

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA GASOLINA C FRENTE À ADIÇÃO DE SOLVENTES.

Elaine V. Takeshita¹ (UFSC), Selene M. A. G. U. de Souza (UFSC), Antônio Augusto U. de Souza² (UFSC)

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Campus Universitário, CP: 476, CEP: 88040-900, Fone: 048- 3721-9448, e-mail: elainenq@hotmail.com.

² Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Campus Universitário, CP: 476, CEP: 88040-900, Fone: 048- 3721-9448, e-mail: augusto@enq.ufsc.br

No Brasil, diversas propriedades físicas e químicas são utilizadas para a padronização e controle da qualidade de combustíveis como as curvas de destilação, a pressão de vapor e a octanagem. Tais propriedades estão intimamente ligadas à composição do combustível e as características de seus componentes. A adição de solventes altera a composição original do combustível, o que se reflete sobre estas propriedades de diferentes maneiras, dependendo da concentração e da natureza química do solvente. A curva de destilação e a pressão de vapor estão diretamente relacionadas à composição e às características químicas da mistura. Neste trabalho foi realizado um estudo do efeito da adição de solventes sobre os parâmetros curva de destilação, massa específica, pressão de Vapor Reid e octanagem MON da gasolina C. Os solventes estudados foram: álcool etílico anidro combustível (AEAC), diesel, aguarrás e alquilbenzeno AB9, sendo os dois últimos solventes comerciais. Para avaliar a influência da adição de solventes à gasolina foram preparados cinco tipos de misturas. No primeiro caso adicionou-se AEAC a gasolina A pura com o intuito de verificar a influência do etanol sobre a mistura nas proporções de 5 a 90%. Nos casos 2 a 4 cada mistura preparada possuía um teor fixo de 25% de AEAC, um solvente (aguarrás, AB9 ou diesel) nas proporções de 5 a 50% e gasolina A, perfazendo um total de 100% em volume. No caso 5, foi adicionado aguarrás, em teores de 10 a 50%, a gasolina C, inicialmente com 25% de AEAC, mas cujo teor final de etanol na mistura é variável e dependente da quantidade de aguarrás adicionada. Este caso visa estudar o efeito da diluição do etanol sobre os parâmetros supra-citados. Notou-se que os parâmetros testados apresentaram comportamento diferenciado, dependendo da classe a qual pertence o solvente (oxigenado, alifático leve e pesado ou aromático) e da quantidade adicionada à gasolina. As misturas de etanol com gasolina A forneceram curvas de destilação bastante diferenciadas dos demais casos.

qualidade da gasolina C, propriedades físico-químicas, solventes.

1. INTRODUÇÃO

A gasolina é uma mistura complexa obtida do refino do petróleo, constituída basicamente por hidrocarbonetos entre 4 a 12 átomos de carbono, cuja faixa de destilação varia de 30 a 220 °C sob pressão atmosférica. Possui também contaminantes naturais em baixas concentrações contendo enxofre, oxigênio, metais e nitrogênio. No Brasil, a gasolina vendida nos postos de combustíveis recebe a adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC), que é um composto antidetonante, em porcentagens que variam entre 20 a 25% $\pm$ 1% em volume. A mistura de gasolina pura (Tipo A) com etanol anidro, dá origem à gasolina Tipo C. Para fiscalizar a qualidade dos combustíveis vendidos no país, a ANP coleta amostras periodicamente e realiza diversos ensaios a fim de verificar a conformidade ou não com as especificações vigentes dadas pela Portaria ANP nº 309 (ANP, 2007).

Um combustível pode ser classificado como “não conforme” se for de má qualidade, se tiver sofrido algum processo de degradação natural devido a longos períodos de estocagem, se tiver sido contaminado durante o transporte ou estocagem ou mesmo se tiver sido adulterado. Como a gasolina distribuída por todo o país provém em sua quase totalidade das refinarias da Petrobras, dificilmente uma não conformidade será devido à má qualidade da gasolina, já que os padrões de qualidade da Petrobras são muito rígidos. A contaminação da gasolina pode ocorrer por fatores adversos, como mistura com diesel dentro do caminhão de transporte, ou pela degradação natural do combustível devido ao armazenamento prolongado. No entanto a maior causa das não conformidades registradas com a gasolina vendida no Brasil é devido à adulteração pela adição de solventes.

