

Combustíveis Derivados do Petróleo: Obtenção, Propriedades e Usos

Petroleum-based Fuels: Obtaining, Properties and Uses

Marcos J. Prauchner,^{a,*} Ruana D. Brandão,^{a,b} Antônio M. de Freitas Júnior,^{a,c} Sílvia da C. Oliveira^b

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

^b Instituto Federal de Goiás, Departamento de Áreas Acadêmicas, Rua 54, esq. com Rua 11, Parque Lago, CEP 73813 816, Formosa-GO, Brasil.

^c Instituto Federal do Norte de Minas Gerais, Campus Arinos, CEP 38680 000, Arinos-MG, Brasil.

*E-mail: marcosjp@unb.br

Recebido em: 16 de Setembro de 2021

Aceito em: 2 de Fevereiro de 2022

Publicado online: 9 de Maio de 2022

This article presents a general overview about the obtaining, properties and uses of petroleum-based fuels. The text details the relationships among the refine process, the composition and properties of the resulting fuels, and the applications for which each fuel is destined. Especial attention is given for the understanding of the involved chemical aspects. The main aim is to provoke in the reader, especially in undergraduate students, interest by the petroleum science and a perception about the importance of the chemistry for the sector.

Keywords: Petroleum; energy; refining; fuels.

1. Introdução

Em que pesem as severas críticas que a indústria do petróleo recebe devido a questões ambientais, é indiscutível que este insumo foi suporte para o grande ganho em qualidade de vida experimentada pelo homem ao longo do século XX. Além disso, ao menos a curto e médio prazos, certamente o petróleo continuará sendo a principal fonte de energia empregada no mundo.

Dentro deste contexto, este artigo apresenta um panorama acerca da produção e emprego dos combustíveis derivados do petróleo, sempre com foco no estabelecimento de correlações entre o processo de produção, as propriedades dos combustíveis obtidos e o emprego a que cada um se destina. O objetivo principal do artigo é abordar o assunto de maneira a facilitar o entendimento por parte de estudantes de Graduação e até de Ensino Médio, com enfoque especial aos aspectos químicos dos processos e produtos. Busca-se, com isso, fomentar o interesse deste público sobre o tema.

2. Origem do Petróleo

Existem duas teorias fundamentais propostas para explicar a formação do petróleo: as teorias biogênica e abiogênica.¹⁻³ De acordo com a teoria biogênica, baseada em fenômenos biológicos, o petróleo teria se originado principalmente a partir de matéria orgânica, remanescente de zooplâncton e algas, acumulada no fundo de lagos e oceanos primitivos. A deposição de sedimentos sobre esta matéria teria propiciado as condições de pressão e escassez de oxigênio necessárias para a formação do óleo.^{1,2} Por sua vez, a teoria abiogênica (ou inorgânica) sustenta que o petróleo seja formado nas profundezas da Terra a partir de processos não biológicos como, por exemplo, a partir de reações unindo moléculas de metano (CH₄). De acordo com esta teoria, os depósitos de petróleo em níveis crustais representariam simples deslocamentos de hidrocarbonetos a partir de seu ambiente original de formação. É válido destacar que a teoria abiogênica contradiz a visão tradicional de que o petróleo seja um combustível fóssil (formado a partir de restos de antigos organismos) e não renovável.¹⁻³

Embora existam evidências capazes de suportar os dois modelos, elas são mais robustas para a teoria biogênica. Entretanto, é válido destacar que nada impede que ambas as teorias sejam válidas, ou seja, que o petróleo possa ser formado tanto por processos biológicos quanto não biológicos.¹

3. Composição do Petróleo

A composição do petróleo varia muito de acordo com a região produtora. De maneira

geral, ele é constituído majoritariamente pela mistura de um número muito grande de hidrocarbonetos: alcanos, cicloalcanos e aromáticos.⁴ Utilizando uma nomenclatura mais difundida no setor de petróleo, alcanos e cicloalcanos serão denominados, ao longo deste artigo, compostos parafínicos e naftênicos, respectivamente.

Os compostos constituintes do petróleo abarcam faixas de temperatura de ebulição muito amplas, conforme ilustrado pela curva de destilação da Figura 1. É válido mencionar que este tipo de curva consiste na principal forma de caracterização de uma amostra de petróleo.^{5,6} Os compostos parafínicos concentram-se principalmente nas frações de baixo e médio ponto de ebulição; os naftênicos e aromáticos, nas frações mais pesadas.⁴ Nestas frações mais pesadas, é usual a ocorrência concomitante de duas ou mais das classes de compostos citadas, conforme ilustrado na Figura 2.⁷

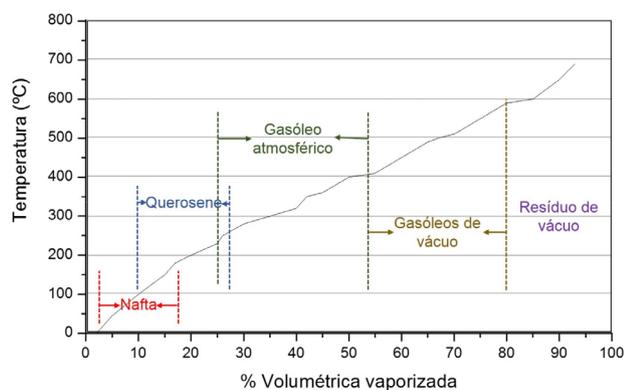


Figura 1. Curva de destilação de uma amostra de petróleo obtida pelo método PEV (ponto de ebulição verdadeiro) (Figura baseada na ref. 6).

A palavra petróleo vem do latim, da combinação das palavras *petrus*, que significa pedra, e *oleum*, que significa óleo.⁸ De fato, estritamente falando, o termo petróleo é normalmente empregado para descrever a fração oleosa que é extraída dos reservatórios. Entretanto, as reações que dão origem ao petróleo formam compostos que podem conter de um a várias dezenas de átomos de carbono. Assim, seus constituintes podem ser encontrado nos três estados da matéria: gás, líquido e sólido. A fase líquida, oleosa, contém gases dissolvidos e sólidos dispersos.⁹

Além de hidrocarbonetos, fazem-se presentes no petróleo compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de metais e outros elementos. Segundo Speight⁴, a composição do petróleo usualmente varia nas seguintes faixas: 83,0 a 87,0% de C; 10,0 a 14,0% de H; 0,05 a 6,0% de S; 0,1 a 2,0% de N; 0,05 a 1,5% de O; abaixo de 0,3% de metais (principalmente Ni e V).

A maior parte dos heteroátomos (elementos diferentes de carbono e hidrogênio) se concentra nas frações mais pesadas. A Figura 3 apresenta os principais grupos sulfurados, nitrogenados e oxigenados presentes no petróleo. Já os metais podem se fazer presentes na forma de compostos organometálicos (como, por exemplo, na

molécula de asfalto apresentada na Figura 2) ou de sais dissolvidos na água emulsificada no óleo.¹⁰

De maneira geral, a presença de heteroátomos no petróleo e seus derivados é indesejável. Por exemplo, a presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio diminui a estabilidade dos combustíveis porque seus compostos geram radicais livres mais facilmente. Estes radicais desencadeiam reações de oxidação e/ou polimerização que, por sua vez, resultam na formação de sólidos insolúveis conhecidos como goma, os quais causam entupimento de filtros, válvulas e bombas.¹¹⁻¹³ Por sua vez, a queima de combustíveis contendo enxofre e nitrogênio gera óxidos (NO_x , SO_2 e SO_3) tóxicos para a saúde humana e prejudiciais ao ambiente (que ocasionam, por exemplo, a chuva ácida).¹⁴ No caso dos óxidos de enxofre, eles provocam também o envenenamento de catalisadores utilizados nos automóveis com a finalidade de reduzir a emissão de NO_2 , CO e material particulado.^{15,16} Além disso, compostos ácidos tais como ácidos carboxílicos, H_2S e tióis (conhecidos como mercaptanas) aumentam a corrosividade dos combustíveis.¹⁷

Por fim, é válido ressaltar que os metais catalisam a formação de radicais livres responsáveis pela formação de goma, seja a partir dos heterocompostos ou de olefinas geradas nos processos de craqueamento (ver Subseção 4.2.2).¹⁸ Além disso, eles causam o envenenamento de catalisadores, seja daqueles empregados durante o refino do petróleo^{16,19}, seja de catalisadores automotivos.¹⁶

4. Processamento do Petróleo

Em seu estado natural, o petróleo tem pouca aplicação. Entretanto, seu processamento permite a obtenção de inúmeros produtos de elevado interesse, os quais podem ser divididos em duas classes principais: os combustíveis, que serão tratados na Seção 5, e os não combustíveis. Na classe dos não combustíveis, que não fazem parte do escopo deste artigo, destacam-se os óleos lubrificantes, a parafina, matérias-primas para as indústrias petroquímica e de fertilizantes, solventes e o coque de petróleo.⁶

4.1. Processamento primário

Logo que sai do reservatório, o petróleo passa por um processamento primário em que é separado em três fases: oleosa, gasosa e aquosa. A fase aquosa consiste de uma solução rica em sais (a água pode estar presente originalmente no próprio reservatório e/ou ter sido injetada para aumento da recuperação do petróleo). A fração oleosa, após tratamento para redução do teor de água emulsionada e de sais dissolvidos, é transportada para a unidade de refino. A fase gasosa, que se origina de gases antes dissolvidos e que volatilizam devido à redução de pressão durante a elevação do óleo, é constituída por hidrocarbonetos leves (principalmente metano e etano),

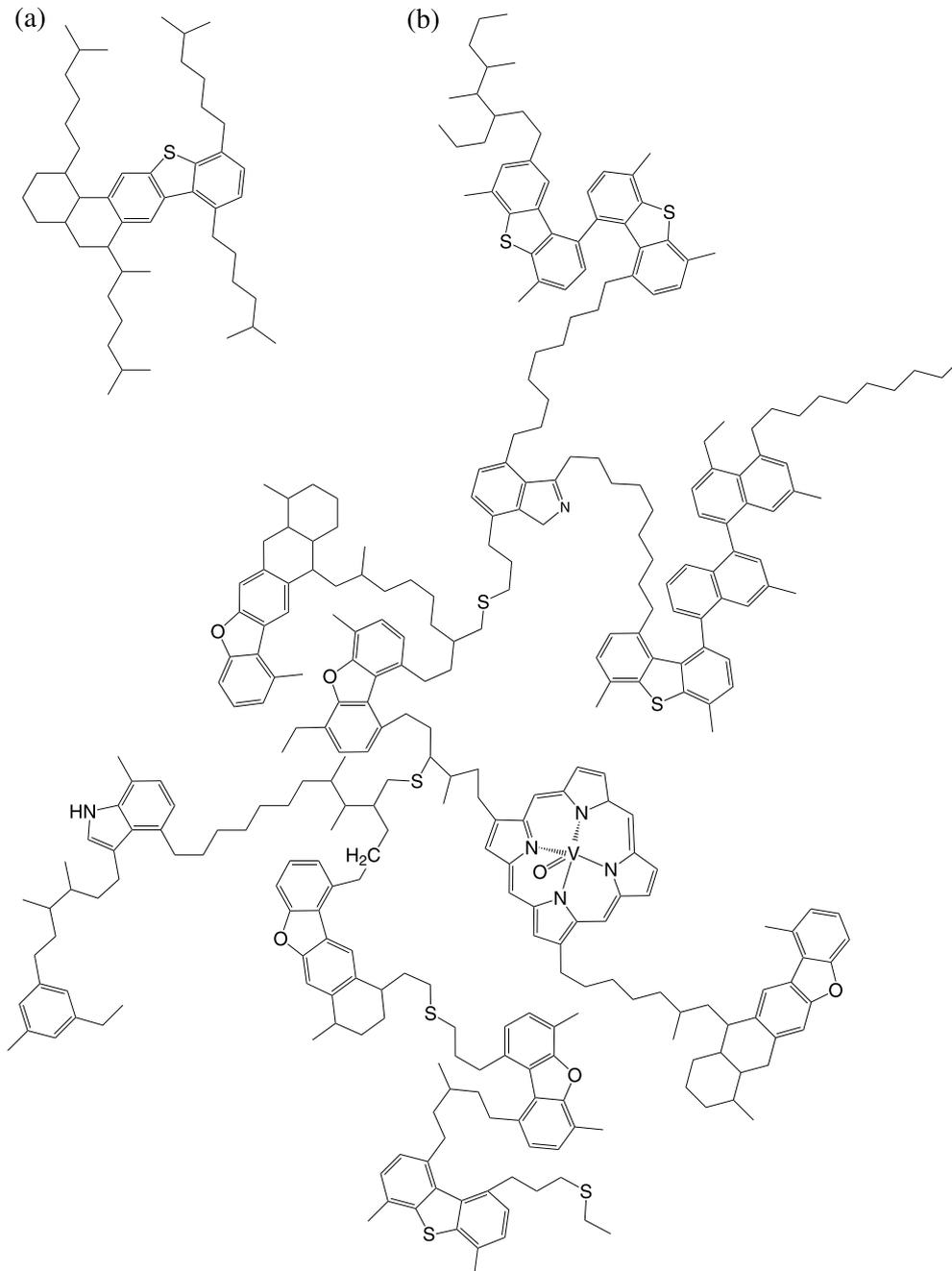


Figura 2. Estruturas propostas para moléculas típicas das classes das (a) resinas e dos (b) asfaltenos (baseada na ref. 7).

