

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Qualidade da Gasolina C e adulteração por solventes.

## AUTORES:

Elaine V. Takeshita, Selene M. A. Guelli U. de Souza, Antônio Augusto U. de Souza

## INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Campus Universitário, Florianópolis/SC, CP: 476, CEP: 88040-900,  
Fone: 048- 3721-9448, email: elaineenq@hotmail.com, augusto@enq.ufsc.br

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.*

## QUALIDADE DA GASOLINA C E ADULTERAÇÃO POR SOLVENTES.

### Abstract

Gasoline is a mixture of several petroleum hydrocarbons, whose composition depends on the nature of the petroleum from which it originates, the process through which the gasoline is obtained, the end use for which it is produced and the legislation in place at the location of production and distribution. 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, diesel, white spirit and alkylbenzene (AB9). In order to evaluate the influence of the addition of solvents to gasoline, five types of mixtures were prepared. 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.

### Introdução

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos voláteis entre quatro e doze átomos de carbono com faixa de destilação entre 30 a 225°C sobre condições atmosféricas. A gasolina produzida nas refinarias no Brasil é chamada de Tipo A. A legislação brasileira (MAPA, 2009) estabelece que a gasolina comercial vendida nos postos de combustíveis no país deve receber a adição de etanol anidro, sendo esta mistura chamada de gasolina tipo C. O teor de etanol adicionado à gasolina tipo A atualmente é de 25 %v/v,  $\pm 1\%$ .

Para fiscalizar a qualidade dos combustíveis vendidos no país, a ANP coleta amostras de gasolina C periodicamente e realiza diversos ensaios a fim de verificar a conformidade ou não com as especificações vigentes dadas pela Portaria ANP nº 309 (PANP-309, 2001).

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), sendo que 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.

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. Para avaliar a influência da adição de solventes à gasolina foram preparadas cinco misturas.

## Metodologia

Os solventes usados neste estudo foram: álcool etílico anidro combustível (AEAC), diesel, aguarrás e alquilbenzeno AB9, sendo os dois últimos solventes comerciais. A gasolina tipo A, o etanol (99,23 % massa, 20°C) e o diesel foram doados pela TEBRAS (Central de Distribuição de Gasolina da Petrobras da Região Centro Oeste) de Brasília/DF. Aguarrás e AB9 foram doados pela IQB, Indústria Química de Brasília, um fornecedor comercial de solventes localizado em Sobradinho/DF. A composição química da gasolina Tipo A especificada pela PANP-309 é mostrada na Tabela 1. As propriedades da gasolina Tipo A, etanol e dos outros solventes são mostradas Tabela 2.

Tabela 1. Composição química da gasolina Tipo A.

| Compostos      | (%v/v) | Método                      |
|----------------|--------|-----------------------------|
| Álcool Etílico | 0,0    | ABNT NBR 13992              |
| Benzeno        | 0,89   | ASTM D 3606, D 5443, D 6277 |
| Olefinas       | 21,3   | ASTM D 1319                 |
| Saturados      | 57,7   | ASTM D 1319                 |
| Aromáticos     | 19,2   | ASTM D 1319                 |
| Xilenos        | 4,6    | ASTM D 1319                 |
| Tolueno        | 3,0    | ASTM D 1319                 |

Tabela 2. Propriedades da gasolina Tipo A, etanol, diesel e solventes.

