM D2699 e D2700, que estabelecem padrões de detonação para o RON, MON e IAD. Os padrões utilizados para a determinação da octanagem foram misturas balanceadas de 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano) e de n-heptano.

2.5. Preparação das amostras, planejamento e otimização

A partir dos cromatogramas obtidos foram determinadas as concentrações do tolueno, m-xileno, n-hexano, n-heptano e 2-metilbuteno-2, compostos escolhidos para avaliação de suas influências na octanagem, por possuírem elevados percentuais e por terem sido identificados em um maior número de amostras. A esses compostos foram acrescidos o t-butanol e o metil terc butil éter (MTBE) na tentativa de se verificar também a influência de oxigenados, diferentes do etanol que teve sua concentração mantida em 25% (v/v) nas amostras testadas. Realizou-se um planejamento experimental fatorial saturado $2^{(7-3)}$ totalizando 16 experimentos, variando-se cada fator em dois níveis de concentração. Utilizou-se a amostra original 1 para o preparo de 16 amostras a fim de investigar quais os compostos influenciariam mais significativamente na sua octanagem, conforme as concentrações mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Níveis usados no planejamento experimental para o preparo de amostras a partir da amostra original 1

Fator	Concentração na amostra original 1 (%v/v)	Concentrações nas amostras preparadas (%v/v)	
		Baixo (–)	Alto (+)
tolueno	1,2	2,4	11,2
m-xileno	2,4	3,5	5,9
n-hexano	3,4	5,0	9,8
t-butanol	-	1,0	1,5
MTBE	-	1,0	1,5
n-heptano	1,0	2,0	7,0
2 metil-2-buteno	1,8	2,5	3,9

A partir dos resultados das análises das 16 amostras, foi realizado mais um planejamento experimental visando detalhar as contribuições dos compostos. Desta vez, foram usados 25 litros de gasolina (amostra original 2) e o número de experimentos necessários foi calculado por $N = K^2 + K + 1$, onde K é o número de variáveis. Tolueno, m-xileno, n-hexano e n-heptano foram as variáveis a serem estudadas. Os níveis de concentração de cada um dos compostos ficaram entre as concentrações mínimas e máximas mostradas na Tabela 1. Foi, então, estudada a influência de sete compostos – portanto, sete fatores – na octanagem da gasolina: tolueno, m-xileno, n-hexano, n-heptano, 2-metil propanol-2 (ou t-butanol), metil terc-butil éter e 2-metilbuteno-2. O número de experimentos que seriam realizados em um planejamento fatorial completo corresponderia a 2^7 , ou seja, a 128. Uma vez que esta quantidade de ensaios inviabilizaria a análise no motor CFR, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário $2^{(7-3)}$. Para aplicação da Matriz de Doehlert, tolueno, m-xileno, n-hexano e n-heptano foram as quatro variáveis (fatores) a serem otimizadas, sendo 7, 7, 3 e 5 os níveis de concentração possíveis para cada composto, respectivamente e o número de experimentos foi igual a $2k + k + 1$ (k= nº de fatores) (Neto et al., 2001; Massart, 2003; Swokowski, 1983; Bosque-Sendra, 1995).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos cromatogramas, os aromáticos tolueno, m-xileno e etilbenzeno; as parafinas n-pentano, n-hexano, n-heptano e isopentano; e as olefinas penteno-1, 2-metil-1-buteno, trans-2-penteno, 2-metil-2-buteno, trans-2-hexeno e o 1-metilciclopenteno foram identificados como os compostos encontrados em maiores proporções e em maior número de amostras analisadas. O tolueno, m-xileno, n-hexano, n-heptano, 2-metil-2-buteno foram utilizados na avaliação de suas respectivas influências na octanagem da gasolina, juntamente com os oxigenados MTBE e t-butanol. A adição destes dois compostos oxigenados teve por finalidade investigar a contribuição destes na octanagem, visto serem duas espécies químicas utilizadas no combustível internacional.

