

# **EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NA COMPOSIÇÃO E NAS PROPRIEDADES DA GASOLINA**

## **José Ricardo Sodré**

PUC Minas, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, ricardo@pucminas.br

## **Ernane Ribeiro Streva**

PUC Minas, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, Ernane.Streva@volkswagen.com.br

## **Leonardo Vinícius Mendes Pereira**

PUC Minas, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, leovinicius@ig.com.br

## **Alahdjin Atan Pinto**

PUC Minas, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, alahdjin\_atan@yahoo.com.br

## **Vanya Márcia Duarte Pasa**

UFMG, Departamento de Química, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, analises@dedalus.lcc.ufmg.br

**Resumo.** *Duas amostras de gasolina comum, uma de gasolina aditivada e uma de gasolina premium foram testadas para verificar os efeitos de seu envelhecimento em suas propriedades. As amostras foram testadas nos dias 1, 30 e 180 de um período total de seis meses. Foram avaliados a densidade, destilação, octanagem e teores de álcool, oxigênio, olefinas, benzeno, aromáticos e saturados. Os resultados mostram aumentos da temperatura inicial de evaporação e do teor de aromáticos, e redução da temperatura final de evaporação e do teor de saturados.*

**Palavras-Chave:** *Gasolina, Propriedades, Envelhecimento*

## **1. INTRODUÇÃO**

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina, aromáticos, olefínicos e saturados, são formados por moléculas de cadeias de 4 a 12 átomos de carbono. A gasolina também contém compostos de enxofre, de nitrogênio e metálicos, todos em baixas concentrações e que introduzem um certo grau de instabilidade ao produto. Esta instabilidade molecular é responsável pelo inicio do processo de oxidação, que começa logo após a produção e continua ao longo do período de estocagem, ocorrendo a formação de gomas, resultante da reação de catálise de hidrocarbonetos não saturados. Antioxidantes e desativadores metálicos são adicionados para retardar este processo, mas após seis meses o combustível já se degrada o suficiente para não ser ideal para o uso. Este é o período máximo indicado para a utilização da gasolina, embora as distribuidoras sugiram que não sejam ultrapassados dois meses. Outro problema que o envelhecimento da gasolina acarreta é que vários dos componentes

que influenciam a performance e a octanagem do combustível, tais como hidrocarbonetos aromáticos, se evaporam, fazendo com que o combustível forneça uma performance inferior à de um combustível novo e resultando em diferenças significativas nas emissões e na vida útil do motor.

A gasolina utilizada no Brasil apresenta cerca de 25% de álcool etílico, produzido a partir da cana-de-açúcar. O teor de álcool na gasolina é objeto de Lei Federal, cuja especificação final é de responsabilidade da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Desde janeiro de 1992, a gasolina brasileira é isenta de chumbo, com o álcool exercendo a função de anti-detonante. Atualmente, estão à disposição dos consumidores brasileiros três tipos de gasolina: comum, comum aditivada e premium. A gasolina comum é o combustível mais usado em motores automotivos no Brasil, a gasolina comum aditivada contém componentes detergentes especiais e a gasolina premium apresenta um elevado número de octano.

O objetivo deste trabalho é analisar a influência do envelhecimento da gasolina em suas propriedades. Quatro amostras de gasolina, duas do tipo comum, uma do tipo comum aditivada, e uma do tipo premium, foram testadas no primeiro dia e nos períodos de envelhecimento de 30 e 180 dias. Os testes do dia 30 caracterizam um combustível envelhecido durante o período típico das férias do proprietário, em que o veículo ficaria estacionado e a gasolina no tanque não utilizada. O período de 180 dias é o máximo esperado para a manutenção das características do combustível ainda adequadas ao uso. Com o envelhecimento do combustível, ocorrem alterações na composição e nas propriedades do combustível, tais como volatilidade, densidade, octanagem, etc.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A densidade da gasolina está diretamente ligada às proporções dos hidrocarbonetos que compõem a mistura e da razão entre os átomos de carbono e hidrogênio, podendo variar em função da temperatura. Em veículos dotados de carburador, um aumento da densidade do combustível gera um empobrecimento da mistura ar – combustível (Marhold, 1988), enquanto, em veículos com injeção eletrônica, a mistura se enriquece (Guibet e Martin, 1987). Como apenas pequenas variações na densidade da gasolina são permitidas, 2,5 a 4% para um valor médio de 0,77, para um motor devidamente regulado utilizando uma gasolina de referência, os efeitos da variação da densidade da gasolina tornam desprezíveis as variações nas emissões do motor (Marhold, 1988).