| Propriedades                                | Gasolina Tipo A                            | Etanol                           | Aguarrás                                              | AB9                                                 | Diesel                                                | Método ASTM |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------|
| Fórmula Química                             | Compostos C <sub>4</sub> a C <sub>12</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | Compostos Alifáticos C <sub>8</sub> a C <sub>16</sub> | Compostos Aromáticos C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> | Compostos Alifáticos C <sub>8</sub> a C <sub>28</sub> | -           |
| Teor de Oxigênio (%m/m)                     | 0,0                                        | 34,8                             | 0,0                                                   | 0,0                                                 | 0,0                                                   | -           |
| Temperatura de Destilação (°C)              | 35,8 - 191,4                               | 78,4 <sup>a</sup>                | 151,7 – 211,5                                         | 155,1 – 174,4                                       | 127,5 – 381,2                                         | D 86        |
| RON                                         | 92,9                                       | 132 <sup>b</sup>                 | -                                                     | -                                                   | -                                                     | D 2699      |
| MON                                         | 81,0                                       | 106 <sup>b</sup>                 | -                                                     | -                                                   | -                                                     | D 2700      |
| PVR a 37,8°C (kPa)                          | 61,7                                       | 14,2                             | 3,9                                                   | 0,4                                                 | 3,0 <sup>c</sup>                                      | D 5191      |
| Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> , 20°C) | 0,7261                                     | 0,7931                           | 0,7910                                                | 0,8732                                              | 0,8598                                                | D 4052      |
| Número de Cetano                            | -                                          | -                                | -                                                     | -                                                   | 44,4                                                  | D 613       |

<sup>a</sup> (PERRY, 1999); <sup>b</sup> Valores Típicos (GARY e HANDWERK, 2001); <sup>c</sup> (MINTEER, 2006).

Os parâmetros físico-químicos estudados foram: curvas de destilação, massa específica, pressão de vapor Reid e octanagem. Para a análise dos parâmetros físico-químicos da gasolina foram preparados cinco tipos de misturas cujas composições são mostradas na Tabela 3. 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 a 4 cada mistura preparada possuía 25% de AEAC, um solvente (aguarrás, AB9 ou diesel) nas proporções indicadas na Tabela 3 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.

As curvas de destilação foram feitas com um destilador atmosférico automático da Walter Herzog segundo a norma ASTM D86. Para os ensaios de pressão de vapor foi usado o Minivap CCA-VPS da Grabner Instruments (ASTM D5191). A massa específica foi determinada com um densímetro digital DMA 4500 da Anton Paar (ASTM D4052). Os ensaios de octanagem foram feitos com um analisador portátil de combustível GS1000 da Petrospec (ASTM D1319).

Tabela 3. Casos estudados em composição das misturas preparadas.

|         | CASO 1                   |                | CASO 2                                    |                | CASO 3                               |                | CASO 4                                  |                | CASO 5                                         |            |
|---------|--------------------------|----------------|-------------------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|----------------|------------------------------------------------|------------|
|         | Gasolina Tipo A e etanol |                | Gasolina Tipo A, 25%v/v etanol e aguarrás |                | Gasolina Tipo A, 25%v/v etanol e AB9 |                | Gasolina Tipo A, 25%v/v etanol e Diesel |                | Gasolina C (Gás. A e 25%v/v etanol) e aguarrás |            |
| Mistura | Etanol (% v/v)           | Gas. A (% v/v) | Aguarrás (% v/v)                          | Gas. A (% v/v) | AB9 (% v/v)                          | Gas. A (% v/v) | Diesel (% v/v)                          | Gas. A (% v/v) | Aguarrás (% v/v)                               | Gasolina C |
| 1       | 5                        | 95             | 5                                         | 70             | 5                                    | 70             | 1                                       | 74             | 10                                             | 90         |
| 2       | 10                       | 90             | 10                                        | 65             | 10                                   | 65             | 2                                       | 73             | 15                                             | 85         |
| 3       | 15                       | 85             | 15                                        | 60             | 15                                   | 60             | 3                                       | 72             | 20                                             | 80         |
| 4       | 20                       | 80             | 20                                        | 55             | 20                                   | 55             | 4                                       | 71             | 25                                             | 75         |
| 5       | 25                       | 75             | 25                                        | 50             | 25                                   | 50             | 5                                       | 70             | 30                                             | 70         |
| 6       | 30                       | 70             | 30                                        | 45             | 30                                   | 45             | 6                                       | 69             | 40                                             | 60         |
| 7       | 35                       | 65             | 40                                        | 35             | 40                                   | 35             | 7                                       | 68             | 50                                             | 50         |
| 8       | 40                       | 60             | 50                                        | 25             | 50                                   | 25             | 8                                       | 67             | -                                              | -          |
| 9       | 45                       | 55             | -                                         | -              | -                                    | -              | 9                                       | 66             | -                                              | -          |
| 10      | 50                       | 50             | -                                         | -              | -                                    | -              | 10                                      | 65             | -                                              | -          |
| 11      | 60                       | 40             | -                                         | -              | -                                    | -              | 15                                      | 60             | -                                              | -          |
| 12      | 70                       | 30             | -                                         | -              | -                                    | -              | 20                                      | 55             | -                                              | -          |
| 13      | 80                       | 20             | -                                         | -              | -                                    | -              | 25                                      | 50             | -                                              | -          |
| 14      | 90                       | 10             | -                                         | -              | -                                    | -              | 30                                      | 45             | -                                              | -          |
| 15      | -                        | -              | -                                         | -              | -                                    | -              | 40                                      | 35             | -                                              | -          |
| 16      | -                        | -              | -                                         | -              | -                                    | -              | 50                                      | 25             | -                                              | -          |