As amostras foram analisadas no motor CFR. Os resultados de octanagem dessas análises são apresentados na Tabela 2, onde é possível notar diferenças nos números de octanas das amostras analisadas causadas pelas variações nos níveis de concentração dos compostos. Para a amostra original 1 os valores de MON, RON e IAD encontrados foram respectivamente 82,8, 97,2 e 90,0. Nesta tabela, o sinal (–) indica que o hidrocarboneto está presente em seu nível de concentração mínimo e o sinal (+) indica que o composto está presente em nível máximo. Observa-se que para os resultados da octanagem obtidos no motor, as amostras 02, 04, 10 e 12 possuíram os maiores valores de octanagens e apresentaram IAD equivalente ao de gasolina Premium. Uma observação mais pormenorizada na composição dessas amostras revela que esses maiores valores de octanagem foram obtidos devidos principalmente aos seguintes motivos:

- Elevação da concentração do tolueno e m-xileno. Esta influência foi verificada comparando-se a composição da amostra original 1 com a da amostra 04. Nesta última amostra, os níveis de concentração dos aromáticos foram máximos, enquanto que o nível de concentração dos outros hidrocarbonetos (exceto n-hexano) possuíram nível mínimo. Visto que o nível de concentração dos compostos na amostra original foi mínimo e que o IAD para essa gasolina foi de 90,0, conclui-se que a elevação de uma unidade no IAD da amostra 04 foi devido à influência dos aromáticos. Percebe-

se, também, que quando se elevou apenas a concentração do tolueno e manteve-se a concentração do m-xileno e a do n-heptano inalteradas, houve um aumento na octanagem. Essa influência pode ser verificada comparando-se a composição da amostra original com a da amostra 02 que apresentou IAD de 91,2. Na amostra 02, apenas a concentração do tolueno foi máxima, enquanto que as concentrações dos outros hidrocarbonetos se manteve no mínimo. - Percebe-se, também que fixando a concentração do tolueno e do m-xileno em seus valores máximos e reduzindo a do n-heptano houve um aumento na octanagem. Esta influência foi verificada comparando-se a composição das amostras 04 e 08. Tanto na amostra 04 quanto na 08 os níveis de concentração dos aromáticos e do n-hexano foram máximos. Entretanto, na amostra 08, que apresentou IAD de 90,0, o nível de concentração do n-heptano foi máximo, enquanto que este se manteve no nível mínimo na amostra 04, que apresentou IAD igual a 91,0.

Tabela 2 – Resultados de octanagem para o primeiro lote de amostras

Ensaio	Tolueno	m-Xileno	t-Butanol	MTBE	n-C6	n-C7	2-metil-2 buteno	MON	RON	IAD
01	-	-	-	-	+	+	+	82,7	95,6	89,2
02	+	-	-	-	-	-	-	84,0	98,3	91,2
03	-	+	-	-	-	+	+	83,3	96,9	90,0
04	+	+	-	-	+	-	-	83,9	98,0	91,0
05	-	-	+	-	+	-	+	83,1	96,6	89,9
06	+	-	+	-	-	+	-	83,5	97,5	90,5
07	-	+	+	-	-	-	+	83,0	97,8	90,4
08	+	+	+	-	+	+	-	83,6	96,8	90,0
09	-	-	-	+	+	+	-	83,1	95,5	89,0
10	+	-	-	+	-	-	+	84,0	98,4	91,0
11	-	+	-	+	-	+	-	83,5	96,8	90,2
12	+	+	-	+	+	-	+	83,9	98,2	91,1
13	-	-	+	+	+	-	-	83,6	96,7	90,2
14	+	-	+	+	-	+	+	83,5	97,4	90,5
15	-	+	+	+	-	-	-	83,9	97,6	90,8
16	+	+	+	+	+	+	+	83,5	97,0	90,3