A curva de destilação pode, de uma forma simplificada, ser representada por três pontos, T10, T50 e T90, que são, respectivamente, as temperaturas em que ocorre a vaporização de 10%, 50% e 90% do volume inicial da gasolina. Estas temperaturas caracterizam a volatilidade das frações leves, médias e pesadas presentes no combustível, que exercem efeito sobre diferentes regimes de operação do motor. A volatilidade das frações leves tem influência sobre a partida do motor, podendo causar o bloqueio do sistema de alimentação quando for excessiva, sobre seu comportamento durante o período de aquecimento, resposta à aceleração e economia de combustível em pequenos deslocamentos, e sobre as perdas por evaporação. As frações mais pesadas da gasolina, com destilação acima de 200°C, afetam o consumo de combustível com o motor quente. Sendo de combustão difícil, podem provocar a ocorrência de combustão incompleta devido à baixa taxa de vaporização e agravar a formação de depósitos de carbono ou de resíduos da gasolina oxidada, que se transformam em goma. Podem também contribuir para a formação de aldeídos e hidrocarbonetos não queimados.

Carriconde e Mello (1998) mostraram que o ponto de destilação T90% influiu em todas as performances dinâmicas do motor, e que, quanto mais alta for a temperatura, maior será a potência, menor será o consumo específico e mais reduzido será o tempo de aceleração. Foi verificado também que a influência do ponto de destilação T90% na potência diminui gradativamente com o aumento na rotação. Foi demonstrado que quanto mais baixa a temperatura do ponto T50%, maior será a potência e menor será o consumo específico, diminuindo o tempo de aceleração. Se o ponto T90% for baixo, quanto menor for o ponto T10%, menor será o tempo de aceleração.

Existe uma forte correlação entre o aumento nas emissões de hidrocarbonetos (HC) e o ponto de destilação T90 (Huynh, 1992). A PVR é afetada pelas frações mais voláteis; uma alta volatilidade não exerce efeitos sobre as emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) na exaustão, e somente as emissões de monóxido de carbono (CO) e HC aumentam com a PVR. As emissões de CO e HC apresentam um aumento máximo de 20% quando a PVR aumenta de 65 para 80kPa (Stebar, 1985). Em contrapartida, com a redução da PVR, há uma redução nos níveis de CO e NO<sub>x</sub>, embora as emissões de HC na exaustão não sejam afetadas. As reduções nas emissões de CO e NO<sub>x</sub> são maiores nos combustíveis não oxigenados. Os benefícios da redução da PVR são mais notados após a fase de aquecimento do motor (Bennett et al, 1995). Concawe (1993) verificou que, reduzindo a volatilidade da gasolina, houve uma redução de 10% nas emissões de CO e 7% nas emissões de NO<sub>x</sub>, e um aumento de 8% nas emissões de HC.

A octanagem do combustível influencia diretamente na performance do motor e nas emissões de gases provenientes da exaustão. Um baixo número de octano, além de aumentar as chances de auto-ignição, aumenta as emissões de NO<sub>x</sub>, principalmente com misturas combustível-ar mais pobres (Hirao e Pefley, 1988). Sugawara et al (1997) observaram que à medida que a octanagem do combustível decresce as emissões de HC e CO aumentam, enquanto as emissões de NO<sub>x</sub> diminuem. Com o decréscimo do número de octano, ocorre uma deterioração na performance da aceleração do veículo.