## Resultados e Discussão

Para a análise dos resultados, considerar que: em se tratando do Caso 1, o teor de 0% de solvente corresponde à gasolina Tipo A; nos Casos 2 a 5, o teor de 0% de solvente corresponde a uma gasolina Tipo C (25% v/v etanol e 75% v/v gasolina A). Em todos os casos, o teor de 100% de solvente corresponde aos respectivos solventes puros. 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. 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 3, respectivamente, onde se tem a temperatura em °C, o teor de solvente adicionado e a porcentagem do volume inicial destilado.

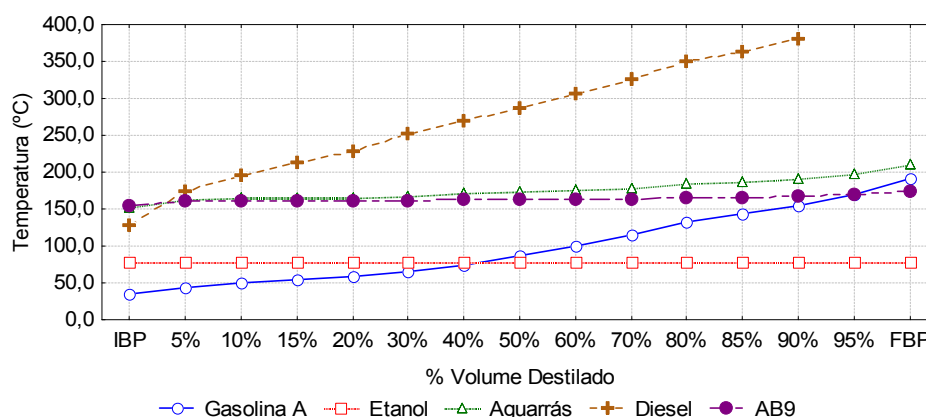


Figura 1. Curvas de destilação dos solventes em comparação com a gasolina A.

A Figura 2 mostra quatorze curvas de destilação da gasolina A com etanol (caso 1). A curva de destilação da gasolina Tipo A mostra um contínuo e suave aumento de temperatura à medida que o processo de destilação progride. Com a adição de 5% v/v de etanol à gasolina A (Caso 1), uma súbita mudança de temperatura ocorre após a destilação de 40% do volume inicial. Este é o ponto de inflexão

ou de azeotropia da mistura. Após este ponto a destilação torna-se contínua e suave novamente. Com o consecutivo aumento na proporção de etanol na mistura, a localização deste ponto de azeotropia tende a ocorrer cada vez mais próxima das porcentagens finais da destilação. Isto mostra que a temperatura de destilação da mistura como um todo está diminuindo, o que pode ser verificado pelo acompanhamento da isoterma de 80°C. 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.