Essa análise inicial mostra que uma maior concentração de aromáticos provoca um aumento na octanagem, enquanto que uma maior concentração de parafinas reduz a octanagem, conforme previamente relatado por Myers et al. (1975) e Leeuwen et al. (1994). O efeito de cada fator foi calculado e seus valores estão mostrados na Tabela 3. Nesta Tabela, o sinal (+) indica que o fator contribuiu exercendo um aumento na octanagem e o sinal (-), que o fator foi responsável por uma diminuição na propriedade medida. Este procedimento é usualmente empregado em trabalhos em que se utiliza o planejamento fatorial, a fim de que a influência do fator na propriedade medida seja quantitativamente avaliada (Neto et al., 2001). Assim, o tolueno contribuiu em elevar a octanagem mais significativamente do que os demais hidrocarbonetos. Em contrapartida, o n-heptano exerceu uma influência redutora mais significativa na octanagem. De maneira geral, é possível verificar a influência significativa dos aromáticos e das n-parafinas em relação aos efeitos dos compostos t-butanol, MTBE e 2-metil-2-buteno. A inobservância de efeitos significativos dos oxigenados MTBE e t-butanol e da olefina 2-metil-2-buteno não denota que os referidos compostos não influenciam na octanagem da gasolina. Efeitos significativos para esses compostos podem não ter sido notado em virtude da concentração percentual em que foram estudados, cujos valores foram muito menores que as dos aromáticos e das n-parafinas. Além disso, a quantidade de etanol presente nas amostras (cerca de 25 %) pode ter agido como um mascarante sobre os efeitos do MTBE e t-butanol, adicionados em proporções volumétricas entre 1,0 e 1,5%.

Tabela 3 – Efeito de cada fator nas octanagens MON, RON e IAD

Fator	Efeito, % (valores absolutos)			Efeito, %*		
	MON	RON	IAD	MON	RON	IAD
Tolueno	+ 3,0	+ 7,5	+ 5,5	3,6	7,7	6,1
m-Xileno	+ 0,4	+ 2,6	+ 1,7	0,8	2,8	1,8
n-Hexano	- 0,7	- 5,7	- 3,3	-0,9	-5,9	-3,6
n-Heptano	- 2,1	- 7,5	- 5,1	-2,6	-7,7	-5,6
t-Butanol	- 0,2	-0,4	- 0,2	-0,2	0,2	-0,2
MTBE	+ 1,2	0,4	+ 0,5	1,5	0,2	0,6
2-metil-2-buteno	+ 1,2	- 0,1	+ 0,2	1,5	-0,1	0,2

* Em relação aos valores de octanagem da amostra original 1.

Os ensaios realizados no primeiro lote de amostra não foram capazes de mostrar o comportamento da octanagem em resposta a pequenas variações na concentração dos hidrocarbonetos testados, visto que a contribuição

desses compostos na referida propriedade foi realizada apenas com seus níveis máximos e mínimos de concentração. Resolveu-se, então verificar o comportamento da octanagem quando esses compostos estiverem presentes em níveis intermediários. A fim de que tais efeitos fossem investigados, um segundo lote de amostras foi preparado com a amostra original 2 para análise no motor CFR. Os resultados de octanagens MON, RON e IAD obtidos para o segundo lote de amostra estão apresentados na Tabela 4. Para a amostra original 2 os valores de MON, RON e IAD encontrados foram respectivamente 83,8, 97,4 e 90,6. Os resultados obtidos foram tratados através do programa computacional Statistica (versão 5.5) a fim de avaliar o efeito sinérgico dos hidrocarbonetos na octanagem quando discretas variações nos percentuais, possibilitando a aplicação da Matriz de Doehlert para otimização dos dados do sistema avaliado.