As olefinas são hidrocarbonetos instáveis que, em contato com o oxigênio, são facilmente oxidadas, levando à formação de "polímeros", denominados gomas ou vernizes, responsáveis pelo aumento da formação de depósitos de carbono ou de resíduos de gasolina oxidada tanto no tanque de combustível quanto nos injetores e válvulas de admissão. Os depósitos nos tanque podem entupir gradualmente o filtro de combustível, levando o motor a vacilar ou, até mesmo, parar por falta de alimentação. Depósitos nos bicos injetores provocam a redução no fluxo de combustível, bem como uma pulverização deficiente que acarreta em perda de potência e aumento de consumo e de emissões de gases poluentes. Depósitos nas válvulas de admissão prejudicam a admissão de ar na câmara de combustão, acarretando também perda de potência e aumento de emissões. Segundo Hochauer et al (1993), uma redução do teor de olefinas de 20 para 5% produz uma economia volumétrica de combustível da ordem de 0,2 a 0,6%.

O uso de oxigenados ocasiona uma redução nas emissões de CO e HC, em especial, nos aromáticos. Hochauer et al (1993) mostraram que uma adição de 2,7% em peso de oxigênio gera uma economia volumétrica de combustível de 2,3%. Os autores mostraram ainda que uma redução de 45% para 20% no teor de aromáticos, dos quais o principal composto é o benzeno, gera uma economia de combustível em torno de 3%. Cerca de 80 a 85% do benzeno existente na atmosfera provêm das emissões geradas pelos veículos automotores e o restante é emitido por outras atividades industriais.

Lange et al (1994) estudaram os efeitos da variação na composição da gasolina nas emissões geradas na exaustão de três diferentes veículos. Comprovaram que as emissões de CO e HC são menores com combustível de baixa concentração de aromáticos e de alta volatilidade misturado com MTBE. Foi mostrado também que as emissões de HC sofrem influência direta da volatilidade do combustível e de mudanças na sua composição. Em um dos veículos, as emissões de NO<sub>x</sub> foram reduzidas, em outro veículo praticamente não houve alteração nas emissões, e o terceiro apresentou um acréscimo nas emissões de NO<sub>x</sub>. Harpster et al (1995) observaram que as emissões de NO<sub>x</sub> aumentam com o aumento da carga e da velocidade, e que a parcela de combustível não queimado é responsável por aproximadamente 30 a 50% das emissões de HC.

### 3. EXPERIMENTOS

As amostras de combustível analisadas foram armazenadas em quatro tanques iguais aos utilizados em veículos de produção. Os testes de caracterização do combustível nos períodos de envelhecimento estabelecidos foram realizados no Laboratório de Monitoramento de Combustíveis

do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. A massa específica foi determinada de acordo com a norma ASTM D4052 (ASTM, 1996), as temperaturas de destilação de acordo com a norma ASTM D86-97 (ASTM, 1997), a concentração de álcool etílico anidro seguiu a norma NBR 13992 (ABNT, 1997), e as demais propriedades pelo analisador de gasolina GS1000, compatível com as normas ASTM D2700, ASTM D2699, ASTM D5845, ASTM D6277 e ASTM D1319.

#### 4. RESULTADOS

As variações das propriedades da gasolina comum A, comum B, aditivada e premium durante o período de envelhecimento são mostradas nas Figs. (1) a (14). A Fig. (1) mostra que, com o aumento do tempo de envelhecimento, ocorre um aumento da massa específica dos combustíveis. O aumento da densidade média do combustível ocorre devido à evaporação das frações mais leves. A variação máxima encontrada no período total de envelhecimento foi de 0,98% para a gasolina aditivada, e encontra-se dentro do limite permitido (Marhold, 1988). As Figs. (2) e (3) mostram, respectivamente, aumentos da temperatura inicial de evaporação (PIE) e da temperatura de evaporação de 10% do volume (T10%) com o tempo de envelhecimento para todas as amostras testadas, exceto para a gasolina comum B. A tendência apresentada pela maioria das amostras confirma a ocorrência de evaporação das frações mais leves da gasolina. Resultado semelhante é demonstrado para as frações médias e pesadas da gasolina, através das temperaturas T50% (Fig. (4)) e T90% (Fig. (5)). Em contrapartida, a Fig. (6) apresenta uma redução do ponto final de evaporação (PFE), indicando a participação das parcelas mais pesadas da gasolina na formação de goma.