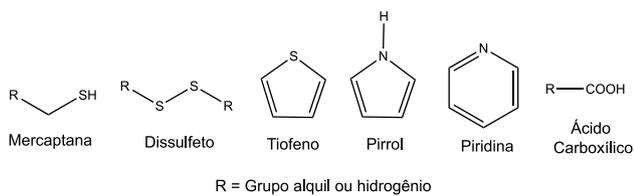


Figura 3. Principais grupos sulfurados, nitrogenados e oxigenados encontrados no petróleo.

vapor d'água e contaminantes tais como N_2 , CO_2 e H_2S . Essa fração, muitas vezes, não é aproveitada, sendo queimada no próprio campo de produção. Entretanto,

após remoção do vapor d'água (que pode formar hidratos e, assim, obstruir tubulações) e de contaminantes (CO_2 , que diminui o poder calorífico, e H_2S , que é corrosivo e produz mau odor), a fração gasosa pode ser enviada para unidades de processamento de gás natural (UPGN; subseção 5.6.1).^{6,20}

4.2. Refino

Na unidade de refino, a fração oleosa é submetida a uma série de operações que dependem do perfil do mercado a ser atendido, conforme descrito na sequência.

4.2.1. Destilação fracionada do petróleo

A destilação fracionada é a operação básica do refino do petróleo. As frações obtidas diretamente a partir da destilação são denominadas frações básicas, as quais podem ser enviadas para tanques de estocagem ou submetidas a outras operações. Ao final do processo de refino, diferentes frações, básicas ou não, são misturadas de maneira a resultar nos derivados finais com as características desejadas.

4.2.1.1. Princípios da destilação fracionada

A destilação fracionada é realizada em torres (também denominadas colunas) de fracionamento. Os princípios do processo podem ser compreendidos com base no diagrama temperatura-composição de uma mistura ideal de dois líquidos (Figura 4).^{21,22} No diagrama, a curva preta representa a temperatura de ebulição (T_{eb}) da mistura em função de sua composição, enquanto a linha azul representa a composição do vapor formado a partir da ebulição de uma mistura com determinada T_{eb} . Tome-se, como exemplo, uma mistura com composição α_1 : se aquecida, esta mistura entra em ebulição na temperatura T_1 , formando um vapor com composição α_2 . Este vapor sobe através da coluna de fracionamento até atingir temperaturas suficientemente baixas para condensar. O condensado formado, ao descer pela coluna, entra em ebulição na temperatura T_2 , a qual é inferior a T_1 porque a mistura com composição α_2 é mais rica no componente mais volátil do que a mistura original com composição α_1 . Como resultado, é formado um vapor com composição α_3 , ainda mais rico no componente mais volátil.

O processo se repete, de forma que frações cada vez mais ricas no componente mais volátil vão sendo consecutivamente formadas e atingem maiores alturas na coluna. Ao mesmo tempo, o resíduo líquido se torna gradativamente mais rico no componente menos volátil; assim, sua T_{eb} aumenta e, com isso, ele desce através da coluna até encontrar temperaturas mais elevadas que resultarão em sua ebulição.

Os princípios apresentados se aplicam à destilação fracionada do petróleo, porém com a mistura de um

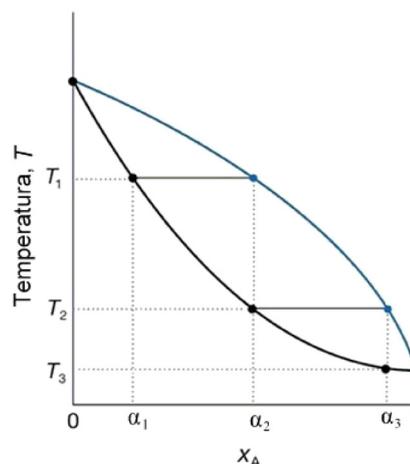


Figura 4. Diagrama temperatura-composição para uma mistura binária ideal de dois líquidos A e B ($X_A = 0$ representa B puro e $X_A = 1$, A puro) (baseada na ref. 21).

número muito grande de componentes: frações cada vez mais ricas nos componentes mais voláteis são obtidas à medida que aumenta a altura ao longo da torre.²³ Como a maioria das moléculas constituintes do petróleo consiste em hidrocarbonetos, que são compostos apolares ou muito pouco polares, a separação ocorre principalmente com base nas massas molares e, em menor proporção, no formato da cadeia carbônica: quanto maior a massa molar da molécula, mais intensas as forças de van der Waals que ela pode estabelecer e, portanto, maior seu ponto de ebulição; para cadeias com mesmo número de átomos de carbono, quanto maior o grau de ramificação, menos intensas as interações intermoleculares devido à menor superfície de contato entre as moléculas (conforme ilustra a Figura 5).

4.2.1.2. A unidade de destilação fracionada do petróleo cru

Até os primeiros anos do século XX, a destilação fracionada do petróleo era realizada em uma única torre, à pressão atmosférica. Entretanto, a implementação de torres adicionais propiciou significativas melhorias no processo.^{6,24}

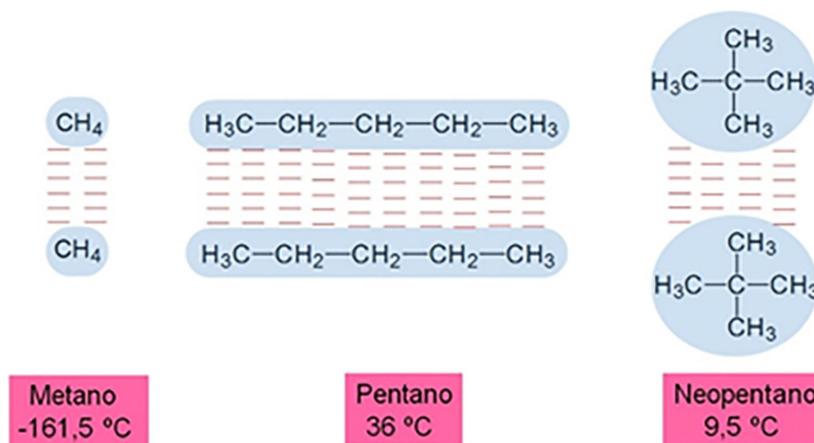


Figura 5. Efeitos do tamanho de cadeia e da presença de ramificações sobre as forças intermoleculares e o ponto de ebulição de compostos parafínicos (autoria própria).

Na Figura 6, o esquema de uma unidade típica de destilação com três torres é apresentado, junto com as frações básicas obtidas. Inicialmente, tem-se a torre de destilação atmosférica. O produto de topo da destilação atmosférica, denominado nafta leve instabilizada, é usado como carga da torre desbutanizadora, onde o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta leve estabilizada são separados como produto de topo e de fundo, respectivamente. Como produtos laterais da torre de destilação atmosférica são gerados os gasóleos atmosféricos (leve e pesado), o querosene e a nafta pesada. Já o produto de fundo da destilação atmosférica é submetido à torre de destilação a vácuo. Nesta, a pressão reduzida facilita a separação de frações compostas por moléculas com temperaturas de ebulição mais elevadas sem que haja decomposição da carga. Com isso, são separados os gasóleos de vácuo (leve e pesado) e, como produto de fundo, tem-se o denominado resíduo de vácuo.²⁵

É válido ressaltar que o esquema apresentado na Figura 6 é apenas um exemplo, sendo que a configuração de uma unidade de destilação e as condições de operação adotadas em uma refinaria podem variar muito a depender da composição do petróleo disponível e do mercado a que se deseja atender.

4.2.1.3. Frações básicas da destilação do petróleo

O emprego do GLP é descrito na Subseção 5.6.2. A Nafta (termo atribuído às frações líquidas mais leves derivadas do petróleo) é empregada na formulação de gasolina automotiva, como carga no processo de reforma catalítica (Subseção 4.2.4), na produção de solventes ou como matéria-prima para a indústria petroquímica. O querosene,

fração constituída predominantemente por alcanos contendo entre 9 e 15 átomos de carbono, é empregado na formulação do QAV (querosene para aviação) e do óleo diesel. Os gasóleos atmosféricos são a base para a formulação do óleo diesel, enquanto os gasóleos de vácuo podem ser usados como carga em unidades de craqueamento (Subseção 4.2.2) ou na preparação de óleos combustíveis (Subseção 5.4) e lubrificantes.

Por fim, o resíduo de vácuo consiste em uma fração rica em compostos das classes das resinas e dos asfaltenos, que são caracterizadas por estruturas de elevada massa molar, formadas por anéis aromáticos policondensados ligados a anéis naftênicos e cadeias laterais parafínicas. Esses compostos são mais ricos em heteroátomos e geralmente contém metais em sua estrutura. Os asfaltenos se diferenciam das resinas pela maior massa molar. Estruturas típicas de resinas e asfaltenos foram apresentadas na Figura 2.

O resíduo de vácuo não é carga adequada para os processos de craqueamento catalítico (Subseções 4.2.2.3 e 4.2.2.4), porque os metais nele contidos envenenam os catalisadores.^{16,19} Além disso, o resíduo de vácuo apresenta grande propensão a formar coque, que se deposita sobre os catalisadores, desativando-os.²⁶ Assim, o resíduo de vácuo é empregado na formulação de óleos combustíveis (Subseção 5.4), na produção de cimento asfáltico ou como carga para unidades de coqueamento retardado (Subseção 4.2.2.2) ou desasfaltação (Subseção 4.2.6).

4.2.2. Unidades de craqueamento

As unidades de craqueamento visam a transformar frações mais pesadas do petróleo em frações mais leves cuja demanda não é suprida pela destilação direta. Ao final do

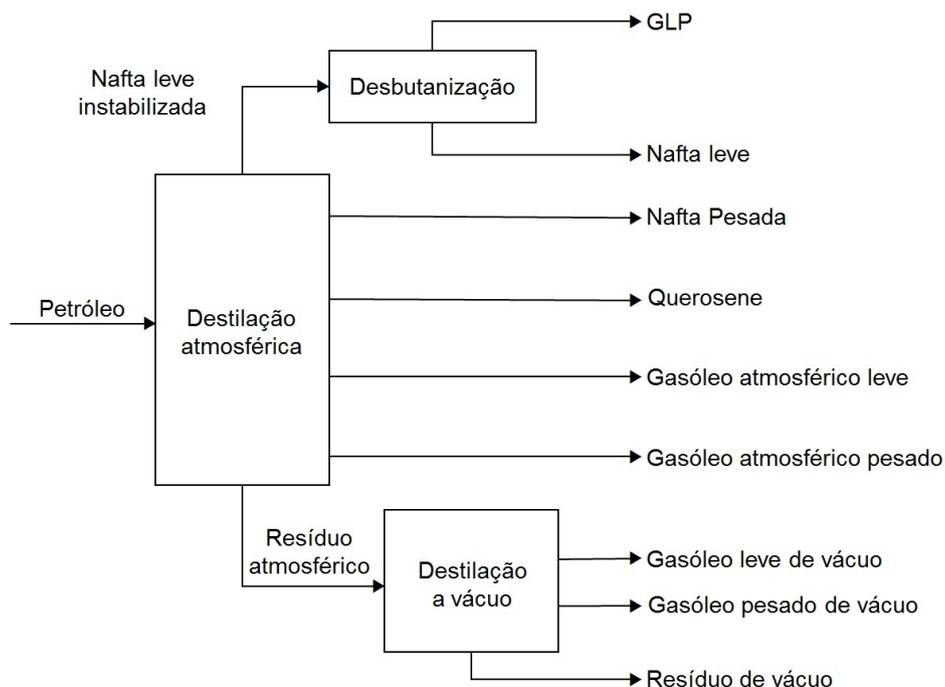
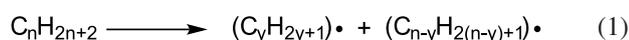


Figura 6. Esquema de destilação fracionada do petróleo com três torres (baseado na ref. 25).