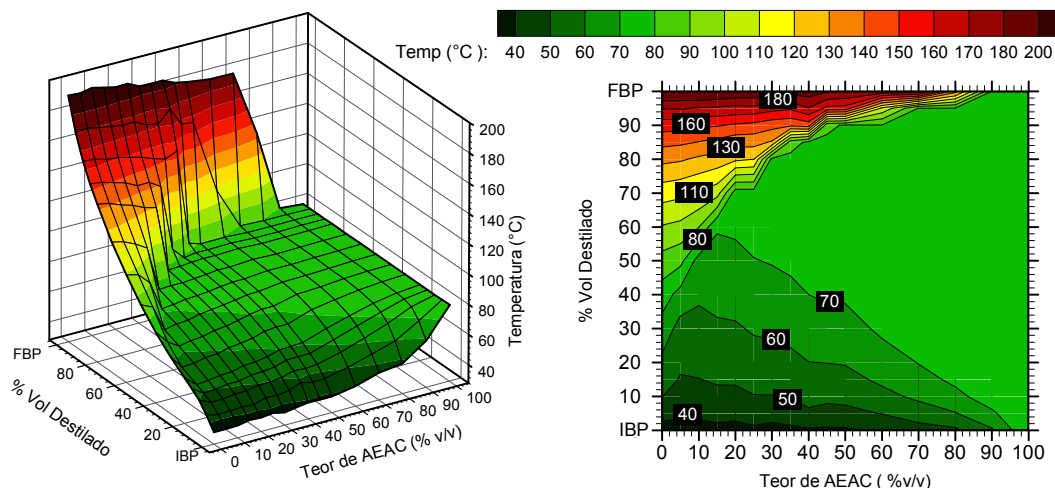


Figura 2. Curvas de destilação da gasolina *A* com AEAC (caso 1).

As misturas preparadas com aguarrás (Caso 2, Figura 3) e AB9 (Caso 3, Figura 4) mostram curvas de destilação muito semelhantes, apesar de o primeiro ser um alifático e o segundo um solvente aromático. Nas Figuras 3, 4 e 6 (Casos 2, 3 e 5) nota-se que o aumento do teor de solvente eleva a temperatura de destilação da mistura, principalmente das primeiras frações destiladas. Este comportamento deve-se ao fato de que os solventes comerciais puros aguarrás e AB9 possuem faixa de destilação mais estreita que a da gasolina *A*, com temperaturas de destilação mais altas que esta.

As curvas da Figura 5 (Caso 4) mostraram que o diesel não afetou de modo significativo a curva de destilação da gasolina até o ponto de destilação de 70% do volume inicial. A maior influência do diesel sobre a gasolina *C* é revelada pela temperatura do FBP, alcançando o valor de 329,9°C para apenas 7% de contaminante, um valor muito acima da faixa de destilação da gasolina.

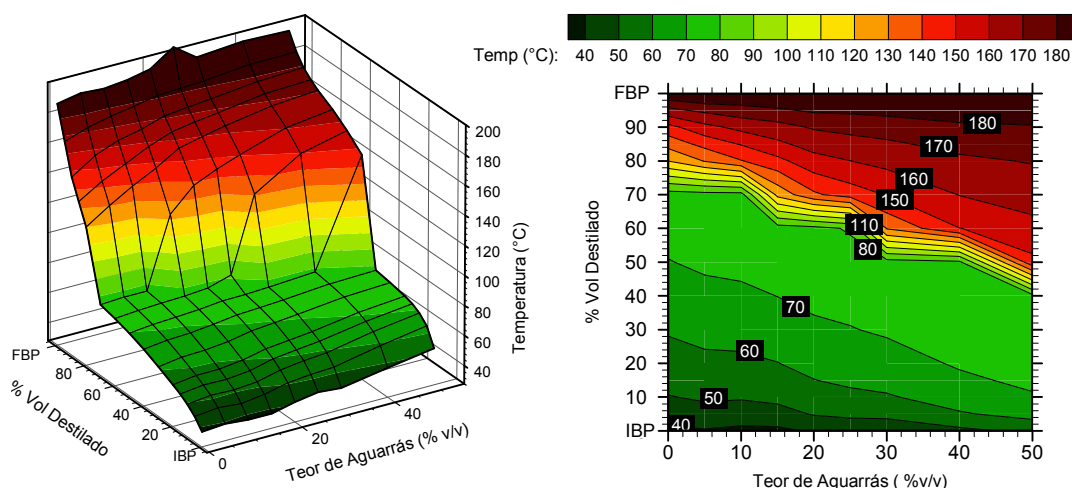


Figura 3. Curvas de destilação da gasolina *C* com aguarrás (caso 2).