As Figs. (7) e (8) apresentam uma tendência indefinida para o número de octano motor e de pesquisa, respectivamente. O número de octano aumenta nos primeiros 30 dias e se reduz ao final do período de 180 dias. A Fig. (9) mostra uma redução da concentração de etanol na gasolina com o tempo de envelhecimento, provavelmente devido à evaporação deste componente. Um aumento da concentração em peso de oxigênio é mostrado pela Fig. (10), que pode ser devido à redução da concentração de outros componentes que se evaporaram. A Fig. (11) revela um aumento do teor de benzeno com o tempo de envelhecimento, e a Fig. (12) mostra o aumento dos aromáticos totais. O aumento da concentração destes componentes pesados dá-se devido à maior evaporação das parcelas mais leves. As olefinas apresentam tendência indefinida (Fig. (13)), mas a redução do teor de saturados (Fig. (14)) indica a participação destes componentes na formação de goma.

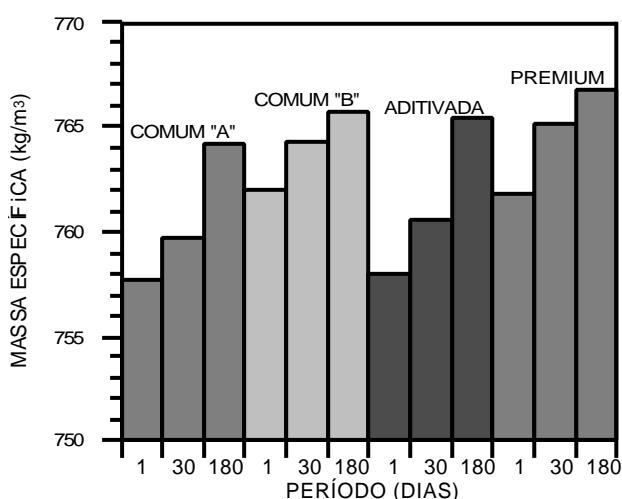


Fig. 1. Variação da massa específica.

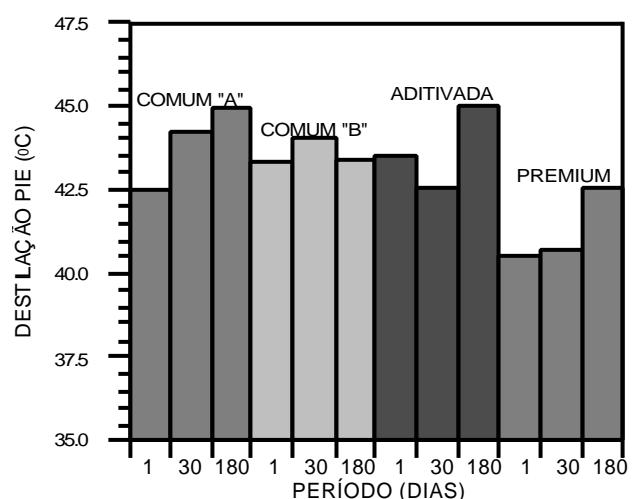


Fig. 2. Variação do ponto inicial de evaporação.

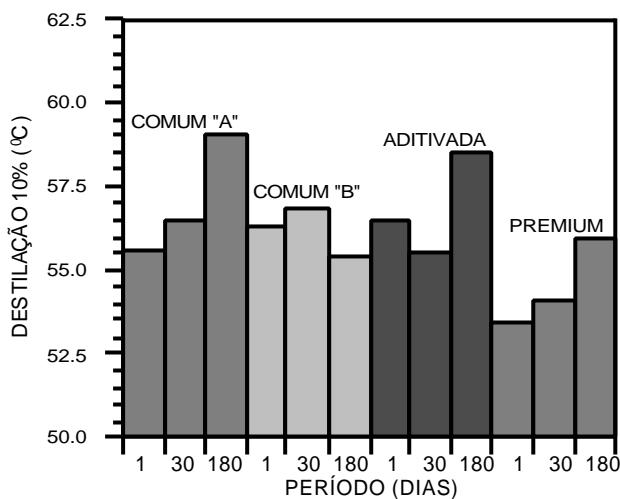


Fig. 3. Variação ponto de destilação T10%.