Em algumas situações nota-se que a adição de um determinado tipo de solvente melhora alguma característica específica da gasolina, como por exemplo, a octanagem; entretanto isto não torna a ação benéfica ou legal, pois implica diretamente em evasão de impostos, concorrência desleal, aumento da poluição ambiental, além de danificar o veículo a médio e longo prazo e aumentar o consumo de combustível.

A adulteração da gasolina pode ocorrer pela adição de AEAC em porcentagens superiores ao estabelecido pela PANP 309 ou pela adição de solventes à gasolina. A adição de solventes provoca mudanças nas propriedades físico-químicas da gasolina (Delgado *et al*, 2007), entre elas, a curva de destilação, a pressão de

vapor e a taxa de equilíbrio vapor-líquido estão diretamente relacionadas à composição e às características químicas da mistura. Estas propriedades têm uma grande influência no controle da ignição, no aquecimento e aceleração do motor e no consumo de combustível.

Alguns dos “sintomas” apresentados pelo carro se este for abastecido com gasolina adulterada são: o consumo de combustível aumenta de repente e sem motivos aparentes; o desempenho do motor piora, principalmente em subidas; fica difícil dar a partida pela manhã; o carro “morre” em pequenas paradas como semáforos; a combustão acontece antes do devido, o carro “bate pino”.

Neste trabalho foi realizado um estudo do efeito da adição de solventes sobre os parâmetros físico-químicos da gasolina C em cinco casos diferentes, os quais serão descritos na próxima seção. Usou-se os limites dados pela especificação da ANP para qualidade da gasolina como referência (Portaria ANP nº 309 de 27/12/2001).

2. METODOLOGIA

Os parâmetros físico-químicos estudados foram: curvas de destilação, massa específica, pressão de vapor Reid e octanagem. Os solventes estudados foram: álcool etílico anidro combustível (AEAC), diesel, aguarrás e AB9, sendo os dois últimos solventes comerciais. A gasolina tipo A, o AEAC e o diesel foram fornecidos pela TEBRAS, central de distribuição de gasolina da Petrobrás da região Centro Oeste, localizada em Brasília / DF. A aguarrás e o alquilbenzeno AB9 foram fornecidos pela IQB, Indústria Química de Brasília, em Sobradinho / DF.

Para a análise dos parâmetros físico-químicos da gasolina foram preparados cinco tipos de misturas cujas composições são mostradas na Tabela 1. No primeiro caso adicionou-se AEAC a gasolina A pura com o intuito de verificar a influência do etanol sobre a mistura nas proporções de 5 a 90% em volume. Nos casos 2, 3 e 4 cada mistura preparada possuía 25% de AEAC, um solvente (aguarrás, AB9 ou diesel) nas proporções indicadas na Tabela 1 e gasolina A, perfazendo um total de 100% em volume. No caso 5, o teor de etanol na mistura final não é mais fixo, e sim variável dependendo da quantidade de aguarrás adicionada à mistura. Para o preparo das misturas do caso 5, foram tomadas alíquotas de aguarrás, como indicado na Tabela 1, e adicionadas sobre a gasolina C, esta inicialmente com 25% de etanol, perfazendo um total de 100% em volume. O estudo deste último caso visou analisar o efeito da variação conjunta dos teores de etanol e aguarrás.

Tabela 1. Casos estudados e composição das misturas preparadas.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
	<i>Gasolina A e AEAC</i>	<i>Gasolina C, 25% AEAC e aguarrás</i>	<i>Gasolina C, 25% AEAC e AB9</i>	<i>Gasolina C, 25% AEAC e diesel</i>	<i>Gasolina C, AEAC variável e aguarrás</i>
nº de misturas preparadas	% vol. AEAC	% vol. Aguarrás	% vol. AB9	% vol. Diesel	% vol. Aguarrás
1	5%	5%	5%	1%	10%
2	10%	10%	10%	2%	15%
3	15%	15%	15%	3%	20%
4	20%	20%	20%	4%	25%
5	25%	25%	25%	5%	30%
6	30%	30%	30 %	6%	40%
7	35%	40%	40%	7%	50%
8	40%	50%	50%	8%	
9	45%			9%	
10	50%			10%	
11	60%			15%	
12	70%			20%	
13	80%			25%	
14	90%			30 %	
15				40%	
16				50%	