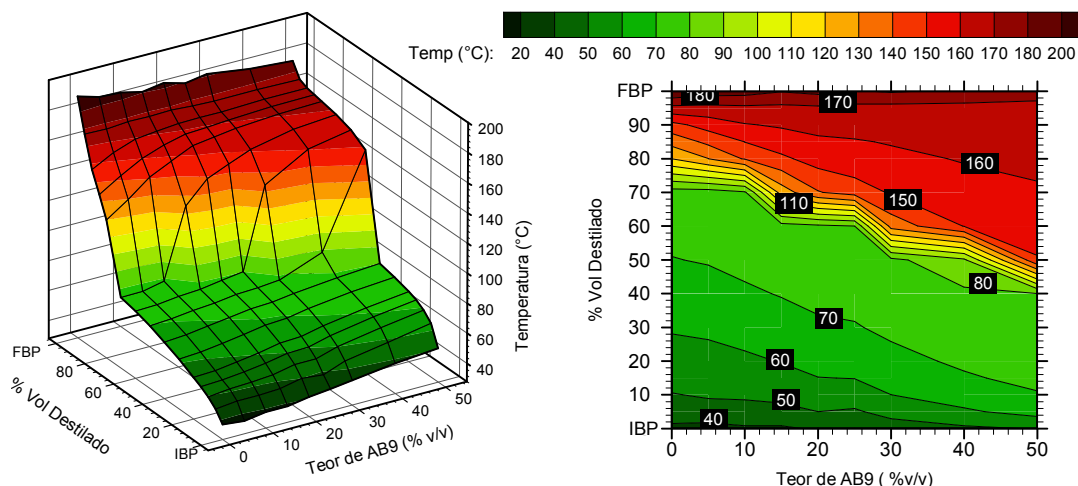


Figura 4. Curvas de destilação da gasolina C com AB9 (caso 3).

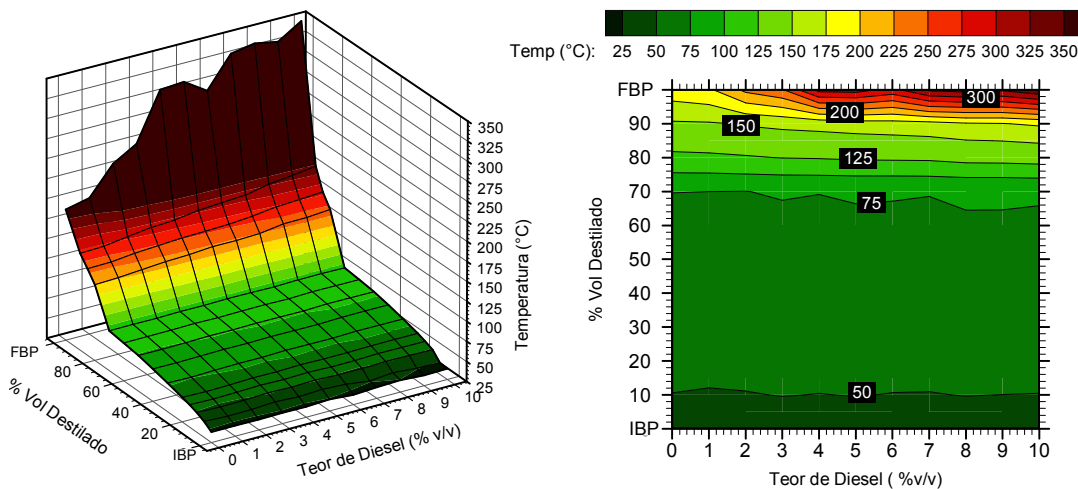


Figura 5. Curvas de destilação da gasolina C com diesel (caso 4).