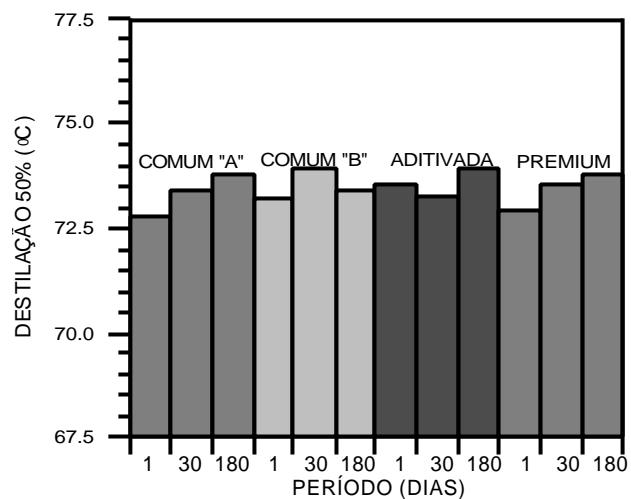


Fig. 4. Variação do ponto de destilação T50%.

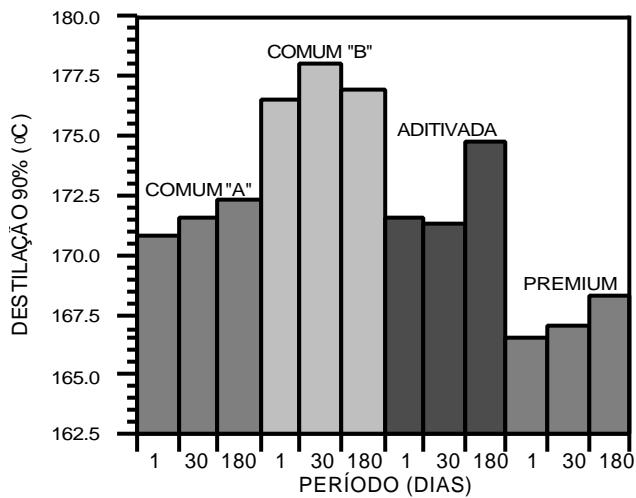


Fig. 5. Variação ponto de destilação T90%.

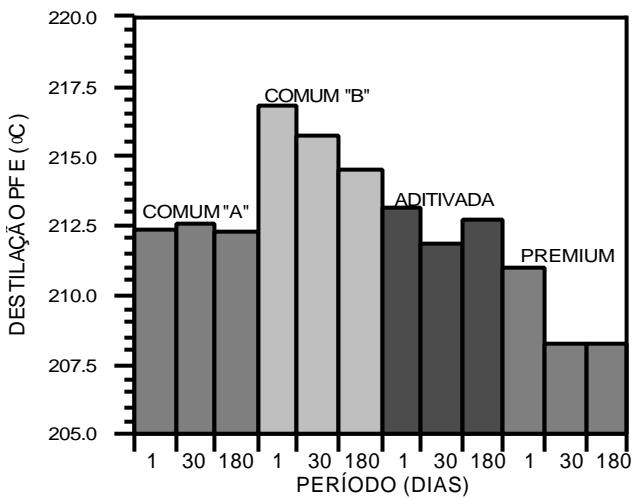


Fig. 6. Variação do ponto final de evaporação.

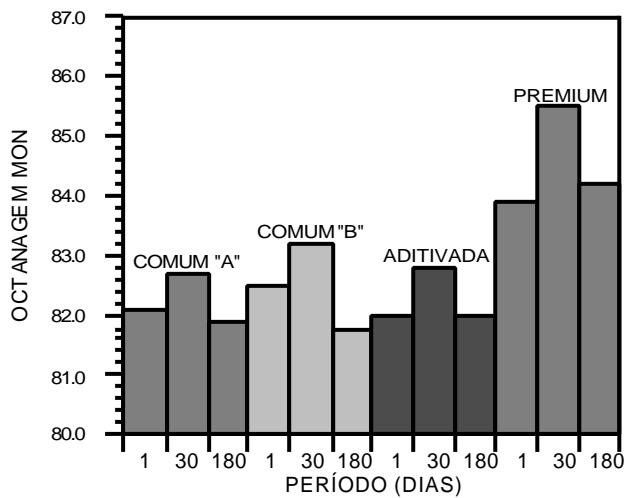


Fig. 7. Variação do número de octano motor.