Tabela 4 – Resultados da determinação da octanagem das vinte e três novas amostras analisadas

Amostra	Tolueno, % (v/v)	m-Xileno, % (v/v)	n-Heptano, % (v/v)	Números de octanas obtidos no motor CFR		
				MON	RON	IAD
01	5,0	5,0	3,5	83,3	97,0	90,1
02	5,0	5,0	5,5	83,6	96,6	90,1
03	8,0	5,0	4,5	83,5	97,1	90,3
04	6,0	7,0	4,5	83,4	97,3	90,4
05	6,0	5,5	4,5	83,6	96,6	90,1
06	5,0	5,0	1,5	83,9	97,6	90,8
07	2,0	5,0	2,5	83,5	96,8	90,2
08	4,0	3,0	2,5	83,5	97,0	90,3
09	4,0	4,5	2,5	83,9	97,5	90,7
10	2,0	5,0	4,5	83,4	97,1	90,3
11	4,0	3,0	4,5	83,3	97,1	90,2
12	4,0	4,5	4,5	83,5	97,3	90,4
13	7,0	3,0	3,5	83,4	97,3	90,4
14	7,0	4,5	3,5	83,9	97,7	90,8
15	5,0	6,5	3,5	83,7	97,6	90,7
16	5,0	3,5	3,5	83,6	97,1	90,4
17	3,0	5,5	3,5	83,5	97,0	90,3
18	6,0	5,5	2,5	83,5	97,1	90,3
19	3,0	7,0	3,5	83,3	97,2	90,3
20	6,0	7,0	2,5	83,6	97,4	90,5
21	2,0	5,0	2,5	83,4	97,1	90,3

As figuras obtidas através do uso do programa, chamadas superfícies de resposta, ilustraram as interações resultantes entre dois fatores em função de seus percentuais volumétricos, mantidas constantes as concentrações dos demais. Exemplos de superfícies de resposta obtidas são mostrados na Figura 1. Os valores de concentração que, nas figuras obtidas, dão origem à regiões contendo mínimos de octanas foram chamados de valores críticos. Uma vez que a Portaria n. 309 da ANP estabelece valores mínimos para o MON (82,0 octanas) e IAD (87,0 octanas), torna-se necessário discutir os limites inferiores das octanagens obtidas em função dos níveis de concentração e dos valores críticos dos compostos.

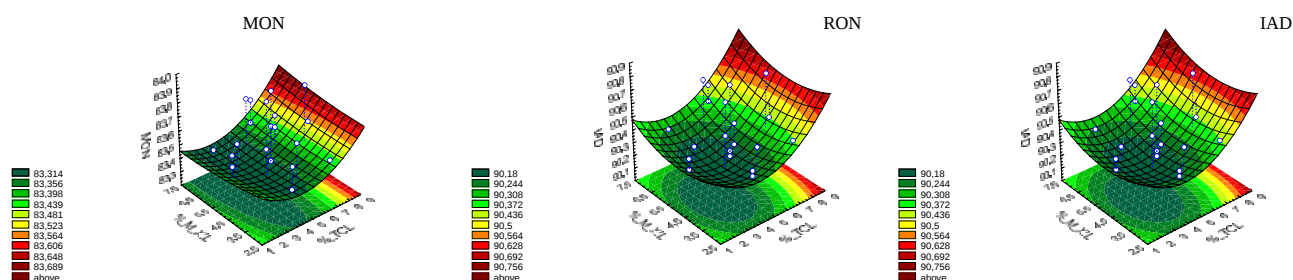


Figura 1 – Avaliação da influência do tolueno e m-xileno no MON, RON e IAD

A contribuição na octanagem foi avaliada em função de alterações nas concentrações de dois fatores, enquanto que a concentração dos outros dois compostos foi mantida constante. A análise de cada figura obtida permitiu estimar os valores máximos e mínimos da octanagem obtidas em função de discretas variações nos percentuais dos hidrocarbonetos. A Tabela 5 apresenta os valores máximos estimados do MON, RON e IAD. Através da análise de cada superfície, conclui-se que a manipulação de apenas um hidrocarboneto no sistema não é suficiente para que sejam observadas alterações significativas nos números de octanas. Ou seja, se o objetivo do produtor/formulador de gasolina

ao misturar os hidrocarbonetos é o de elevar a octanagem, não é suficiente que se aumente apenas a concentração de olefinas ou aromáticos no combustível; deve-se, primeiramente avaliar a quantidade de compostos saturados no sistema.