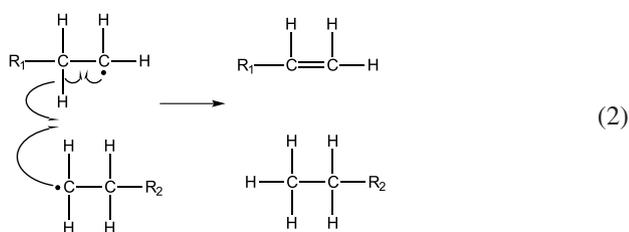
craqueamento, chega-se a uma mistura que é separada por destilação fracionada. Este tipo de operação vem ganhando importância com a exploração de reservas de petróleo não convencionais, ricas em componentes mais pesados.²⁷

O rompimento das moléculas para gerar outras de menor massa molar pode ocorrer por efeito simplesmente térmico ou com o uso de catalisadores. Os mecanismos envolvidos são bastante complexos e não completamente compreendidos, não sendo objetivo deste artigo abordá-los detalhadamente. Assim, as reações apresentadas na sequência são apenas alguns exemplos selecionados para ilustrar de que forma o craqueamento e as reações secundárias que acontecem podem levar aos produtos observados ao final do processo.

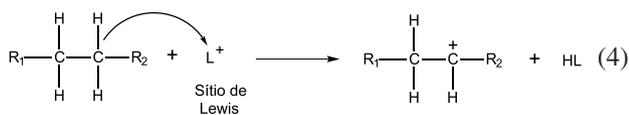
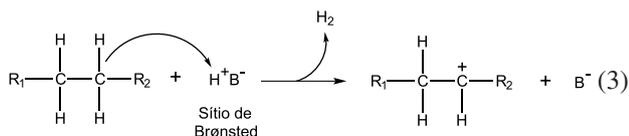
No craqueamento térmico, tem-se basicamente a cisão homolítica de ligações químicas para gerar radicais livres:^{28,29}



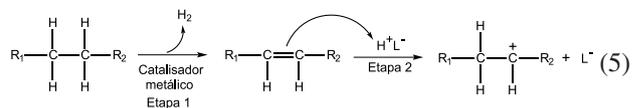
Ao se estabilizarem, os radicais podem formar moléculas de menor tamanho de cadeia como, por exemplo, por meio da seguinte reação:



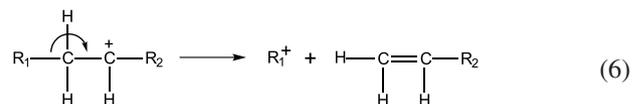
Já no craqueamento catalítico, as reações envolvem, usualmente, a formação de carbocátions.^{29,30} Por exemplo, no processo que utiliza catalisadores monofuncionais ácidos, o carbocátion pode se formar a partir da abstração de um íon hidreto (H^-) do hidrocarboneto pelo sítio ácido (de Bronsted ou de Lewis):



Outro tipo de catalisador empregado é o dos catalisadores bifuncionais que conjugam um metal com função hydrogenante/deshidrogenante com a função ácida de um suporte. O primeiro passo do processo é a desidrogenação do hidrocarboneto para formar uma olefina (denominação geralmente atribuída, na indústria de petróleo, aos alcenos), a qual é facilmente protonada pela função ácida (de Bronsted):



Os carbocátions gerados pelas equações 3, 4 ou 5 podem então ocasionar reações de craqueamento da cadeia, conforme abaixo exemplificado:

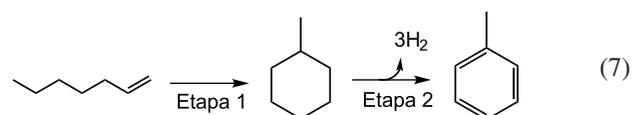


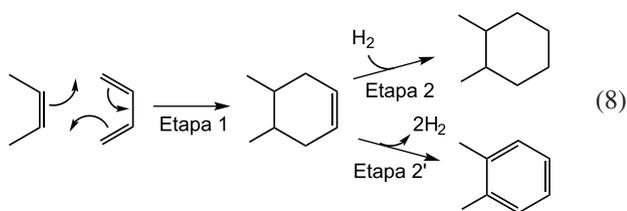
Além do craqueamento, os carbocátions podem causar também uma série de outras reações. Por exemplo, eles podem perder um próton para gerar uma olefina (reação inversa àquela apresentada na segunda etapa da Equação 5) ou propiciar reações de isomerização da cadeia, as quais serão abordadas na Subseção 4.2.5.2.

Um aspecto significativo do processo de craqueamento é que ele ocasiona pronunciada formação de olefinas, conforme pode ser observado nas Equações 2, 5 e 6. As olefinas apresentam elevada octanagem e, sob este ponto de vista, são bem vindas na formulação de gasolinas (ver Subseção 5.1.2). Por outro lado, elas apresentam reduzido número de cetano e, por isso, devem ser evitadas na formulação do óleo diesel (ver Subseção 5.3.1).

Além disso, as olefinas são moléculas relativamente instáveis que podem participar de uma série de reações secundárias durante o processo de craqueamento, gerando produtos que alteram as características do produto final. Por exemplo, elas promovem ataque nucleofílico aos próprios carbocátions gerados no meio. Esta reação é a base do processo de alquilação catalítica, o qual será abordado na Subseção 4.2.5.1.

As olefinas também podem participar de reações de ciclização monomolecular e de Diels Alder (as Etapas 1 das Equações 7 e 8 representam exemplos destes tipos de reação, respectivamente).³¹ A depender das condições (presença ou ausência de H_2 , pressão, catalisador, temperatura), os compostos naftênicos e ciclo-olefínicos formados a partir destas reações podem ser desidrogenados para formar compostos aromáticos (Etapa 2 das Equações 7 e 8). Conforme será detalhado nas Subseções 5.1.2 e 5.3.1, os compostos naftênicos e aromáticos, assim como as olefinas, apresentam elevado número de octano e baixo número de cetano. É válido mencionar, também, que os compostos aromáticos dificultam a queima completa do combustível e podem se condensar durante o processo de craqueamento para gerar moléculas poliaromáticas. Essas podem ocasionar a formação de coque, que se acumula no sistema ou se deposita sobre o catalisador, desativando-o.³²





Outro efeito indesejável das olefinas é que elas são facilmente oxidadas pelo ar atmosférico, desencadeando uma série de reações subsequentes que podem resultar na formação de goma (ver discussão relacionada à formação de goma na Seção 3).¹⁸ A susceptibilidade à degradação oxidativa é atribuída à facilidade com que as olefinas formam radicais alílicos, que são estabilizados por ressonância. O problema é agravado no caso dos dienos conjugados devido à formação de radicais bis-alílicos, que são ainda mais estáveis:



4.2.2.1. Craqueamento térmico

O craqueamento térmico é o mais antigo dos processos de conversão do petróleo. Elevadas temperaturas (até 500 °C) e pressões (até 20 bar) eram empregadas para, a partir de frações mais pesadas, gerar principalmente GLP, gasolina e óleo diesel. O principal problema do processo era a formação pronunciada de coque, que se acumulava nos tubos dos fornos e na câmara de reação, obrigando a frequentes paradas para descoqueamento.³³

4.2.2.2. Coqueamento retardado

O coqueamento retardado é um processo de craqueamento térmico delineado de forma que o coque formado seja depositado em tambores de onde possa ser facilmente removido para se tornar um produto de grande utilidade. Dessa forma, pode-se utilizar como carga frações do petróleo de massa molar e aromaticidade mais elevadas, como os resíduos de vácuo e de unidades de desasfaltação (Subseção 4.2.6), os quais são mais propensos a formar coque. O coque produzido pode ser empregado na confecção de anodos para a indústria de alumínio e de eletrodos grafíticos para a indústria siderúrgica, como combustível em indústrias e termoelétricas, etc.²⁵

4.2.2.3. Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

O uso de catalisadores permitiu grande melhora nos processos de craqueamento. Além de permitir o emprego de condições mais brandas de pressão e temperatura, eles propiciaram reduções na formação de coque e gás combustível, com aumento no rendimento em nafta craqueada com elevada octanagem. Inicialmente, eram utilizados reatores de leito fixo; entretanto, a deposição de coque sobre o catalisador impedia que o processo operasse de forma contínua. Este problema foi resolvido com a implementação das unidades FCC.

Nas unidades FCC, o catalisador é empregado na forma de um pó muito fino que se comporta como um “fluido” ao ser aerado por uma corrente de vapor (usualmente vapor d’água). A carga, nebulizada, é craqueada ao entrar em contato com o catalisador aquecido. A grande vantagem desse processo em relação aos de leito fixo é que, após a separação dos produtos e do catalisador, este é regenerado antes de ser reinserido no sistema, o que é feito por meio da combustão do coque depositado. É digno de destaque, também, que a combustão do coque é empregada como a maior fonte de energia do processo.²⁵

A carga típica de uma unidade FCC é o gasóleo de vácuo, embora diversas outras possam ser empregadas, como o óleo obtido em unidades de desasfaltação (Subseção 4.2.6). Os catalisadores mais empregados nas unidades FCC são as zeólitas (sólidos porosos ácidos).³⁴⁻³⁶

4.2.2.4. Hidrocraqueamento (HCC)

O HCC consiste no tratamento térmico de frações de petróleo, sob elevada pressão de H₂, em presença de um catalisador. Trata-se de um processo mais dispendioso, principalmente devido ao elevado consumo de H₂ (g) e aos equipamentos que se fazem necessário para trabalhar com este gás, que é altamente explosivo. Porém, o processo permite hidrogenar olefinas e mesmo compostos aromáticos, de forma a evitar os problemas relacionados à esta classe de composto (ver discussões pertinentes no caput da Subseção 4.2.2). Por exemplo, o problema da desativação do catalisador pela deposição de coque é bastante atenuado. Assim, embora as principais cargas das unidades de HCC sejam os gasóleos, frações residuais mais pesadas também podem ser empregadas.³⁷

A depender das condições e dos catalisadores empregados, o processo permite a remoção da maior parte dos componentes não desejados: os heteroátomos são removidos na forma de H₂S (hidrodessulfurização - HDS), NH₃ (hidrodesnitrogenação - HDN) e H₂O (hidrodesoxigenação - HDO).³⁷ É válido destacar que a redução do teor de enxofre, em particular, é um dos principais pontos na evolução das especificações dos combustíveis derivados do petróleo.

Por fim, o HCC permite também a remoção dos contaminantes metálicos (hidrodesmetalização; HDM), sendo o metal depositado sobre o catalisador. Uma vez que esta deposição causa gradual desativação do catalisador, a HDM é realizada separadamente, em uma etapa prévia, em leitos de catalisadores específicos para esta função, de forma a evitar que toda a unidade de HCC seja comprometida.³⁸

Os catalisadores mais utilizados são do tipo bifuncional, principalmente sulfetos de metais de transição do grupo VI (Mo ou W) e de um metal promotor com maior número de elétrons (usualmente Ni ou Co) depositados sobre a superfície de um suporte poroso ácido, como sílica-alumina.³⁷⁻³⁹ Além de aumentar a superfície de contato do substrato com o catalisador metálico devido à porosidade, o

suporte atua, por meio de seus grupos ácidos, no mecanismo de craqueamento.³⁹

O HCC e o hidrotratamento (que será abordado na Subseção 4.2.3) são os processos de refino que mais têm aumentado participação no refino do petróleo por causa: (a) das exigências ambientais por combustíveis cada vez menos poluentes; (b) da exploração de reservas de petróleo de pior qualidade (mais pesados e com maior teor de poluentes); (c) da redução do custo de produção do H₂.