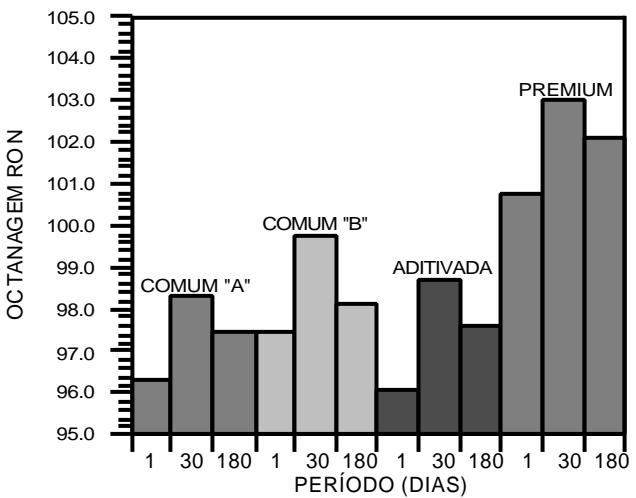


Fig. 8. Variação do número de octano de pesquisa.

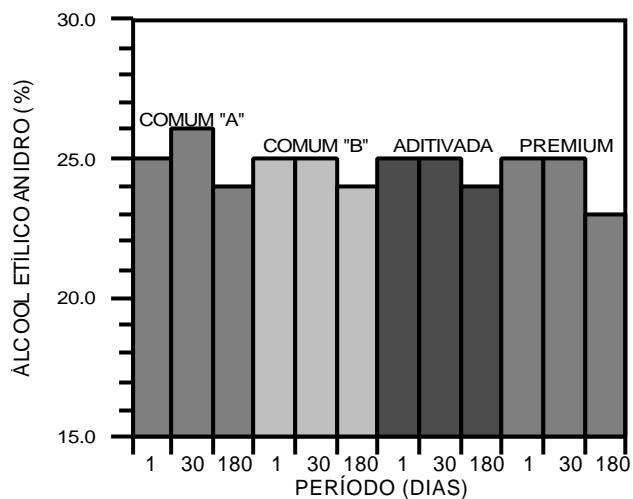


Fig. 9. Variação da concentração de etanol.

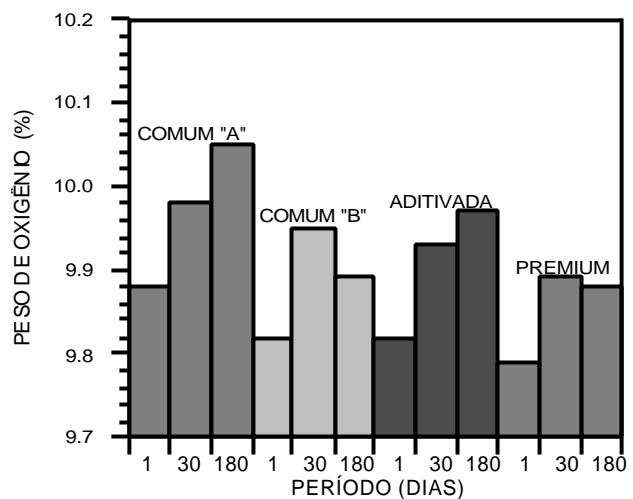


Fig. 10. Variação da concentração de oxigênio.

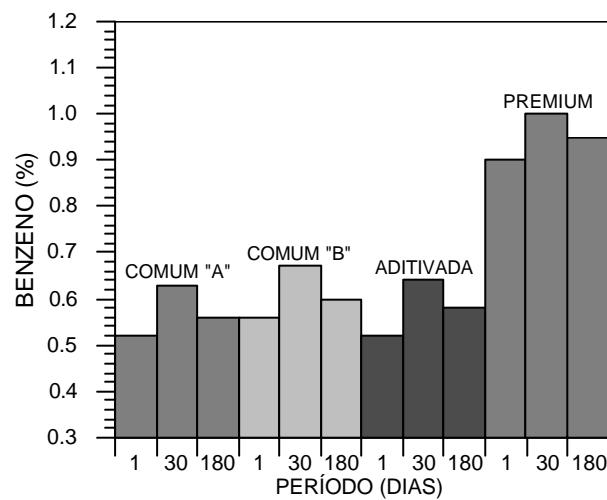


Fig. 11. Variação da concentração de benzeno.