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. Verifica-se, portanto, que a variação combinada (solvente e etanol) na gasolina produz efeitos diferentes do caso 2 sobre a curva de destilação.

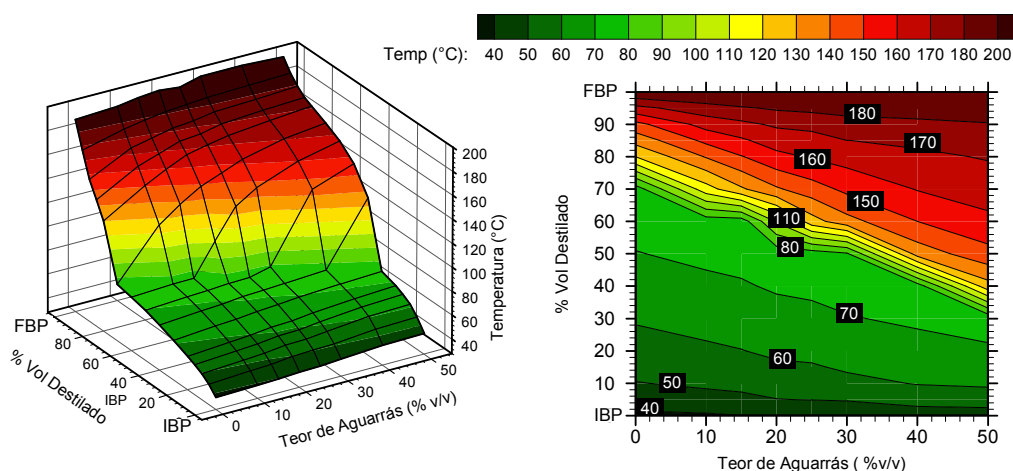


Figura 6. Curvas de destilação da gasolina C com aguarrás, AEAC variável (caso 5).

A Figura 7 mostra os resultados dos ensaios de pressão de vapor Reid realizados com os casos da Tabela 3. 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 (1-5), sendo que 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. A consecutiva adição de álcool à gasolina *A*, Caso 1, provocou um acréscimo na PVR até um máximo de 68,9 kPa para 10% v/v de etanol, e a partir de então, a pressão diminuiu e não excedeu o limite máximo de 69,0 kPa dado pela PANP-309. Esta figura também mostra dados para a PVR de gasolina *A* com etanol, a 37,8°C, tirados da literatura (PUMPHREY *et al.*, 2000). Neste trabalho os autores obtiveram o valor mais alto de PVR (71,6 kPa) para uma adição de 10%v/v de etanol, com um posterior decréscimo da pressão a partir deste ponto. No Caso 5 a curva de PVR desvia-se levemente do comportamento dos demais solventes para teores de 25%, 30%, 40% e 50% v/v, mostrando uma tendência a aumentar a pressão com a adição de aguarrás. Desde que nos Caso 2-4 o teor de etanol é fixo, há uma redução linear na pressão de vapor como uma consequência da adição de compostos menos voláteis à gasolina. Nota-se também que os resultados para adições com aguarrás, com um teor de etanol fixo, e com AB9 são muito parecidos.