Se, por um lado, o HCC e o HDT têm propiciado a obtenção de combustíveis menos poluentes, por outro ocasionam problemas relacionados justamente à remoção de certos contaminantes. Por exemplo, a redução dos teores de enxofre, oxigênio e nitrogênio diminui a lubrificidade do combustível, porque estes heteroátomos formam grupos polares que são adsorvidos pelas superfícies metálicas, formando uma camada que protege o metal contra o desgaste.^{40,41} Além disso, a redução do teor de compostos polares diminui a condutividade elétrica do combustível e, com isso, sua capacidade de dissipar cargas elétricas estáticas que representam risco de incêndio.⁴¹ Finalmente, os compostos de enxofre são inibidores do crescimento de microrganismos, de forma que sua eliminação aumenta a suscetibilidade à contaminação microbiana.^{42,43} Estes problemas são usualmente contornados pela adição de aditivos (de lubrificidade, dispersantes de carga elétrica e biocidas).

4.2.3. Hidrotratamento (HDT)

O HDT é realizado de maneira similar ao HCC, porém em temperatura mais brandas e com suportes menos ácidos (alumina, por exemplo), de forma a minimizar a ocorrência de reações de craqueamento. Assim, a hidrogenação, a HDS, a HDN, a HDO e a HDM podem ser realizadas sem alterar significativamente a faixa de destilação da mistura.^{37,44} Muitas vezes, a unidade recebe a denominação da reação de maior interesse, sendo as condições de operação definidas de forma a favorecê-la. Esse é o caso, por exemplo, das unidades de HDS.

4.2.4. Reforma catalítica

A reforma catalítica tem como principal objetivo transformar uma nafta rica em compostos parafínicos e naftênicos em outra, rica em aromáticos (denominada nafta reformada). O objetivo pode ser o emprego desta na formulação de gasolina, devido à elevada octanagem dos compostos aromáticos, ou a própria produção de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno e xilenos. O processo é realizado na presença de catalisadores bifuncionais contendo metais nobres (por exemplo, Pt e Re) depositados sobre um suporte ácido (usualmente γ -alumina clorada).^{45,46} Inicialmente, tem-se a formação de olefinas, conforme descrito na Etapa 1 da Equação 5. Na sequência, as olefinas podem participar de reações de ciclização/aromatização, conforme já ilustrado nas Equações 7 e 8.

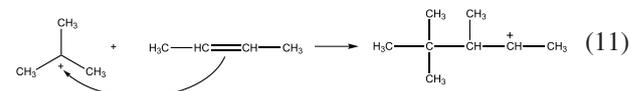
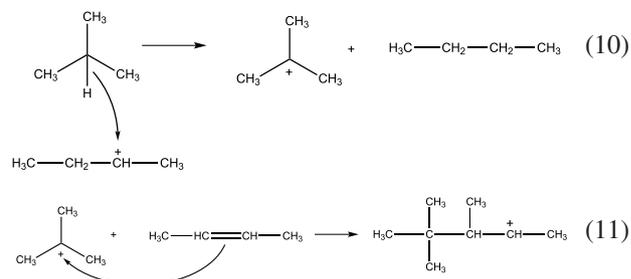
4.2.5. Alquilação e isomerização catalíticas

Os processos de alquilação e isomerização catalíticas permitem: (a) a obtenção de naftas ricas em moléculas ramificadas, de elevada octanagem, importantes na formulação de gasolina (ver discussões pertinentes na Subseção 5.1); (b) melhorar as propriedades a frio dos combustíveis, especialmente do QAV (ver Subseção 5.5).

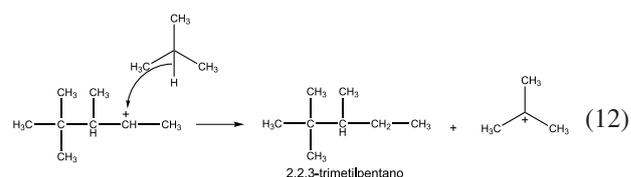
4.2.5.1. Alquilação

Na indústria do petróleo, o termo alquilação catalítica se refere à reação de olefinas com 3 a 5 átomos de carbono com hidrocarbonetos isoparafínicos, principalmente isobutanos, para formar moléculas ramificadas de maior massa molar. As olefinas empregadas como carga para o processo são usualmente obtidas a partir de correntes produzidas em unidades de FCC ou coqueamento retardado (conforme explicado na Subseção 4.2.2, as reações de craqueamento propiciam a formação de olefinas). Uma corrente rica em isobutano é obtida principalmente a partir da isomerização e fracionamento do GLP. Como catalisador utiliza-se, usualmente, um ácido tal como HF ou H₂SO₄.^{6,25}

Para a reação do 2-buteno com o isobutano, por exemplo, o mecanismo proposto envolve, inicialmente, a protonação da olefina para formar o carbocátion *sec*-butil, secundário, de forma similar ao ilustrado pela Etapa 2 da Equação 5. A seguir, este carbocátion abstrairia um próton do isobutano para formar o carbocátion *terc*-butil, que é terciário e, portanto, mais estável (Equação 10). Este carbocátion, por sua vez, seria então atacado por uma molécula de 2-buteno, conforme mostra a Equação 11.⁴⁷



O carbocátion formado, secundário, abstrairia um próton de uma molécula de isobutano para formar o 2,2,3-trimetilpentano, produto principal da reação, e um carbocátion *terc*-butil, terciário, que repetiria as etapas apresentadas nas Equações 11 e 12.

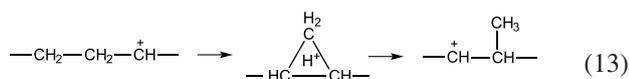


Trata-se, portanto, de uma reação em cadeia em que a Etapa 2 da Equação 5 e a Equação 9 consistem nas etapas de iniciação, enquanto as equações 11 e 12 representam as etapas de propagação.

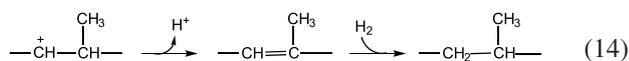
4.2.5.2. Isomerização

Na indústria do petróleo, o termo isomerização é empregado para fazer referência às reações de conversão de parafinas normais em ramificadas, sem alterar o número de átomos de carbono. As reações são usualmente realizadas sob pressão de H_2 (g) (hidroisomerização - HIS), com o emprego de catalisadores bifuncionais constituídos por um metal nobre (Pt, Pd, Ni), com propriedades hidrogenante/desidrogenante, disperso sobre a superfície de um sólido poroso ácido (silicoaluminofosfatos, alumina, zeólitas, óxidos metálicos).⁴⁸⁻⁵³

As reações de craqueamento e isomerização da cadeia são competitivas, sendo que as duas primeiras etapas são comuns: desidrogenação da parafina e protonação da olefina formada para gerar um carbocátion (Equação 5).^{48,49} Na isomerização, segundo proposto por Ono⁵⁰, o carbocátion experimenta um rearranjo do esqueleto para formar um carbocátion ramificado. O mecanismo envolve a formação de um intermediário ciclopropano protonado, o qual consiste em uma estrutura com deficiência de elétrons deslocalizada muito mais estável do que o carbocátion original.



Finalmente, o carbocátion formado perde um próton para formar uma olefina que, na sequência, é hidrogenada para gerar o isômero ramificado correspondente:



De modo geral, as reações de isomerização são favorecidas, em detrimento às de craqueamento, pelo emprego de temperaturas mais brandas e catalisadores com menor acidez.⁵¹

4.2.6. Unidade de desasfaltação

No resíduo de vácuo, ainda existem frações de gasóleo que não podem ser separados por destilação porque as elevadas temperaturas necessárias provocam a degradação térmica da carga. Estas frações são então separadas por extração com solvente e o gasóleo separado (denominado óleo desasfaltado) pode: (a) ser incorporado ao gasóleo de vácuo e seguir para unidades de FCC ou HCC; (b) ser usado para a produção de lubrificantes. O resíduo da extração, denominado resíduo asfáltico, é empregado na produção de cimento asfáltico, óleo combustível (Subseção 5.4) ou como carga complementar em unidades de coqueamento retardado (Subseção 4.2.2.2).^{6,25}

4.2.7. Unidade de adsorção de n-parafinas

Nesta unidade, é realizada a remoção de parafinas lineares contidas na fração do querosene porque, conforme será discutido na Subseção 5.3.2, elas apresentam elevada T_{eb} , o que pode comprometer as propriedades a frio dos

combustíveis, especialmente do QAV. A separação se dá por meio da passagem da fração, em estado gasoso, através de um leito de peneira molecular. Esta consiste em um sólido poroso, com tamanho de poros bem definido, que permite o acesso das moléculas lineares ao mesmo tempo em que impede o acesso das cadeias ramificadas, que têm maior diâmetro crítico (Figura 7). Assim, as cadeias lineares são retidas por adsorção na superfície dos poros, enquanto as cadeias ramificadas atravessam a coluna (esse efeito é denominado seletividade de forma).⁵⁴

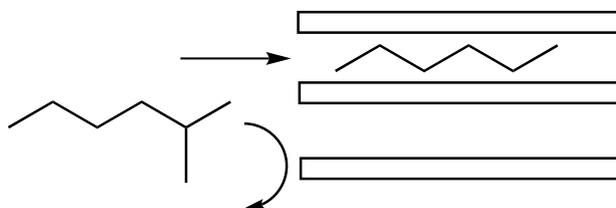


Figura 7. Esquema ilustrando o efeito da seletividade de forma das peneiras moleculares na adsorção de n-parafinas (baseada na ref. 54).

As n-parafinas removidas são recuperadas e utilizadas na indústria petroquímica, principalmente como matéria-prima para a produção de alquilbenzenossulfonatos de sódio de cadeia linear, empregados como tensoativo na formulação de detergentes.

5. Principais Combustíveis Derivados do Petróleo

Nesta Seção, será dada ênfase às correlações entre o método de obtenção dos principais combustíveis derivados do petróleo, suas propriedades e o funcionamento dos sistemas (motores, caldeiras, fornos) em que são empregados.

5.1. A gasolina automotiva

A gasolina é empregada em motores de combustão interna do ciclo Otto. Nestes, tem-se inicialmente a admissão, para o interior de um cilindro, de uma mistura de ar e gasolina vaporizada. A mistura é então comprimida por um pistão e, como resultado do trabalho de compressão, tem-se o aquecimento do sistema. Próximo da pressão máxima, uma centelha (gerada por uma vela de ignição) provoca a combustão da mistura, produzindo uma quantidade ainda maior de gases sob elevada pressão e temperatura, os quais se expandem e empurram o cilindro, gerando energia mecânica.⁵⁵ Para um adequado funcionamento deste tipo de motor, são duas as características essenciais requeridas do combustível, conforme detalhado nas Subseções 5.1.1 e 5.1.2.

5.1.1. Volatilidade

Para um eficiente funcionamento de um motor do ciclo Otto, o combustível deve vaporizar-se adequadamente para admissão no cilindro. No caso de um combustível com

volatilidade baixa, a vaporização incompleta pode ocasionar a admissão de gotículas, o que acaba resultando em uma combustão incompleta. Além disso, estas gotículas podem depositar-se sobre as superfícies frias do motor, diluir o óleo lubrificante do cárter e, assim, diminuir sua eficiência, aumentando o desgaste do motor. Por outro lado, uma volatilidade muito elevada resulta em um gás com baixa densidade energética, o que pode provocar perda de potência do motor. Além disso, uma volatilidade excessiva aumenta os riscos de explosão durante o transporte e armazenamento do combustível, além de aumentar a propensão à ocorrência de tamponamento por bolhas de vapor, o que prejudica o fluxo do combustível.⁵⁶⁻⁶⁰

O devido balanceamento entre componentes leves, intermediários e mais pesados da gasolina é controlado, principalmente, por meio de sua curva de destilação e da Pressão de Vapor Reid (PVR). No Brasil, a ANP (Agência Brasileira do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) especifica valores máximos para as temperaturas correspondentes a 10% ($T_{10\%}$), 50% ($T_{50\%}$) e 90% ($T_{90\%}$) de destilação, além do ponto final de ebulição (PFE), parâmetros estes que limitam a presença de compostos pesados. A presença excessiva de compostos de elevada volatilidade, por sua vez, é controlada por meio da PVR, que representa a pressão de vapor do combustível a 37,8 °C.⁶¹