De acordo com os resultados (Tabela 5), percebe-se o quanto é acentuado o efeito redutor do n-heptano na octanagem: os maiores valores dos números de octanas só foram obtidos quando o n-heptano esteve presente nas amostras em concentrações inferiores a 1,5% (v/v) e os aromáticos testados em proporções quatro vezes superiores, ou seja, a 6,0% (v/v). Embora os dados contidos na Tabela 3 já fornecessem uma estimativa do poder redutor deste composto, somente com a utilização dos desenhos de Doehlert foi possível avaliar o real efeito sinérgico dos compostos.

Tabela 5 - Valores estimados de máximos do MON, RON e IAD obtidos a partir das figuras de Doehlert

Par avaliado	MON	RON	IAD	Condições experimentais
Tolueno x m-xileno	83,6	97,6	90,6	Concentração de tolueno > 6,0%, independente do percentual de m-xileno. As parafinas estiveram presentes em níveis iguais a 2,74% (n-C6) e 3,28% (n-C7).
Tolueno x n-hexano	84,3	98,2	91,3	Concentração do tolueno > 6,0% e n-C6 < 3,0%, mantendo-se constantes as concentrações do m-xileno e do n-C7.
Tolueno x n-heptano	84,2	98,2	91,3	O tolueno em concentrações > 6,0% e o n-heptano < 1,5%, mantendo-se constantes as concentrações do m-xileno e n-C6.
m-Xileno x n-hexano	83,7	97,7	90,8	Concentração de m-xileno > 5,0%, e concentração de n-C6 < 4,0%, mantendo-se constantes as concentrações do tolueno e n-C7.
m-Xileno x n-heptano	84,0	97,7	90,7	m-xileno em concentrações > 6,0% e o n-C7 < 1,5%, mantendo-se constantes as concentrações dos demais hidrocarbonetos.
n-Hexano x n-heptano	84,6	97,6	91,1	Concentrações de n-C6 < 4,0% e de n-C7 < 2,0%, mantendo-se constantes as concentrações do tolueno e m-xileno.

3. Conclusão

Os resultados obtidos podem ser utilizados por empresas produtoras e formuladoras de gasolina, de modo que estas possam elaborar um combustível de melhor qualidade. O planejamento, proposto neste trabalho, permite ao formular ponderar quanto ao percentual a ser adicionado de cada composto na gasolina, levando em consideração melhorias no desempenho automotivo, custo do hidrocarboneto, poluição ambiental e nocividade a saúde humana. Com o método de planejamento fatorial proposto foi possível estimar os efeitos dos compostos encontrados em maiores proporções na gasolina, e tal aplicação pode ser estendida a outros compostos. Além disso, o uso da Matriz Doehlert foi um importante artifício capaz de permitir a visualização e estimativa do efeito de hidrocarbonetos na octanagem da gasolina, tornando possível a formulação de um combustível de melhor qualidade. Finalmente, pode-se ainda concluir, que o método proposto neste trabalho pode ser expandido e usado para estudos envolvendo outras propriedades, contribuindo para formulações de combustíveis com melhor qualidade e menor impacto ambiental.

4. Agradecimentos

ANP/NDT/PRH, MCT/Finep/CT-Petro, CNPq.

5. Referências

- BOSQUE-SENDRA, M.J. Optimization of Analytical Methods by Using Doehlert's Designs. *Analytical Proceedings Including Analytical Communications*. v. 32, p. 44-52, 1995.
- BRASIL. ANP Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001. Brasília, DF, 27 de dez. 2001.
- CAMPOS, A.C.; LEONTSINIS, E. Petróleo & Derivados: Obtenção, Especificações, Requisitos Desempenhos – Editora Técnica Ltda, p. 59-104, 1990.
- MASSART, D.L. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Data Handling in Science and Technology, Elsevier Science B.V, v. 20, p. 16-45, 2003.
- MYERS, M. B.; STOLLSTEIMER, J.; WEINS, A.M. Determination of Gasoline Octane Numbers From Chemical Composition. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 47, p. 2301-2304, 1975.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos, Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, Editora da Unicamp, Campinas - SP, 2001.