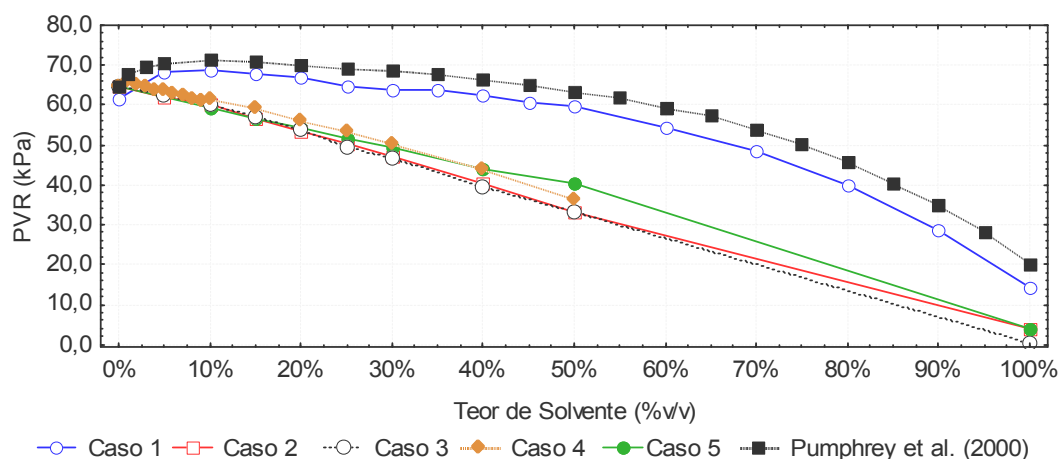


Figura 7. Pressão de vapor Reid da gasolina para os Casos 1-5.

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 todos os casos a massa específica aumenta com a adição do solvente, sendo maior nos casos com AB9 e diesel. O caso 5 apresentou valores ligeiramente menores que os encontrados no caso 3 o que se deve ao fato de que a massa específica do álcool puro (0,7931 g/cm<sup>3</sup>) foi muito semelhante à obtida para a aguarrás pura (0,7910 g/cm<sup>3</sup>).

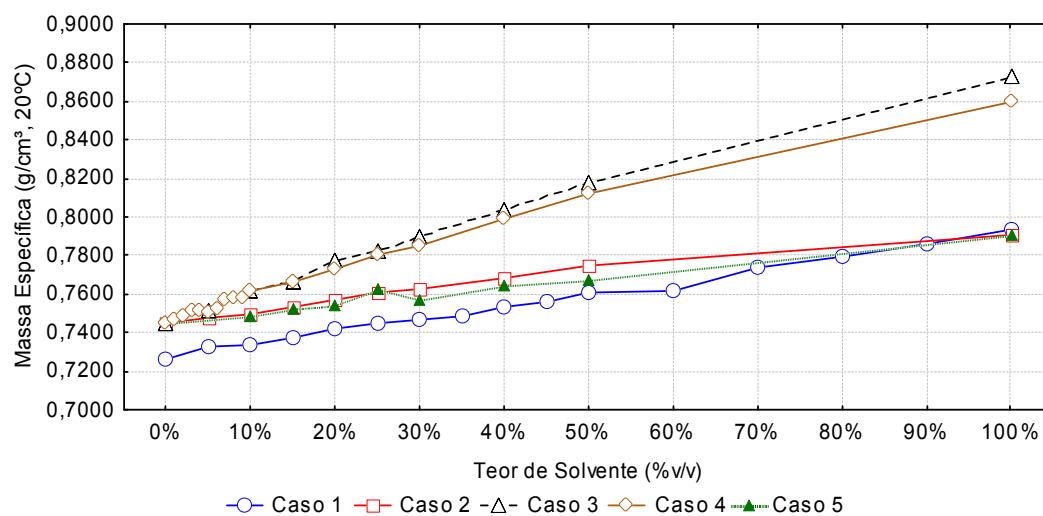


Figura 8. Massa específica da gasolina para os Casos 1-5.

Diferentemente dos testes de destilação e pressão de vapor, o comportamento da curva da massa específica da gasolina com AB9 não é similar ao da gasolina com aguarrás (Caso 2). O efeito da adição de AB9 à gasolina *C* assemelha-se mais ao efeito provocado pelo Diesel devido à semelhança entre suas massas específicas. Sobre este teste, as diferenças entre o Caso 2 e Caso 5 não foram muito significantes. A legislação Brasileira não especifica limite mínimo ou máximo para a massa específica da gasolina *C*, contudo, um alto valor indica a adição de um composto mais denso, tal como o AB9.