5.1.2. Octanagem

Nos motores do ciclo Otto, é necessário que a mistura combustível/ar não entre em ignição antes da inserção da centelha, ou seja, antes que a pressão ideal seja atingida. Caso contrário, tem-se uma redução do desempenho do motor, o qual pode sofrer danos (fenômeno conhecido como “batida de pino”). A resistência de um combustível à autoignição é medida em termos da octanagem: quanto maior a octanagem, maior a resistência.^{56,57} Existem dois ensaios empregados para a determinação do número de octano: o MON (*motor octane number*) e o RON (*research octane number*). Ambos são realizados segundo normas internacionais em um mesmo motor padrão, mas sob diferentes condições de operação.⁵⁶ Os valores do índice são medidos relativamente ao n-heptano e ao isooctano (2,2,4-trimetilpentano), aos quais foram atribuídos os valores 0 e 100, respectivamente. No Brasil, a ANP estabelece o valor mínimo de 82,0 para o MON da gasolina comum comercializada.⁶¹

A Figura 8 mostra que, quanto maior o número de átomos de carbono de um composto parafínico, menor sua octanagem.⁶² Para um mesmo número de átomos de carbono, um maior grau de ramificação aumenta a octanagem. Uma discussão mais detalhada acerca da influência da estrutura da cadeia sobre o número de octano é apresentada por Perdih e Perdih.⁶³

A partir de 1922, com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina, passaram a ser misturados ao produto os aditivos chumbo tetraetila ou tetrametila. Nestes, o agente ativo não é o chumbo, mas os grupos alquila, que

são liberados quando o combustível é aquecido e promovem uma queima suave. Entretanto, o emprego destes aditivos foi fortemente combatido a partir da década de 70 devido a questões ambientais. Em primeiro lugar, o chumbo apresenta elevado poder contaminante; em segundo, pressões para redução das emissões de poluentes tais como CO, NO_x e hidrocarbonetos não queimados motivaram o emprego de conversores catalíticos no escapamento de gases dos automóveis, sendo que o chumbo causa o envenenamento destes conversores.⁶⁴

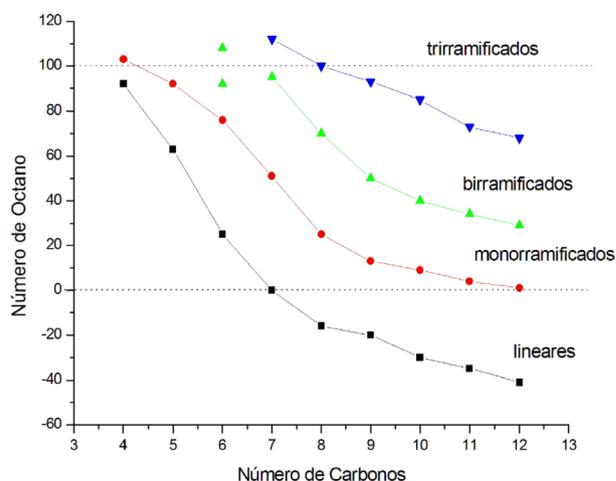


Figura 8. Número de octano (RON) para diferentes parafinas lineares e ramificadas (Dados obtidos a partir da ref. 62).

Tabela 1. Números de octano (RON) e de cetano de algumas classes de hidrocarbonetos. (Dados obtidos a partir das referências 62 e 65, respectivamente)

| Número de carbonos | Composto | Número de octano | Número de cetano |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|
| 6 | n-hexano | 25 | 42 |
| | ciclohexano | 83 | 13 |
| | n-hexenos | 90 ^a | 27 ^b |
| | Benzeno | 103 | -10 |
| 7 | n-heptano | 0 | 53 |
| | metilciclohexano | 82 | 20 |
| | n-heptenos | 90 ^a | 22 ^b |
| | tolueno | 118 | -5 |

^aOs valores representam uma média para os possíveis isômeros. ^bValores para as olefinas terminais.

Neste contexto, os aditivos de chumbo deram lugar a outros, como o álcool *terc*-butílico e os éteres metil*terc*-butílico e etil*terc*-butílico. Além disto, passaram a ser empregadas na formulação da gasolina maiores proporções de compostos olefínicos, naftênicos e aromáticos, que apresentam octanagens mais elevadas do que compostos parafínicos com massas molares similares (veja, como exemplo, as comparações na Tabela 1).

O Brasil foi um dos primeiros países a banir o emprego dos aditivos de chumbo na gasolina automotiva, o que

foi possível devido ao fato de que o etanol, que apresenta índice de octano igual a 108, passou a ser adicionado ao combustível. Neste ponto, é válido destacar que o emprego do bioetanol (etanol produzido a partir de biomassa) é também de grande interesse ambiental por se tratar de um combustível menos poluente e de caráter renovável. A porcentagem de etanol adicionado à gasolina é definida pela ANP, sendo, em 2021, 27% para a gasolina comum.

Tabela 2. Exemplos de composição (em % m/m) para diferentes combustíveis.

| Classe de compostos | Combustível | | |
|---------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | QAV ⁶⁶ | Gasolina automotiva ⁶⁷ | Óleo diesel ⁶⁸ |
| Parafínicos | 43,6 | 55,2 | 46,2 |
| Olefínicos | - | 10,7 | - |
| Naftênicos | 37,4 ^a | 14,6 | 3,4 ^a |
| Aromáticos | 21,9 ^a | 17,5 | 43,1 ^a |

^aContabilizou-se a contribuição de naftênicos-aromáticos (3% para a gasolina e 1,2% para o óleo diesel) em ambas as classes.

5.1.3. Considerações finais acerca da gasolina automotiva

Resulta de tudo que foi discutido acima, que a gasolina automotiva é preparada a partir da mistura de diversas correntes oriundas do processamento do petróleo, em proporções que confirmam à mistura final as características requeridas. Entre estas correntes, pode-se destacar as naftas direta, craqueada, reformada e alquilada. Ao final, tem-se uma mistura constituída majoritariamente por hidrocarbonetos entre 5 a 12 átomos de carbono, com ponto de ebulição usualmente entre 30 e 220 °C. Uma composição típica para a gasolina automotiva é apresentada na Tabela 2.

5.2. Gasolina para aviação

Embora a gasolina de aviação (AVGAS) também seja usada em motores do ciclo Otto, peculiaridades do setor aéreo demandam algumas características especiais deste combustível. Em relação à gasolina automotiva, é requerida, uma octanagem mais elevada, de forma que maiores taxas de compressão possam ser empregadas para atender os motores mais potentes dos aviões. Isto é conseguido, em parte, empregando-se maiores frações de isoparafinas obtidas a partir das unidades de alquilação e/ou isomerização (Subseção 4.2.5), em parte com o emprego de aditivos à base de chumbo (por este motivo, é proibido, na maior parte dos países, o uso automotivo da AVGAS).⁶⁹⁻⁷¹ Além disso, fazem-se necessários uma maior estabilidade química, para minimizar os riscos relacionados à formação de goma (ver discussão pertinente na Seção 3), e um menor teor de voláteis, para evitar a formação de bolhas e consequente tamponamento das tubulações (a propensão à formação de bolhas é maior devido às baixas pressões verificadas em altitudes elevadas). Uma maior estabilidade é obtida limitando-se a presença de olefinas e empregando-se aditivos antioxidantes.^{70,71}

5.3. O óleo diesel

Os motores de combustão interna do ciclo Diesel apresentam diferenças importantes em relação aos motores do ciclo Otto. Em primeiro lugar, durante a fase de admissão, apenas ar é admitido no cilindro. Esse ar é comprimido e aquecido pelo pistão, atingindo temperaturas na faixa de 500 a 800 °C. Só então é realizada a injeção do combustível nebulizado para o interior da câmara de combustão. Em contato com o ar aquecido, o combustível é vaporizado e entra em combustão sem o emprego de centelha.⁵⁵ Assim, enquanto nos motores do ciclo Otto é requerida, do combustível, uma elevada resistência à combustão espontânea, nos do ciclo Diesel ocorre o contrário: o combustível deve ter adequada propensão à ignição espontânea.^{65,73,74}

5.3.1. O número de cetano

O parâmetro empregado para exprimir a facilidade de ignição de um combustível é o número de cetano (NC): quanto maior o NC, maior a aptidão para ignição espontânea. O NC é determinado em testes realizados de acordo com a norma ASTM D-613, por comparação com padrões: um NC igual a 100 é atribuído ao n-hexadecano, enquanto o valor zero é atribuído ao alfa-metilnaftaleno. Atualmente, por se tratar de um produto menos agressivo ao meio ambiente, o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, que tem NC igual a 15, tem sido usado em substituição ao alfa-metilnaftaleno (Figura 9).⁶⁵

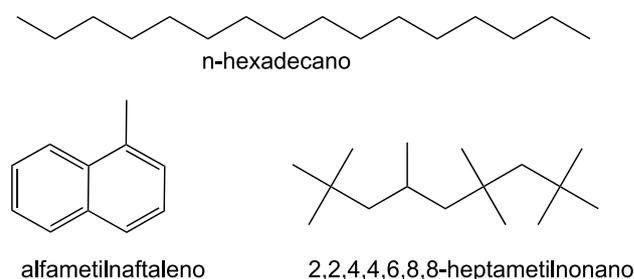


Figura 9. Estruturas do n-hexadecano, do alfa-metilnaftaleno e do 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.

A Figura 10 ilustra a relação entre o número de cetano e a estrutura das cadeias parafínicas.⁷⁴ O comportamento para o NC é contrário àquele verificado para o índice de octano: para parafinas lineares, quanto maior o número de carbonos, maior o NC e, quanto maior o grau de ramificação, menor o NC.⁷² Além disso, a Tabela 1 mostra que, em relação aos compostos parafínicos, os aromáticos e naftênicos apresentam NC bastante inferiores.

5.3.2. NC versus propriedades a frio

Se, por um lado, cadeias longas e não ramificadas são desejáveis para que determinado combustível apresente ignição adequada, por outro estas mesmas características comprometem as propriedades a frio, o que dificulta

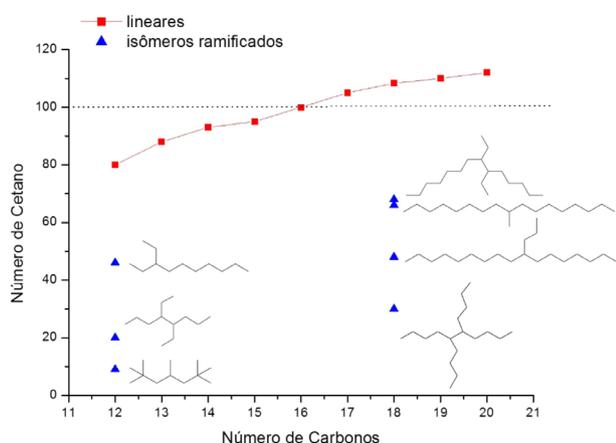


Figura 10. Número de cetano de parafinas (■) lineares com diferentes números de átomos de carbono e de (▲) alguns isômeros ramificados (Dados obtidos a partir das referências 59 e 74).

o emprego do combustível em clima frio (conforme já discutido ao final da Subseção 4.2.1.1, quanto maior e menos ramificada a cadeia, mais intensas as interações intermoleculares que ela estabelece). Além disso, a ausência de ramificações facilita o empacotamento das moléculas, o que que aumenta ainda mais a temperatura de congelamento.

5.3.3. Composição do óleo diesel

Visto que, nos motores do ciclo Diesel, a vaporização ocorre apenas após a injeção do combustível e já no interior da câmara de combustão, em temperatura elevada, os requisitos de volatilidade são bem menos rígidos do que no caso da gasolina. Este é um aspecto importante pois, ao permitir o emprego de frações mais pesadas: (a) tem-se um combustível com NC suficientemente elevado; (b) o combustível pode ser transportado e armazenado com maior segurança, pois apresenta maior ponto de fulgor; (c) faz-se possível um aproveitamento mais integral do petróleo.

Entretanto, é preciso estar atento à questão das propriedades a frio do combustível, conforme discutido na Subseção anterior. Nesse sentido, em regiões de clima frio, pode-se fazer necessário o uso de aditivos anticongelantes.

Pesados todos os fatores, o óleo diesel é obtido por meio da mistura de diferentes frações como, por exemplo, gasóleos, querosene e nafta pesada. Essas frações devem ser balanceadas de modo a permitir que o produto final se enquadre nas especificações estabelecidas para comercialização. De maneira geral, o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos com 12 a 25 átomos de carbonos, com ebulição na faixa de 150-400 °C. A maior parte corresponde a compostos parafínicos, com proporções menores de aromáticos, olefínicos e naftênicos (Tabela 2).^{6,68}

No Brasil, por força de lei federal, todo óleo diesel comercializado recebe a adição de biodiesel em percentual estipulado por lei. De maneira geral, este percentual tem sido aumentando gradualmente ao longo dos anos. Entretanto, em meados de 2021, ele foi reduzido de 13 para 10% devido ao elevado aumento verificado no custo do óleo de soja, principal insumo utilizado para a produção de biodiesel no

país.⁷⁵ Além das vantagens decorrentes do emprego de um combustível renovável e que proporciona menor emissão de poluentes, o uso do biodiesel no país é importante para diminuir a dependência da importação de óleo diesel.