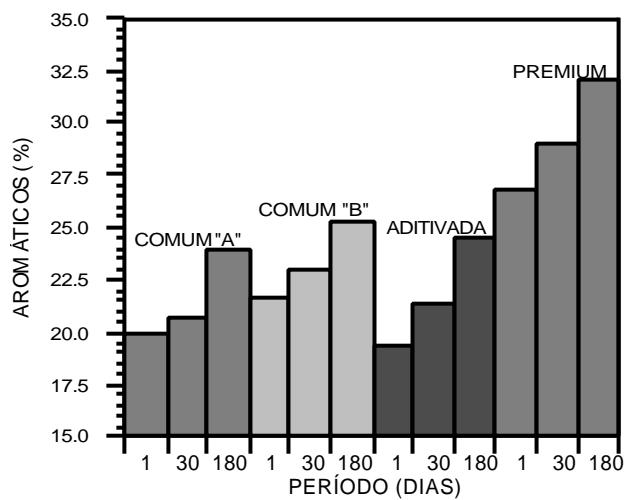


Fig. 12. Variação da concentração de aromáticos.

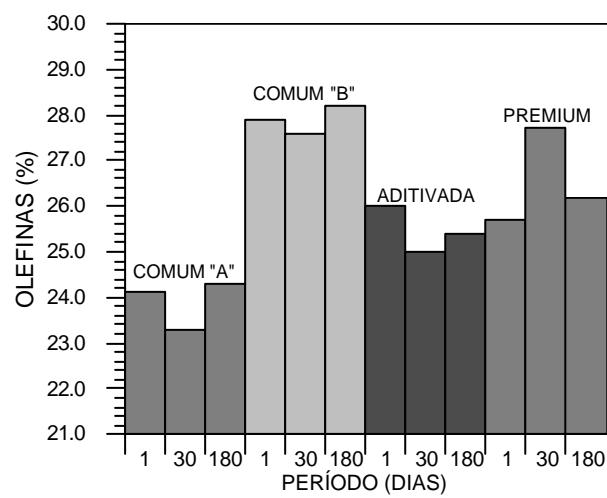


Fig. 13. Variação da concentração de olefinas.

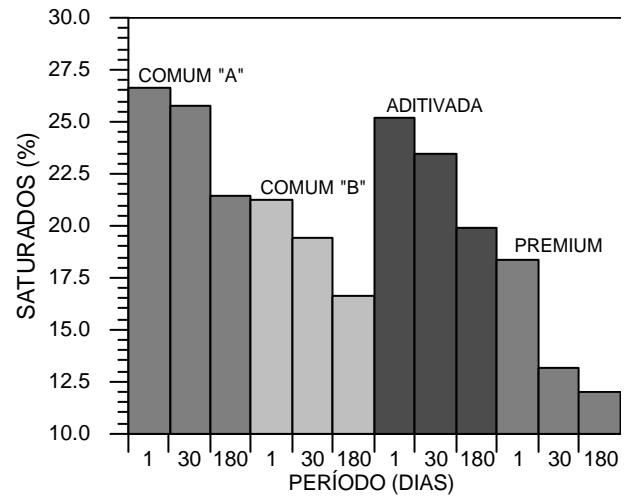


Fig. 14. Variação da concentração de saturados.

## **5. CONCLUSÕES**

- Os testes de envelhecimento demonstraram um aumento da massa específica das amostras de gasolina testada, embora a variação tenha ocorrido dentro dos limites permitidos.
- O ponto inicial de evaporação aumentou com o tempo de envelhecimento, indicando a evaporação das frações mais leves, enquanto o ponto final de evaporação se reduziu, anunciando a participação das frações mais pesadas na formação de goma.
- O aumento da concentração de aromáticos confirma a evaporação das frações mais leves, e a redução da concentração de saturados indica a participação destes na formação de goma.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, ao FIP/PUC Minas e à FIAT-GM Powertrain Ltda pelo suporte financeiro a este projeto e ao Departamento de Química da UFMG pelo apoio laboratorial