As curvas de destilação foram feitas com um destilador atmosférico automático da Walter Herzog (ASTM D86, 2005). Para os ensaios de pressão de vapor foi usado o Minivap CCA-VPS da Grabner Instruments (ASTM D5191, 2004). A massa específica foi determinada com um densímetro digital DMA 4500 da Anton Paar (ASTM D4052, 2002). Os ensaios de octanagem foram feitos com um analisador portátil de combustível

GS1000 da Petrospec (ASTM D1319, 2003). Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência para Qualidade de Combustíveis - CEPAT - da AGÊNCIA Nacional do Petróleo – ANP, em Brasília / DF.

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra a curva de destilação dos solventes puros usados neste trabalho e da gasolina A, as quais foram usadas como referência para a análise do efeito da adição dos solventes à gasolina. O etanol, por ser um composto puro, apresenta um único ponto de destilação, ao contrário dos outros compostos que são misturas de hidrocarbonetos.

Para a análise dos resultados de destilação, considere que: em se tratando do caso 1, o teor de 0% de solvente corresponde a uma gasolina Tipo A; para os casos 2 a 5, o teor de 0% de solvente corresponde a uma gasolina C com 25% de AEAC. Em qualquer situação, o teor de 100% de solvente corresponde aos adulterantes puros.

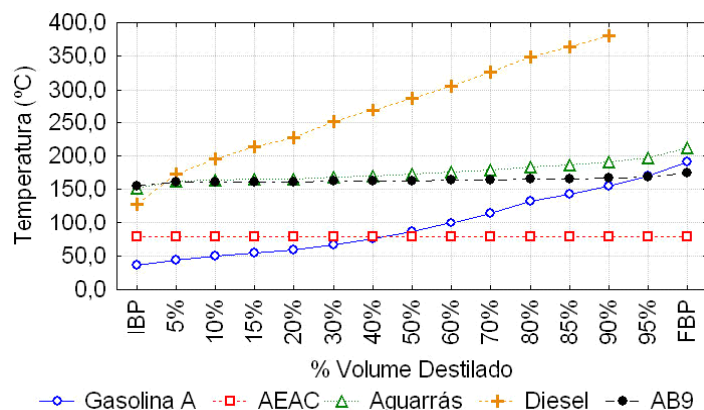


Figura 1. Curvas de destilação dos solventes em comparação com a gasolina A.

As Figuras 2 a 6 apresentam os gráficos de contorno e de superfície gerados pela junção das curvas de destilação dos casos 1 a 5 da Tabela 1, respectivamente, onde se tem a temperatura em °C, o teor de solvente adicionado e a porcentagem do volume inicial destilado.

A Figura 2 mostra as quatorze curvas de destilação da gasolina A com AEAC (caso 1). A adição consecutiva de etanol faz com que a temperatura de destilação das primeiras frações destiladas aumente enquanto que a temperatura de destilação dos volumes finais diminui. Isto pode ser notado com mais facilidade pelo deslocamento da isoterma de 80°C, tendendo para os percentuais destilados finais com o acréscimo de etanol na mistura, o que mostra que a temperatura de destilação da mistura como um todo está diminuindo. Tal comportamento é justificado pelo baixo ponto de destilação do etanol (78,4 °C).

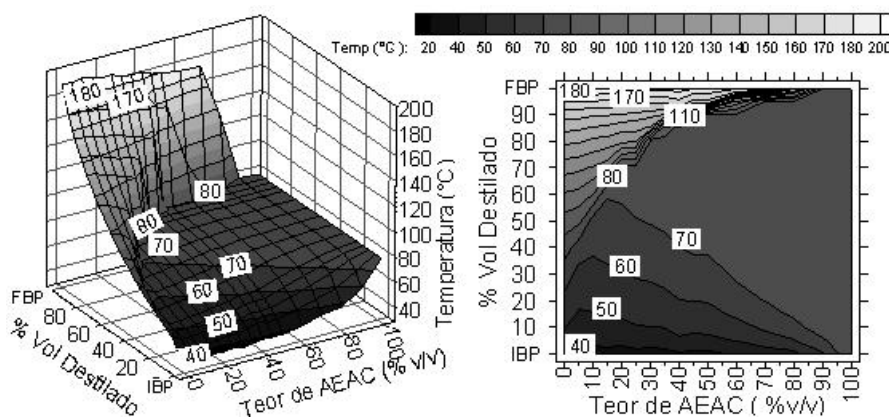


Figura 2. Curvas de destilação da gasolina A com AEAC (caso 1).