Em relação à composição, se por um lado a presença de oxigênio devido ao grupo éster proporciona uma maior lubrificidade ao combustível⁷⁶ (ver discussão pertinente na Subseção 4.2.2.4), por outro lado ela ocasiona efeitos indesejáveis, como a diminuição do poder calorífico⁷⁷ e aumentos do ponto de congelamento⁷⁸ e da susceptibilidade à contaminação microbiana (compostos oxigenados aumentam a higroscopicidade do combustível e, conseqüentemente, a propensão ao desenvolvimento de microorganismos).⁷⁹

5.3.4. Outras considerações acerca do emprego do óleo diesel

Uma consequência importante do fato de que, nos motores do ciclo Diesel, a compressão é realizada antes da injeção do combustível, enquanto ainda há somente ar na câmara, é que, em relação aos motores do ciclo Otto, maiores taxas de compressão podem ser empregadas (cerca de 2 a 3 vezes superiores), o que resulta em uma maior eficiência energética.

Se, por um lado, a eficiência energética nos motores do ciclo Diesel é maior, por outro, a queima do combustível é mais lenta, de forma que a potência específica (potência por unidade de volume de gás admitido no cilindro) é menor. Por isso, os motores diesel fornecem maiores torques em rotações mais baixas, sendo especialmente adequados para utilização em meios de transporte com grandes cargas, como ônibus, caminhões e trens.⁸⁰

Uma grande vantagem do emprego do óleo diesel diz respeito à questão econômica: além do maior rendimento energético, ele é mais barato do que a gasolina, porque demanda um processo de refino mais simples.

Em relação às questões ambientais, embora os motores a diesel resultem em uma menor emissão de CO₂ por quilômetro rodado, devido à sua maior eficiência, ainda assim eles são potencialmente mais poluentes do que os motores do ciclo Otto. Isso ocorre porque, como nos motores do ciclo Diesel o combustível é injetado diretamente no ar comprimido aquecido e a combustão se inicia em um espaço de tempo muito curto, a mistura acaba sendo menos homogênea, o que pode provocar combustão incompleta, com emissão de fuligem, CO e hidrocarbonetos. Em segundo lugar, conforme discutido no caput da Seção 3, frações mais pesadas do petróleo apresentam maiores proporções de heteroátomos, com destaque para o enxofre. Por fim, as maiores taxas de compressão empregadas nos motores do ciclo Diesel geram temperaturas suficientemente elevadas para que compostos nitrogenados reajam com o oxigênio do ar para formar os respectivos óxidos ácidos.^{81,82}

Não obstante, é oportuno mencionar que medidas têm sido adotadas para tornar o emprego do diesel menos poluente. Um conjunto delas diz respeito ao desenvolvimento

de catalisadores e filtros capazes de controlar as emissões de poluentes: catalisadores para redução dos óxidos de nitrogênio; catalisadores para oxidação de hidrocarbonetos e CO; filtros de material particulado.^{81,82} Paralelamente, programas têm sido estabelecidos visando a uma melhora gradual da qualidade do óleo diesel comercializado, com destaque para a redução do teor de heteroátomos, o que tem sido possível devido ao desenvolvimento das unidades de hidrorrefino (HCC e HDT – ver Subseções 4.2.2.4 e 4.2.3, respectivamente).

Diante das medidas elencadas, tem havido uma maior disseminação do emprego do óleo diesel. Na Europa, por exemplo, atualmente mais de metade dos automóveis de passeio são movidos a diesel. Já no Brasil, o emprego do diesel em automóveis leves é proibido por lei. Esta proibição passou a vigorar em 1976, diante da crise do petróleo e o surgimento do programa do governo chamado proálcool. Embora tenha gerado intensas discussões ao longo do tempo, o fato é que a proibição continua vigente até hoje, o que se explica, pelo menos em parte, pelo fato de o país não ser autossuficiente na produção de diesel.

5.3.5. Óleo diesel marítimo

Uma categoria especial de óleo diesel é produzida para o setor marítimo. Em relação ao diesel automotivo, o diesel marítimo apresenta três diferenças principais: (i) maior teor de enxofre é permitido, pelo fato de a queima não ocorrer em regiões metropolitanas; (ii) por serem empregados em motores mais lentos (de menor rotação), as exigências quanto ao número de cetano são menores; (iii) por ser armazenado em ambiente mais confinado, como em navios, deve apresentar maior segurança de armazenamento, ou seja, ponto de fulgor mais elevado. O emprego do diesel marítimo é limitado aos motores de embarcações de médio e pequeno porte ou, então, a sistemas auxiliares de embarcações de grande porte.⁶

5.4. Óleos combustíveis

Óleo combustível é o termo empregado para combustíveis obtidos principalmente a partir do resíduo de vácuo, ao qual são adicionadas frações mais leves (gasóleos, por exemplo) para o ajuste de viscosidade (este ajuste é importante para os processos de escoamento e nebulização do líquido). Existem basicamente dois tipos de óleos combustíveis: os industriais, empregados para geração de energia térmica em caldeiras e fornos industriais, e os marítimos (também denominados óleos *bunker*), empregados em motores de navios de grande porte. Em comparação ao óleo diesel marítimo, uma vantagem do óleo combustível marítimo é sua maior segurança de armazenamento devido ao ponto de fulgor mais elevado, o que os torna mais adequados para o emprego por grandes embarcações em alto-mar.⁶

Conforme já discutido na Subseção 5.3.4, frações mais pesadas do petróleo apresentam maior concentração de heteroátomos. Por esse motivo, a queima de óleos

combustíveis ocasiona elevada emissão de gases tóxicos tais como SO₂ e NO_x. Além disso, ela causa pronunciada emissão de material particulado. Nesse sentido, existe uma grande pressão ambientalista pela substituição destes combustíveis.⁸³ As possíveis destinações para estas frações mais pesadas do petróleo são o HCC (ver Subseção 4.2.2.4), ou transformá-las em gás de síntese (CO e H₂) por gaseificação. Após purificação, o gás de síntese pode ser empregado diretamente como fonte de energia ou submetido à síntese Fischer-Tropsch (FT) para obtenção de combustíveis tais como gasolina e querosene.⁸⁴

5.5. Querosene para aviação (QAV)

O QAV é o combustível empregado para alimentar os motores de propulsão a jato (também chamados motores a turbina ou motores a reação). Existem dois tipos de motores a jato: os turbo-hélice e os turbojato. Neles, de maneira geral, o ar é sugado por um compressor rotativo e, após comprimido, é conduzido à câmara de combustão. Nesta, o combustível é misturado ao ar comprimido e queimado com o auxílio de ignitores. Os processos de compressão e combustão resultam em uma grande quantidade de gases sob elevadas pressão e temperatura, os quais se expandem através da turbina. Esta consiste em um mecanismo rotativo que extrai parte da energia cinética dos gases e a transforma em energia mecânica usada, por exemplo, para movimentar o compressor e, no caso dos modelos turbo-hélice, a hélice, responsável por impulsionar o avião. No caso dos modelos turbojato, o gás que deixa a turbina na forma de um jato de elevada velocidade provoca uma força que, de acordo com a 3ª Lei de Newton, da ação e reação, impulsiona o avião para a frente.⁸⁵

Diferentemente dos motores de ciclo Otto ou Diesel, os motores a jato trabalham de maneira contínua, de forma que não há de se falar em número de octano ou de cetano do combustível. Assim, em princípio, frações de qualquer faixa de destilação do petróleo poderiam ser usadas. Entretanto, o querosene foi o que melhor se adaptou a este tipo de motor por diversos motivos: por ser menos volátil que a gasolina, o querosene apresenta menor propensão à formação de bolhas (ver discussão pertinente na Subseção 5.2) e maior segurança no manuseio; sendo constituído, na média, por moléculas de menor massa molar do que o diesel, o querosene é mais facilmente adaptado às baixas temperaturas verificadas em elevadas altitudes; por fim, criou-se um largo campo de aplicação direta para esta fração do petróleo.

De maneira geral, o QAV é constituído principalmente por compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos (Tabela 2), com tamanho de cadeia entre 9 a 15 átomos de carbono e faixa de destilação entre 150 a 300°C.^{66,86}

Devido aos riscos inerentes do setor de aviação, cuidados especiais são tomados na formulação do QAV. Por exemplo, o hidrorrefino (HCC ou HDT; Subseções 4.2.2.4 e 4.2.3, respectivamente) permite obter combustíveis mais puros

e com menor tendência à corrosão e à oxidação. Para melhorar as propriedades a frio, são adicionadas frações compostas por moléculas com elevado teor de ramificação, oriundas das unidades de alquilação e/ou isomerização catalítica (Subseção 4.2.5). Além disso, é realizada a remoção de n-parafinas por adsorção (Subseção 4.2.7). Entretanto, mesmo com estes procedimentos, ainda assim é usual o emprego, no QAV, de aditivos anticongelantes e anticorrosivos.

5.6. Combustíveis gasosos

As frações gasosas do petróleo são comercializadas principalmente nas formas de gás natural e gás liquefeito de petróleo (GLP). Elas são obtidas de quatro formas diferentes. (i) Em primeiro lugar, tem-se a fração que, no reservatório geológico, já se encontra no estado gasoso. (ii) Em segundo lugar, tem-se o gás que, no reservatório, se encontra dissolvido no petróleo, mas que se separa durante a extração do óleo devido à redução de pressão (Subseção 4.1). (iii) Em terceiro lugar, tem-se a fração gasosa que permanece dissolvida no óleo após a extração, mas é separada durante a destilação. Por fim, (iv) quantidades apreciáveis de gases são formadas, durante o refino do óleo, a partir de moléculas de maior massa molar (principalmente nas unidades de craqueamento).

Nos dois primeiros casos, tem-se o denominado gás natural bruto (não associado no primeiro caso; associado no segundo caso). Este gás é constituído majoritariamente por metano, mas contém também menores proporções de alcanos de maior massa molar (principalmente C2, C3 e C4, sendo menor a proporção quanto maior a massa molar do composto). No terceiro caso, tem-se uma fração menos volátil que consiste principalmente de propano e butanos, a qual é empregada como corrente principal para a formulação do GLP. No quarto caso, o gás, que pode ter composição variável a depender do processo em que é gerado, é mais usualmente empregado como gás combustível na própria unidade de refino.

O gás natural e o GLP são empregados principalmente em motores do ciclo Otto. Conforme discutido na Subseção 5.1.2, quanto menor o tamanho da cadeia carbônica, maior o poder antidetonante de um hidrocarboneto; assim, o emprego desses combustíveis gasosos em motores do ciclo Otto permite operar com taxas de compressão mais elevadas do que no caso da gasolina, resultando em maior eficiência energética.⁸⁷ Nos motores do ciclo Diesel, nos quais a combustão se dá por compressão, o elevado poder antidetonante dos combustíveis gasosos torna necessária a coalimentação de óleo diesel, o qual é então responsável por inflamar a mistura ar/gás.⁸⁸

O emprego do gás natural e do GLP é de grande interesse ambiental porque, em comparação com os combustíveis líquidos, eles emitem menos poluentes tais como benzeno, SO₂, CO, NO e material particulado. Além disso, apresentam razão H/C mais elevada, principalmente no caso do gás

natural, o que resulta em menor emissão de CO₂ por unidade de energia gerada.^{87,89} Outras vantagens dos derivados gasosos do petróleo são: o menor custo, se comparado com o da gasolina e do óleo diesel; o fato de que eles facilitam a partida a frio do motor, já que não se faz necessária a etapa de evaporação do combustível.