## **7. REFERÊNCIAS**

- ABNT, 1997, "NBR 13992 – Gasolina Automotiva – Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)", Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ASTM, 1996, "D4052-96 Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter", American Society for Testing and Materials, USA.
- ASTM, 1997, "D86-97 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure", American Society for Testing and Materials, USA.
- Bennett, P.J., Beckwith, P., Goodfellow, C.L. and Skardalsmo, K., 1995, "The Effect of Gasoline RVP on Exhaust Emissions from Current European Vehicles", SAE Paper N. 952526.
- Carriconde, E. and Mello, P., 1998, "Influencia da Volatilidade da Gasolina nas Performances Dinâmicas de Motores Ciclo Otto Equipados com Injeção Eletrônica Seqüencial de Combustível", ENCIT98, pp. 752 – 755.
- Concawe, 1993, "The Effect of Gasoline Volatility on Vehicle Exhaust Emissions at Low Ambient Temperatures", Report Nº 93/51.
- Guibet, J.C. and Martin, B., 1987, Carburants et Moteurs, Éditions Technip, pp. 903.
- Harpster, M.O., Matas, S.E., Fry, J.H. and Litzinger, E.T.A., 1995, "An Experimental Study of Fuel Composition and Combustion Chamber Deposits Effects on Emissions from a Spark Ignition Engine", SAE Technical Paper Series N. 950740.
- Hirao, O. and Pefley, R.H., 1988, "Present and Future Automotive Fuels, Performance and Exhaust Clarification", J.Wiley and Sons, New York, 570p.
- Hochauer, A.M. and Benson, J.D., 1993, "Fuel Composition Effects on Automotive Fuel Economy", SAE Paper N° 930138.
- Huynh, N.H., 1992, "The impact of Gasoline Formulation on Engine Performance and Exhaust Emissions", SAE Technical Paper Series 920297, SP 910, pp. 83-97.
- Lange, W.W., Muller, A., McArragher, J.S. and Schaefer, V., 1994, "The Effect of Gasoline Composition on Exhaust Emissions from Modern BMW Vehicles".
- Marhold, A., 1988, "Vergaserkraftstoffzusammensetzung und Emissionen", Erdöl, Erdgas, Kohle, Vol. 104, pp. 368 – 371.
- Stebal, R.F., 1985, "Gasoline Vapor Pressure Reduction, an Option for Cleaner Air", SAE Technical Paper Series 852132.
- Sugawara, Y., Akasaka, Y. and Kagami, M., 1997, "Effects of Gasoline Properties on Acceleration Performance of Commercial Vehicles", SAE Technical Paper Series 971725.

## **8. DIREITOS AUTORAIS**

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

## **AGING EFFECTS ON GASOLINE COMPOSITION AND PROPERTIES**

### **José Ricardo Sodré**

PUC Minas, Department of Mechanical Engineering, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, Brazil, ricardo@pucminas.br

### **Ernane Ribeiro Streva**

PUC Minas, Department of Mechanical Engineering, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, Brazil, Ernane.Streva@volkswagen.com.br

### **Leonardo Vinícius Mendes Pereira**

PUC Minas, Department of Mechanical Engineering, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, Brazil, leovinicius@ig.com.br

### **Alahdjin Atan Pinto**

PUC Minas, Department of Mechanical Engineering, Av. Dom José Gaspar, 500, 30535-610, Belo Horizonte, MG, Brazil, alahdjin@bol.com.br

### **Vanya Márcia Duarte Pasa**

UFMG, Department of Chemistry, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil, analises@dedalus.lcc.ufmg.br

**Abstract.** Two samples of regular gasoline, one of regular gasoline plus additives, and one of premium gasoline were tested to verify the ageing effects on their properties. The samples were tested in day 1, 30 and 180 of a total period of six months. Fuel density, distillation, octane number, and the concentrations of alcohol, oxygen, olefins, benzene, aromatics and saturated were evaluated. The results show an increase on the initial evaporation temperature and aromatics concentration, and a decrease on the final evaporation temperature and saturated concentration.

**Keywords:** Gasoline, Properties, Aging