Já nos casos 2 e 3, Figuras 3 e 4, a isoterma 80 °C tende a cair para as porcentagens destiladas finais com o aumento da fração de solvente, mostrando que a temperatura de destilação da mistura aumenta com o acréscimo destes. A análise da Figura 5 revela que o diesel não afetou de modo significativo a temperatura de destilação de até 80% do volume destilado para os teores de até 10% de diesel. Isto pode ser visto pela constância das isotermais de 50, 75 e 125 °C. A maior influência do diesel sobre a gasolina C é revelada pela temperatura do

FBP que alcançou a temperatura de 329,9 °C para apenas 7% v/v de contaminante.

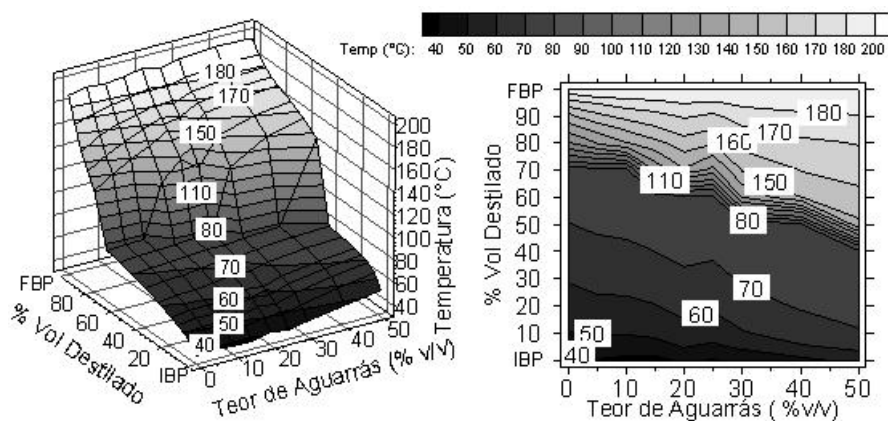


Figura 3. Curvas de destilação da gasolina C com aguarrás (caso 2).

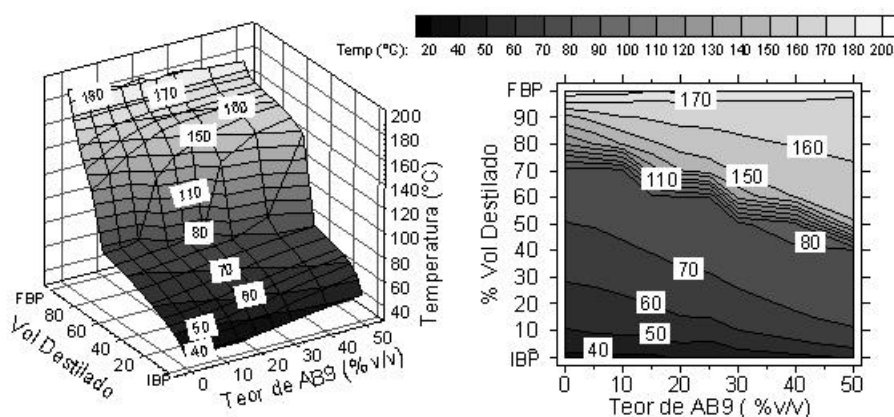


Figura 4. Curvas de destilação da gasolina C com AB9 (caso 3).