Por outro lado, a uma dada pressão e temperatura, o vapor formado por hidrocarbonetos possui menor densidade energética quanto menor a massa molar média das moléculas porque, de acordo com a lei dos gases ideais, o volume molar de um gás independe de sua composição. Assim, o GN e o GLP resultam em menores potências do que os combustíveis líquidos, que apresentam maior massa molar média.⁸⁹

5.6.1. Gás natural

Conforme descrito na Subseção 4.1, o gás natural bruto passa, ainda no campo de produção, por um processamento primário, para remoção de contaminantes inorgânicos e umidade. Após a purificação, o gás é denominado “gás natural úmido”, porque contém considerável presença de propano e butano (o termo úmido refere-se ao fato de que estes compostos podem ser liquefeitos, à temperatura ambiente, por pressurização). Este gás é então enviado para uma UPGN, que tem como objetivo principal a separação, por liquefação, da maior parte dos hidrocarbonetos mais pesados (C2, C3, C4...), os quais apresentam maior interesse em outras aplicações (como GLP, gasolina natural, produção de eteno, etc).



Figura 11. Esquema básico de uma UPGN (baseado na ref. 25).

A Figura 11 apresenta um exemplo de saídas típicas de uma UPGN. Após o tratamento, o gás (então denominado “gás natural seco”) é constituído basicamente por metano, contendo apenas pequenas quantidades de hidrocarbonetos de maior massa molar, quantidades estas suficientes para conferir ao combustível a densidade energética especificada. O gás natural é usado principalmente como combustível industrial, doméstico e automotivo.²⁵

O principal desafio para uma maior disseminação do emprego do gás natural diz respeito às dificuldades em se armazenar quantidades relativamente grandes do gás à temperatura ambiente e pressão reduzida. Por exemplo, a 25 °C, para atingir uma densidade energética correspondente a 25% do valor da gasolina, o metano deve ser comprimido a cerca de 200 atm. Embora o gás natural comprimido (GNC) seja bastante utilizado, a necessidade de emprego de pressões elevadas implica em diversas limitações, principalmente no que diz respeito à aplicação veicular: por questão de segurança, faz-se necessário o uso de pesados tanques de aço inox; esses tanques não devem apresentar

“costura”, o que restringe sua geometria (são geralmente cilíndricos, limitando o uso do espaço disponível); para abastecimento, deve ser empregado um dispendioso processo de compressão em múltiplas etapas.

As limitações verificadas para o GNC podem ser evitadas com o emprego do gás gás natural liquefeito (GNL). Entretanto, a temperatura crítica do metano é de $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que torna necessário o emprego de temperaturas demasiadamente baixas para liquefazer o gás. Assim, o emprego do GNL só é viável economicamente em sistemas de grande escala, como, por exemplo, no transporte do combustível em navios.

Uma alternativa mais recente diz respeito ao emprego do gás natural adsorvido (GNA) em nanocavidades de sólidos porosos.⁹⁰⁻⁹² Esta tecnologia, que já se encontra em uso em alguns países, principalmente nos Estados Unidos, tem permitido armazenar, a 30 atm, quantidade de gás similar àquela armazenada na forma comprimida a 200 atm. Assim, tanques leves e de formatos variados, que podem ser moldados ao espaço disponível no automóvel, podem ser empregados. Além disso, não é necessário o processo de abastecimento em múltiplas etapas. Alternativamente, a adsorção a 200 atm tem permitido armazenar 50% mais combustível do que o gás comprimido a esta mesma pressão.⁹²

5.6.2. Gás liquefeito de petróleo

O GLP consiste, principalmente, em misturas de parafinas e olefinas com 3 e 4 átomos de carbono. Ele é gerado principalmente a partir: (i) da destilação atmosférica do petróleo (Subseção 4.2.1); (ii) de unidades de craqueamento (Subseção 4.2.2); (iii) de UPGN (Subseção 5.6.1). As olefinas se originam principalmente das reações que ocorrem nas unidades de craqueamento (ver Subseção 4.2.2).

Ao contrário do que ocorre com o gás natural, os componentes principais do GLP apresentam temperatura crítica superior à temperatura ambiente e, portanto, podem ser liquefeitos por pressurização. Assim, o GLP é comercializado na forma liquefeita, em botijões, sob pressões de 400 a 700 kPa.

O GLP responde por cerca de 2% do consumo mundial de energia, sendo usado principalmente como combustível industrial e para cocção de alimentos (por isso é conhecido também como gás de cozinha).⁹³ O GLP também é bastante empregado como combustível automotivo, sendo o terceiro combustível mais empregado no mundo para esta finalidade.⁹⁴ Quando aplicado desta forma, o GLP é mais conhecido como “autogas”. No Brasil, entretanto, o uso do GLP em automóveis é proibido por lei, sendo considerado crime contra a ordem econômica. O objetivo principal é não elevar ainda mais o preço do gás de cozinha necessário ao consumo familiar.

Ao contrário do gás natural, o GLP é mais denso do que o ar atmosférico e, assim, em caso de vazamento, tende a se acumular junto ao solo, causando grande risco de explosão.

Por esse motivo, em muitas regiões, veículos que utilizam GLP são proibidos de estacionar em locais fechados.

6. Conclusões

Foi apresentada, no texto, uma revisão geral sobre a obtenção, propriedades e usos dos combustíveis derivados do petróleo. Foram detalhadas as correlações entre o processo de refino empregado, a composição e as propriedades dos combustíveis gerados e os usos a que cada combustível se destina. Ênfase especial foi dada aos aspectos químicos envolvidos. Com isso, os autores esperam ter despertado no leitor, especialmente nos estudantes de graduação, interesse pelo assunto. Espera-se, também, ter propiciado uma percepção acerca da importância da Química para o setor, seja para o aprimoramento dos processos e da qualidade dos produtos, seja para amenizar os impactos ambientais causados pela queima dos derivados do petróleo. Os autores consideram que isto seja de grande relevância porque, embora esforços devam ser direcionados para o desenvolvimento de fontes de energia alternativas mais limpas e renováveis, o petróleo continuará sendo, ao menos a curto e médio prazos, a principal fonte de energia a mover o mundo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro (Código de Financiamento 001). Agradecem também aos revisores e editores da Revista Virtual de Química (RVQq) pela assistência durante todo o processo de publicação e pelas críticas e sugestões que ajudaram a melhorar a qualidade deste artigo.”

Referências Bibliográficas

1. Höök, M.; Bardi, U.; Feng, L.; Pang, X.; Development of oil formation theories and their importance for peak oil. *Marine and Petroleum Geology* **2010**, *27*, 1995. [[Crossref](#)]
2. Kpokpwei, B.; *A critical analysis of the origin of petroleum. The abiogenic and biogenic theory*, Grin Verlag: Munich, 2020.
3. Mawad, M. M.; Origin of Petroleum: A New Theory of Its Formation. *Journal of Power and Energy Engineering* **2020**, *8*, 63. [[Crossref](#)]
4. Speight, J. G.; Feedstock Composition. Em: *Handbook of Petroleum Refining*; CRC Press: London, 2016, cap. 3. [[Link](#)]
5. Gómez-Siurana, A.; Font-Escamilla, A.; García-Soler, C.; Learning about distillation curves as a way to define a process stream from crude petroleum. *Education for Chemical Engineers* **2019**, *26*, 35. [[Crossref](#)]
6. Farah, M. A.; *Petróleo e seus derivados*, 1a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.

7. Law, J. C.; Headen, T. F.; Jiménez-Serratos, G.; Boek, E. S.; Murgich, J.; Müller, E. A.; Catalogue of Plausible Molecular Models for the Molecular Dynamics of Asphaltenes and Resins Obtained from Quantitative Molecular Representation. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 9779. [Crossref]
8. Significado de petróleo. Disponível em: <<https://www.dicionarioinformal.com.br/significado/petr%C3%B3leo/2980/>>. Acesso em: 14 novembro 2021.
9. Ekejiuba, A. I. B.; Natural Petroleum: Chemistry and Valuable Products Fractions. *Inter-World Journal of Science and Technology* **2021**, *4*, 300. [Link]
10. Ramirez-Corredores, M. M. Em *The science and technology of unconventional oils*; Ramirez-Corredores, M. M., eds.; Academic Press: Amsterdam, 2017, cap. 3.
11. Heneghan, S. P.; Zabarnick, S.; Oxidation of jet fuels and the formation of deposit. *Fuel* **1994**, *73*, 35. [Crossref]
12. Kondyli, A.; Schrader, W.; Study of Crude Oil Fouling from Sulfur-Containing Compounds Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 13022. [Crossref]
13. Prado, G. H. C.; Rao, Y.; Klerk, A.; Nitrogen Removal from Oil: A Review. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 14. [Crossref]
14. Mohajan, H. K.; Acid Rain is a Local Environment Pollution but Global Concern. *Open Science Journal of Analytical Chemistry* **2018**, *3*, 47. [Link]
15. Goes, J. E. A.; Kristofferson, A.; Olsson, L.; Sulfur Poisoning Effects on Modern Lean NO_x Trap Catalysts Components. *Catalysts* **2019**, *9*, 492. [Crossref]
16. Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H.; Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5*, 145. [Crossref]
17. Ziłkowska, M.; Wardzińska, D.; Corrosiveness of Fuels During Storage Processes. Em *Storage Stability of Fuels*; Biernat, K.; eds.; Intech-Open: London, 2015, cap. 5. [Crossref]
18. Teixeira, L. S. G.; Souza, J. C.; Santos, H. C.; Pontes, L. A. M.; Guimarães, P. R. B.; Sobrinho, E. V.; Vianna, R. F.; The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 73. [Crossref]
19. Kohli, K.; Prajapati, R.; Maity, S. K.; Sau, M.; Garg, M. O.; Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues. *Fuel* **2016**, *175*, 264. [Crossref]
20. Vorobev, A.; Shchesnyak, E.; (2019) Associated Petroleum Gas Flaring: The Problem and Possible Solution. Em: *14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019)*; Glagolev S., eds.; Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences: Belgorod, 2019. [Crossref]
21. Atkins, P. W.; *Físico-Química*, 8a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
22. Sítio da Chemistry LibreTexts. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Equilibria/Physical_Equilibria/Fractional_Distillation_of_Ideal_Mixtures](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Equilibria/Physical_Equilibria/Fractional_Distillation_of_Ideal_Mixtures)>. Acesso em: 20 novembro 2021.
23. Kinsara, R. A.; Demirbas, A.; Upgrading of crude oil via distillation processes. *Petroleum Science and Technology* **2016**, *34*, 1300. [Crossref]
24. Hsu, C. S.; Robinson, P. R.; *Petroleum Science and Technology*, Springer: Switzerland, 2019. [Crossref]
25. Brasil, N. I.; Araújo, M. A. S.; Sousa, E. C. M.; Processamento de Petróleo e Gás, 2a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.
26. Ahmed, H. S.; Shaban, S. A.; Menoufy, M. F.; El Kady, F. Y.; Effect of catalyst deactivation on vacuum residue hydrocracking. *Egyptian Journal of Petroleum* **2013**, *22*, 367. [Crossref]
27. He, L.; Lin, F.; Li, X.; Sui, H.; Xu, Z.; Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 5446. [Crossref]
28. Freitas Júnior, A. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, 2015. [Link]
29. Sadrameli, S. M.; Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel* **2015**, *140*, 102. [Crossref]
30. Weitkamp, J. Catalytic hydrocracking-mechanisms and versatility of the process. *ChemCatChem – The European Society Journal for Catalysis* **2012**, *4*, 292. [Crossref]
31. Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H.; Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1988**, *65*, 1781. [Crossref]
32. Chaouati, N.; Soualah, A.; Chater, M.; Tarighi, M.; Pinard, L.; Mechanisms of coke growth on mordenite zeolite. *Journal of Catalysis* **2016**, *344*, 354. [Crossref]
33. Equipe Petrobras. Processos de refino: Curso de formação de operadores de refinaria. (Adaptado do material original de Elie Abadie. Disponível em: <<http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/ENG%20504%20-%20Processos%20Qu%C3%ADMICOS/literaturas/Apostilas%20Petrobr%C3%AAs/processosderefino.pdf>>. Acesso em: 20 novembro 2021.
34. Sousa-Aguiar. Em: *Zeolites and Zeolite-Like Materials*; Sels, B. F.; Kustov, L. M., eds.; Elsevier: Amesterdã, 2016, cap. 6. [Crossref]
35. Ibarra, A.; Hita, I.; Azkoiti, M. J.; Arandes, J. M.; Bilbao, J.; Catalytic cracking of raw bio-oil under FCC unit conditions over different zeolite-based catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *78*, 372. [Crossref]
36. Hussain, A. I.; Palani, A.; Aitani, A. M.; Čejka, J.; Shamzhy, M.; Kubů, M.; Al-Khattaf, S. S.; Catalytic cracking of vacuum gasoil over -SVR, ITH, and MFI zeolites as FCC catalyst additives. *Fuel Processing Technology* **2017**, *161*, 23. [Crossref]
37. Browning, B.; Alvarez, P.; Jansen, T.; Lacroix, M.; Geantet, C.; Tayakout-Fayolle, M.; A Review of Thermal Cracking, Hydrocracking, and Slurry Phase Hydroconversion Kinetic Parameters in Lumped Models for Upgrading Heavy Oils. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 15360. [Crossref]
38. Ali, M. F.; Abbas, S.; A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Processing Technology* **2006**, *87*, 573. [Crossref]
39. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W.; *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 2a. ed., Wiley: New York, 2003.
40. Wadumesthrige, K.; Ara, M.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S.; Investigation of Lubricity Characteristics of Biodiesel in