A Figura 9 fornece os resultados do teste de octanagem MON para a gasolina em função do tipo e teor de solvente adicionado. Os testes de octanagem realizados mostraram uma gasolina *C*, com 25% v/v de etanol anidro, com MOM de 82,7. Como já sabido, compostos aromáticos elevam a octanagem, e este efeito é visto pela curva do AB9, alcançando um MOM de 91,2 para uma adição de 50% v/v deste solvente. 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 caso 1, verificou-se que este limite não foi alcançado para misturas de gasolina *A* com até 10% de etanol.

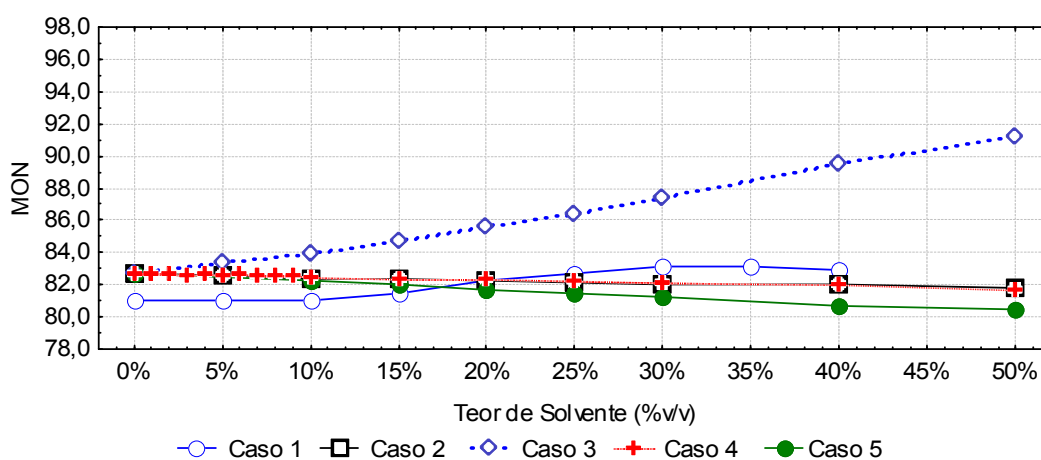


Figura 9. Octanagem MON da gasolina para os Casos 1-5.

## Conclusões

Um estudo foi realizado sobre a influência da adição dos solventes etanol anidro, aguarrás, alquilbenzeno AB9 e diesel sobre os parâmetros curvas de destilação, pressão de vapor Reid (PVR), massa específica e octanagem MON. As misturas de etanol com gasolina *A* forneceram curvas de destilação bastante diferenciadas dos demais casos. Em geral, adições de AB9, diesel e aguarrás à 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. Com relação aos resultados de massa específica, o aumento da quantidade de solvente elevou este parâmetro em todos os casos. Viu-se a necessidade de se estabelecer um limite mínimo para a PVR, pois o limite máximo estabelecido para este teste não foi ultrapassado em nenhum dos casos estudados. A adição de etanol e de AB9 elevou a octanagem da gasolina, enquanto que aguarrás e diesel a diminuíram.

## 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 A IQB, Indústria Química de Brasília e a TEBRAS.

### **Referências Bibliográficas**

DELGADO, R. C. O. B., *et al.* Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. Fuel Processing Technology, v.86, p.365-368. 2007.

GARY, J. e G. HANDWERK. Petroleum Refining - Technology and Economics.: Marcel Dekker, Inc. 2001

MAPA. <http://www.agricultura.gov.br>. Data de acesso: 02/2009:

MINTEER, S. Alcoholic Fuels: CRC Press. Taylor & Francis Group. 2006

PANP-309. Portaria ANP Nº 309, DE 27-12-2001-Agência Nacional do Petróleo 2001.

PERRY. Perry's Chemical Engineers' Handbook: McGraw-Hill Companies, Inc. 1999

PUMPHREY, J. A., *et al.* Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends. Fuel, v.79, n.º11, p.1405-1411. 2000.