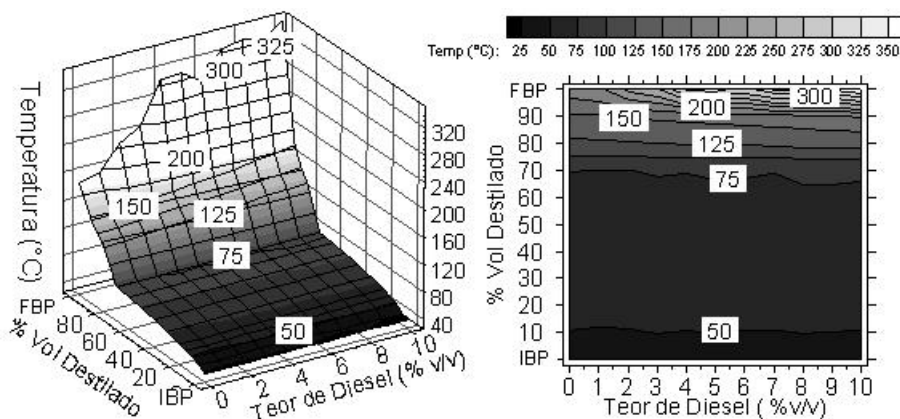


Figura 5. Curvas de destilação da gasolina C com diesel (caso 4).

A Figura 6 mostra as curvas de destilação do caso 5, onde o teor de etanol na mistura final varia dependendo da quantidade de aguarrás adicionado. Quando comparamos as Figuras 6 e 3, observa-se que uma das principais mudanças é a distância entre as isotermas de 80 e 70 °C. Na Figura 6, esta distância diminui com o aumento do teor de aguarrás, fato provocado pela diminuição da quantidade de etanol presente na mistura final, já que no caso 5 esta quantidade não é fixa, diferentemente do caso 2 em que o teor de AEAC na mistura é fixo em 25% em todas as situações. Verifica-se, portanto, que a variação combinada (solvente e etanol) na gasolina produz efeitos diferentes do caso 2 sobre a curva de destilação.

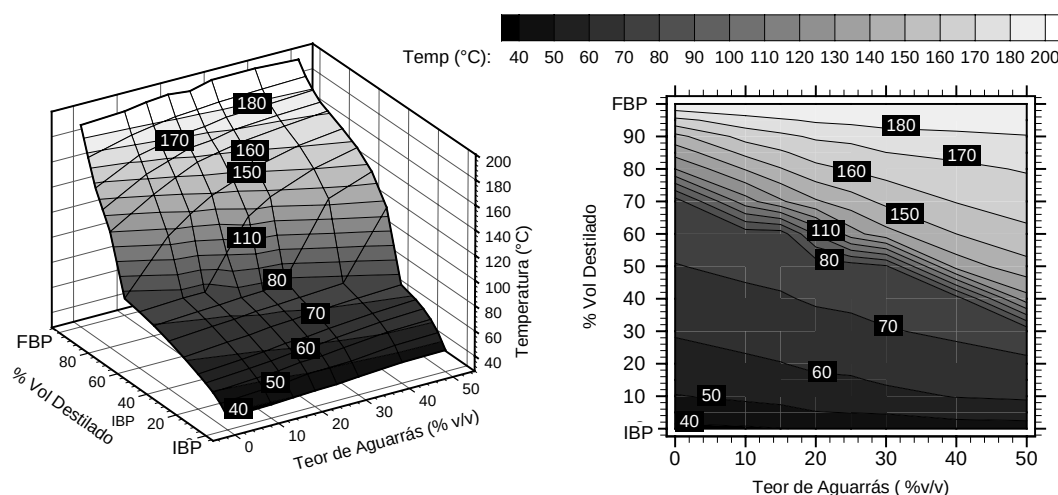


Figura 6: Curvas de destilação da gasolina C com aguarrás, AEAC variável (caso 5).

A ANP especifica valores para as temperaturas de destilação das frações volumétricas de 10%, 50%, 90% e FBP, os quais estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Pontos da curva de destilação especificados pela ANP.

% Vol. Destilado	10%	50%	90%	FBP
Limite	Máx.	Máx.	Máx.	Mín.
Temperatura (°C)	65	80	190	145

A Tabela 3 fornece as porcentagens de solventes, para cada caso da Tabela 1, que superaram os limites de temperatura de destilação estabelecidos na Tabela 2 e as respectivas temperaturas observadas em cada caso. No caso 1, gasolina A com AEAC, o limite de temperatura para os 50% de volume destilados identificaram uma amostra com um teor de até 5% de etanol como não conforme, algo difícil de ser encontrado na prática, pois o teor de etanol que deve ser adicionado obrigatoriamente à gasolina oscila entre 20 a 25%, $\pm 1\%$ v/v.