- Petroleum and Synthetic Fuel. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2229. [Crossref]
41. Sítio da Confederação Nacional do Transporte. Manual Técnico Diesel S10 - versão 1.3, 2012. Disponível em: <<http://cmsdespoluir.cnt.org.br/Documents/PDFs/manual-tecnico-diesel-s-10.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2021.
 42. Cheruin, N., Especial – O Diesel virou um problema para as usinas? Disponível em: <<https://revistarpanews.com.br/especial-o-diesel-virou-um-problema-para-as-usinas/>>. Acesso em: 17 maio 2021.
 43. Chapman, R. L.; ULSD Corrosion. Finally, an answer?. *Petroleum Equipment Institute Journal* **2011**, *2*, 61. [Link]
 44. Robinson, P. R.; Dolbear, G. E.; Hydrotreating and hydrocracking: Fundamentals. Em: *Practical Advances in Petroleum Processing*; Hsu, C. S., Robinson, P. R.; eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, 2006.
 45. Ancheyta, J.; *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, 1a. ed., Wiley: New York, 2011.
 46. Davi, B. H.; Alkane dehydrocyclization mechanism. *Catalysis Today* **1999**, *53*, 443. [Crossref]
 47. Akpabio, E. J.; Neeka, J. B.; Review of Petroleum Refinery Acid Catalyzed Alkylation Processes: A Message to Nigerian Refineries. *Petroleum Technology Development Journal* **2013**, *3*, 1. [Link]
 48. Xing, G.; Liu, S.; Guan, Q.; Li, W.; Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C15–C18 n-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel. *Catalysis Today* **2019**, *330*, 109. [Crossref]
 49. Parsafard, N.; Asil, A. G.; Mirzaei, S.; Reliable prediction of n-heptane isomerization over Pt(CrO_x/ZrO₂)-HMS via comparative assessment of regularization networks and surface response methodologies. *RSC Advances* **2020**, *10*, 26034. [Crossref]
 50. Ono, Y.; A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catalysis Today* **2003**, *81*, 3. [Crossref]
 51. Brandão, R. D.; de Freitas Júnior, A. M.; Oliveira, S. C.; Suarez, P. A. Z.; Prauchner, M. J.; The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2021**, *11*, 837. [Crossref]
 52. Maghrebi, R.; Buffi, M.; Bondioli, P.; Chiamonti, D.; Isomerization of long-chain fatty acids and long-chain hydrocarbons: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *149*, 111264. [Crossref]
 53. Hengsawad, T.; Srimingwanchai, C.; Butnark, S.; Resasco, D. E.; Jongpatiwut, S.; Effect of Metal–Acid Balance on Hydroprocessed Renewable Jet Fuel Synthesis from Hydrocracking and Hydroisomerization of Biohydrogenated Diesel over Pt-Supported Catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 1429. [Crossref]
 54. Ribeiro, F. R.; Guisnet, M.; *Zéolitos - Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1a. ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
 55. Tillmann, C. A. C.; Motores de Combustão Interna e seus Sistemas. *Rede e-Tec Brasil*. Disponível em: <http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifsul/tecnico_biocombustivel/motores_combustao_interna_e_seus_sistemas.pdf>. Acesso em: 14 novembro 2021.
 56. Totten, G. E.; Westbrook, S. R.; Shah, R. J.; *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance and testing*, ASTM: Pennsylvania, 2003.
 57. Sítio carro antigo.org. Disponível em: <http://carroantigo.org/portugues/conteudo/curio_gasolina.htm> Acesso em: 11 novembro 2021.
 58. Cataluña, R.; Silva, R.; Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas. *Química Nova* **2006**, *29*, 580. [Crossref]
 59. Yanowitz, J.; McCormick, R. L.; Review: Fuel Volatility Standards and Spark-Ignition Vehicle Driveability. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* **2016**, *9*, 408. [Crossref]
 60. Sítio do Michigan Department of Agriculture and Rural Development Laboratory Division/Motor Fuels Quality. Disponível em: <https://www.michigan.gov/documents/mda/Gasoline_Volatility_Information_-_endpoint_195239_7.pdf>. Acesso em: 20 abril 2021.
 61. Sítio da Legisweb. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=261162>>. Acesso em: 18 março 2020.
 62. Ghosh, P.; Hickey, K. J.; Jaffe, S. B. Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 337. [Crossref]
 63. Perdih, A.; Perdih, F.; Chemical Interpretation of Octane Number. *Acta Chimica Slovenica*. **2006**, *53*, 306. [Link]
 64. Rangel, M. C.; Carvalho, M. F. A.; Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova* **2003**, *26*, 265. [Crossref]
 65. Yanowitz, J.; Murphy, M. J.; Taylor, J. D.; McCormick, R. L.; Ratcliff, M. A.; Compendium of experimental cetane numbers. *National Renewable Energy Laboratory* **2017**. [Link]
 66. Bauldreay, J. M.; Nair, V.; Roes, A. W. M.; Talbert, J. T.; EUA, **2009**. (WO 2009117426 A1)
 67. Cancino, L. R.; Cinética química detalhada de substitutos de gasolina e querosene de aviação. Disponível em: <<http://leonelcancino.paginas.ufsc.br/formulacao-comb/gasoline-jet-a/>>. Acesso em: 18 março 2020.
 68. Thomas, S. G.; Kleiman, J. P.; Brandt, V. O.; Analysis of commercial Diesel fuels by preparative high performance liquid chromatography and gas chromatography - mass spectrometry. *ACS Fuels Volumes FALL (Chicago)* **1985**, *30*, 76.
 69. Kumar, T.; Mohsin, R.; Ghafir, M. F. A.; Kumar, I.; Wash, A. M.; Concerns over Use of Leaded Aviation Gasoline (AVGAS) Fuel. *Chemical Engineering Transactions* **2018**, *63*, 181. [Crossref]
 70. dos Reis, V., Combustíveis e sistemas de combustível. Aero Escola de Aviação Civil. Disponível em: <<https://aerotd.com.br/decoleseufuturo/wp-content/uploads/2015/05/COMBUST%C3%8DVELS-E-SISTEMAS-DE-COMBUST%C3%8DVEL.pdf>>. Acesso em: 18 novembro 2021.
 71. Sítio da Cultura Aeronáutica. Disponível em: <<http://culturaaeronautica.blogspot.com/2010/02/cara-e-perigosa-gasolina-de-aviacao.html>>. Acesso em 15 novembro 2021.
 72. Heck, S. M.; Pritchard, H. O.; Griffiths, J. F.; Cetane number vs. structure in paraffin hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, *94*, 1725. [Crossref]

73. El-Hagar, M. M. G.; Effect of Fuel Cetane Numbers on Reducing the Ignition Delay Period and Exhaust Emissions from DI Diesel Engine. *WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer* **2020**, *15*, 99. [Crossref]
74. Smolenskii, E. A.; Bavykin, V. M.; Ryzhov, A. N.; Slovokhota, O. L.; Chuvaeva, I. V.; Lapidus, A. L.; Cetane numbers of hydrocarbons: calculations using optimal topological indices. *Russian Chemical Bulletin* **2008**, *57*, 461. [Crossref]
75. Sítio do Governo Federal. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/financas-impostos-e-gestao-publica/2021/04/reduzida-a-adicao-de-biodiesel-ao-oleo-diesel#:~:text=A%20Resolu%C3%A7%C3%A3o%20n%C2%BA%204%20do,no%2079%2%BA%20Lei%C3%A3o%20de%20Biodiesel>>. Acesso em: 14 novembro 2021.
76. Hong, F. T.; Alghamdi, N. M.; Bailey, A. S.; Khawajah, A.; Sarathy, S. M.; Chemical and kinetic insights into fuel lubricity loss of low-sulfur diesel upon the addition of multiple oxygenated compounds. *Tribology International* **2020**, *152*, 106559. [Crossref]
77. Shah, S. R.; Vyas, A. P.; Estimation of Mathematical Correlation for Flash Point and Calorific Value for Blend of Biodiesel and Petro-Diesel. *International Journal for Research in Engineering Application & Management* **2018**, *4*, 70. [Crossref]
78. Hazrat, M. A.; Rasul, M. G.; Mofijur, M.; Khan, M. M. K.; Djavanroodi, F.; Azad, A. K.; Bhuiya, M. M. K.; Silitonga, A. S.; A Mini Review on the Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends. *Frontiers in Energy Research* **2020**, *8*, 598651. [Crossref]
79. Fregolente, P. B. L.; Maciel, W.; Oliveira, L. S.; Removal of Water Content from Biodiesel and Diesel Fuel Using Hydrogel Adsorbents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2015**, *32*, 895. [Crossref]
80. Hoffmann, F., Auto Livraria Best Cars. Disponível em: <<https://autolivraria.com.br/bc/mais/tecnica/diesel-um-motor-de-muitas-peculiaridades/>>. Acesso em 22 novembro 2021.
81. Maizak, D.; Wilberforce, T.; Olabi, A. G.; DeNOx removal techniques for automotive applications – A review. *Environmental Advances* **2020**, *2*, 100021. [Crossref]
82. Reşitoğluk, I. A.; Altinişik, k.; Keskin, A.; The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust after treatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2015**, *17*, 15. [Crossref]
83. Wang, Y.; Wrigh, L. A.; A Comparative Review of Alternative Fuels for the Maritime Sector: Economic, Technology, and Policy Challenges for Clean Energy Implementation **2021**, *2*, 456. [Crossref]
84. Man, Z.; Ebadi, A. G.; Mostafavi, S. M.; Surendar, A.; Fuel oil characteristics and applications: economic and technological aspects. *Petroleum Science and Technology* **2019**, *37*, 1. [Crossref]
85. Palharini, M. J. A.; *Motores a Reação*, 12a. ed., Bianchi Pilot Training: São Paulo, 2014.
86. van Dyk, S.; Saddler, J.; Progress in Commercialization of Biojet/Sustainable Aviation Fuels (SAF): Technologies, potential and challenges. IEA Bioenergy: Task 39, 2021. [Link]
87. Ilhak, M. I.; Tangoz, S.; Akansu, S. O.; Kahraman, N.; Alternative Fuels for Internal Combustion Engines. *The Future of Internal Combustion* **2019**. [Crossref]
88. Gwalwanshi, M.; Mittal, G.; A Review of Natural Gas—Diesel Dual Fuel Engines. Em: *Advances in Fluid and Thermal Engineering*. Sikarwar, B. S.; Sundén, B.; Wang, Q.; eds.; Springer: Singapore, 2020. [Crossref]
89. Aljamali, S.; Mahmood, W. M. F. W.; Abdullah, S.; Yusoff, A. B.; Comparison of performance and emission of a gasoline engine fuelled by gasoline and CNG under various throttle positions. *Journal of Applied Sciences* **2014**, *14*, 386. [Crossref]
90. Prauchner, M. J.; Sapag, K.; Rodriguez-Reinoso, F.; Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂. *Carbon* **2016**, *110*, 138. [Crossref]
91. Prauchner, M. J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *109*, 581. [Crossref]
92. Casco, M. E.; Martínez-Escandell, M.; Gadea-Ramos, E.; Kaneko, K.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; High-pressure methane storage in porous materials: are carbon materials in the pole position?, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 959. [Crossref]
93. Morgan, T., LPG and the Global Energy Transition, 2015. Disponível em: <<https://www.wlpga.org/wp-content/uploads/2015/05/LPG-and-the-Global-Energy-Transition.pdf>> Acesso em: 17 maio 2021.
94. Kim, K.; Lee, J.; Kim, J.; Can liquefied petroleum gas vehicles join the fleet of alternative fuel vehicles? Implications of transportation policy based on market forecast and environmental impact. *Energy Policy* **2021**, *154*, 112311. [Crossref]