Teixeira *et al.* (2001) faz referência quanto à pequena quantidade de pontos especificados da curva de destilação, o que pode dar margens à inclusão de compostos adulterantes sem que sejam detectados por este método. A mesma conclusão é obtida neste trabalho pela análise da Tabela 3, pois, com exceção do diesel, apenas amostras de gasolina com elevadas quantidades de solventes superaram os limites desta especificação.

Tabela 3. Porcentagens de adições de solventes que superaram os limites de temperatura especificados para a destilação e as respectivas temperaturas observadas.

Casos/Limites	10%	50%	90% (máx)	90% (mín)	FBP
1	80% AEAC 67,6°C	0% AEAC – 86,3°C 5% AEAC – 82,7°C	---	30% AEAC 143,8°C	---
2	50% aguarrás 69,1°C	50% aguarrás 147,7°C	---	---	---
3	40% AB9 65,1°C	40% AB9 – 88,4°C	---	---	---
3	---	---	---	---	2% diesel 231°C
5	---	40% aguarrás – 134,4°C	---	---	---

A Figura 7 mostra os resultados dos ensaios de pressão de vapor Reid realizados com os casos da Tabela 1. Apenas para esta figura, o teor de 0% de solvente corresponde a uma gasolina C com 25% de etanol e 75% de gasolina A para todos os casos. No caso 1 foram consideradas apenas as misturas com mais que 25% de etanol para uma melhor comparação dos perfis de RVP entre os casos. Ainda sobre o caso 1, verificou-se que a adição consecutiva de AEAC à gasolina A, provoca um acréscimo na pressão de vapor Reid até um máximo de 68,9 kPa com 10% de etanol, a partir de então, a pressão decresce e não supera o limite máximo de 69 kPa da PANP 309. A adição de aguarrás, AB9 e diesel à gasolina C mostraram efeitos semelhantes sobre a pressão de vapor, o que torna difícil o uso deste método para a diferenciação dos casos de adulteração aqui estudados.

A Figura 8 fornece a massa específica da gasolina a 20 °C para todos os casos estudados. A legislação não

especifica um limite para a massa específica, entretanto, um elevado valor pode indicar a adição de um composto pesado como AB9 na gasolina. Nota-se que em todas os casos a massa específica aumenta com a adição do solvente, sendo maior nos casos com AB9 e diesel. O caso 5, aguarrás com AEAC não fixo, apresentou valores ligeiramente menores que os encontrados no caso 3, aguarrás com AEAC fixo, o que se deve ao fato de que a massa específica do AEAC puro (0,7931 g/cm³) foi muito semelhante à obtida para a aguarrás pura (0,7910 g/cm³).

A octanagem MON da gasolina brasileira é especificada definindo-se um valor mínimo de 82. Para os teores de solventes testados, Figura 9, este limite é ultrapassado para adições superiores a 50% de aguarrás e de diesel. Para a curva do AEAC (caso 1), verificou-se que este limite não foi alcançado para misturas de gasolina A com até 10% de etanol. Compostos aromáticos elevam muito a octanagem, como pode ser visto na curva do AB9, caso 3

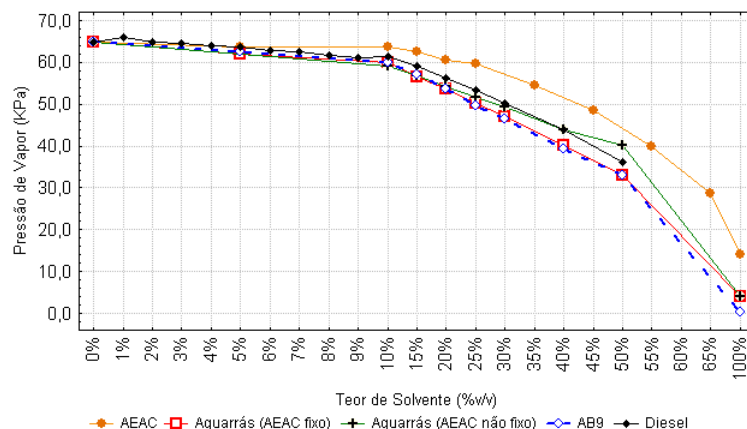


Figura 7. Pressão de vapor Reid da gasolina em função do solvente e da quantidade deste adicionada.

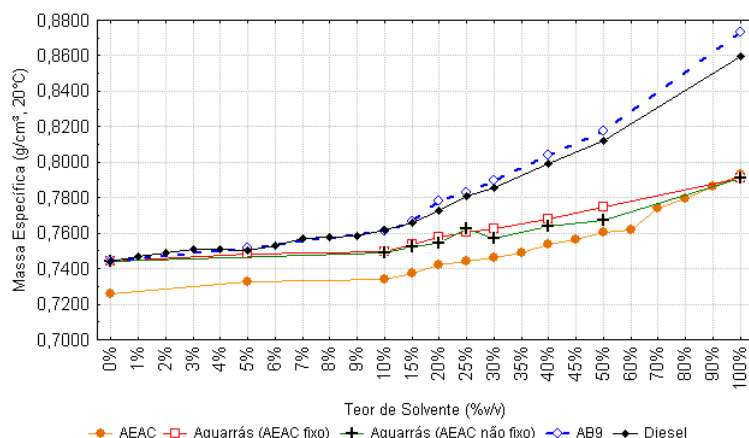


Figura 8. Massa específica da gasolina em função do solvente e da quantidade adicionada.

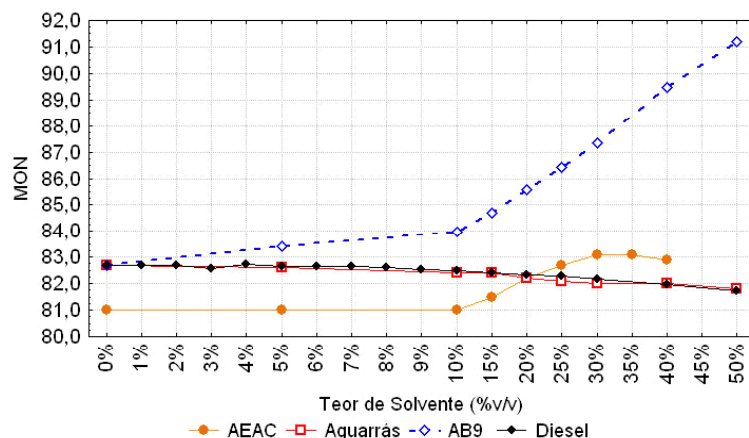


Figura 9. Octanagem MON da gasolina em função do solvente e da quantidade adicionada.

A Tabela 4 fornece as porcentagens de solventes, para cada caso da Tabela 1, que superaram os limites de pressão de vapor Reid, octanagem e teor de hidrocarbonetos estabelecidos na PANP-309.

Tabela 4 - Porcentagens de adições de solventes que superaram os limites especificados pela PANP 309.

Medidas e seus limites	Caso 1	Caso 2	Caso3	Caso 4	Caso 5
RVP (69,0 kPa máx)	---	---	---	---	---
MON (82 mín)	Até 15% AEAC (MON 81,5)	50% aguarrás (MON 81,8)	---	50% diesel (MON 81,7)	20% aguarrás (MON 81,7)
IAD (87 mín)	Até 10% AEAC (IAD 86,9)	---	---	---	40% aguarrás (IAD 86,4)
Olefinas (30% vol. máx)	---	---	---	---	---
Arom. Totais (45% vol. Máx)	---	---	40% AB9 (50,1% Aromáticos)	---	---

4. CONCLUSÕES

As misturas de etanol com gasolina A forneceram curvas de destilação bastante diferenciadas dos demais casos. Em geral, adições de AB9, diesel e aguarrás a gasolina elevam a temperatura de destilação da mistura, enquanto que AEAC tende a diminuí-la como um todo. O Diesel foi o composto de mais fácil detecção por elevar o FBP acima do limite com uma adição de apenas 2% em volume. Notou-se que o efeito combinado da mudança do teor de etanol e de aguarrás produziu resultados bastante diferenciados sobre a curva de destilação, principalmente quanto a distância entre as isotermas de 70 e 80°C. Os limites estabelecidos pela PANP 309 para todos os ensaios aqui realizados, quando ultrapassados, foram com misturas contendo grandes quantidades de solventes. Ressalta-se aqui que, embora a adição de AB9 eleve a octanagem, sua inclusão por terceiros resulta em evasão de impostos, prejuízo ambiental e danos ao motor. Os resultados obtidos com o ensaio de destilação mostraram-se com grande potencial para a identificação de adulterações através da análise das temperaturas da curva de destilação. Isto se deve ao fato de que a adição de um solvente altera a temperatura de destilação de cada fração destilada de modo diferenciado, dependendo também do tipo do solvente adicionado. Nos demais ensaios estudados, principalmente quanto à pressão de vapor e massa específica, os resultados foram próximos nos cinco casos, não permitindo através destes ensaios a comprovação da presença ou da natureza da adição de solventes.

5. AGRADECIMENTOS

A Agência Nacional do Petróleo-ANP que através do Programa de Recursos Humanos da ANP para ao setor de Petróleo e Gás PRH09 – ANP – MME / MCT viabilizou financeiramente este trabalho.

Ao Laboratório de Referência para Qualidade de Combustíveis - CEPAT - da AGÊNCIA Nacional do Petróleo – ANP, em Brasília / DF pelo apoio e disponibilização de seu laboratório para os ensaios.

A IQB, Indústria Química de Brasília, de Sobradinho /DF pela doação de solventes.

A TEBRAS, central de distribuição de gasolina da Petrobrás da região Centro Oeste, localizada em Brasília/DF pela doação da gasolina A e do etanol anidro.

6. REFERÊNCIAS

- ANP. **Agência Nacional do Petróleo**. Referência eletrônica, disponível em: www.anp.gov.br. Data de acesso: 21/02/2007.
- ASTM D1319. "Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption". **ASTM International**, 2003.
- ASTM D4052. "Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter". **ASTM International**, 2002.
- ASTM D5191. "Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)". **ASTM International**, 2004.
- ASTM D86. "Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure", **ASTM**

International, 2005.

DELGADO, R.C.O.B., ARAUJO A.S., FERNANDES, Jr. V.J. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technolog. **Fuel Processing Technology**, vol. 86, p. 365-368, Abril 2007.

TEIXEIRA, L.S.G., GUIMARÃES, P.R.B., PONTES, L.A.M., *et al.*. Studies on the effects of solvents on the physicochemical properties of automotive gasoline. **Society of Petroleum Engineers-SPE**, v. 69587, p. 1-6, Março 2001.

PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF TYPE C GASOLINE CONFRONT TO THE ADDITION OF SOLVENTS.

In Brazil, several physico-chemical properties are used for the standardization and control of the quality of fuels as the distillation curves, Reid Vapor Pressure and octane rating. Such properties are closely related to the fuel composition and the characteristics of its components. The addition of solvents changes the original composition of the fuel, affecting its physico-chemical properties in different ways, depending on the concentration and chemical nature of the solvent. The distillation curve and the vapor pressure are directly related to the composition and the chemical characteristics of the mixture. In this study an investigation was carried out into the physico-chemical parameters of gasoline and the physico-chemical tests carried out were: distillation curves, density, Reid Vapor Pressure (RVP) and octane rating. The solvents used in this study were: anhydrous ethyl alcohol fuel (AEAF), diesel, white spirit and alkylbenzene (AB9), the latter two being commercial solvents. In order to evaluate the influence of the addition of solvents to gasoline, five types of mixtures were prepared. In the first case AEAF was added to pure type A gasoline aiming to determine the influence of ethanol on the mixture in the proportions of 5 to 90%. In cases 2-4, each mixture prepared had 25% v/v of AEAF, a solvent (white spirit, AB9 or diesel) in the proportions from 5 to 50% and gasoline and type A gasoline, totaling 100% in volume. In the case 5, white spirit was added, in the proportions from 10 to 50% to type C gasoline €, initially with 25% of AEAF, but in this case, the ethanol proportion in the mixture decreases with the solvent addition, not being more constant. Case 5 seeks to study the combined effect of the solvent addition and of the dilution of the ethanol in the mixture. It was noticed that the studied parameters presented differentiated behavior, depending on the class of solvent (oxygenated, light and heavy aliphatic, aromatic) and the quantity added to the gasoline. Mixtures with ethanol and gasoline (case 1) provided quite differentiated distillation curves of the other cases.

quality of type C gasoline, physico-chemical properties, solvents.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.