

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

YAGO RUOCCO VARGAS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS
MOLECULARES SOBRE A OCTANAGEM DOS
HIDROCARBONETOS PRESENTES NA GASOLINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(TCC2 - Nº de Inscrição - 25)

CURITIBA

2017

YAGO RUOCCO VARGAS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS
MOLECULARES SOBRE A OCTANAGEM DOS
HIDROCARBONETOS PRESENTES NA GASOLINA**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre

CURITIBA

2017

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS MOLECULARES SOBRE A OCTANAGEM DOS HIDROCARBONETOS PRESENTES NA GASOLINA", realizado pelo aluno Yago Ruocco Vargas, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre

UTFPR - Damec

Curitiba, 12 de Junho de 2017.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS MOLECULARES SOBRE A OCTANAGEM DOS HIDROCARBONETOS PRESENTES NA GASOLINA", realizado pelo aluno YAGO RUOCCO VARGAS, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre

DAMEC

Orientador

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi

DAMEC

Avaliador

Prof. Me. Raul Henrique Erthal

DAMEC

Avaliador

Curitiba, 26 de Junho de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais, Plácido e Arlete, que me apoiaram incondicionalmente perante todas as dificuldades deste percurso.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família por todo apoio, compreensão, incentivo e paciência que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos pelo encorajamento e apoio constantes.

Agradeço ao Professor Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre pela sua dedicação e orientação deste trabalho.

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram com este trabalho.

RESUMO

VARGAS, Yago R. Avaliação da Influência de Algumas Características Moleculares sobre a Octanagem dos Hidrocarbonetos Presentes na Gasolina. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

O presente Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) faz parte de um projeto maior cujo objetivo é o desenvolvimento de metodologias alternativas para a determinação do número de octano da gasolina, que é o tema do trabalho de doutorado do engenheiro Dinarte Santos (Petrobras). Uma das metodologias propostas naquele projeto busca estimar o número de octano (NO) da gasolina a partir do NO dos hidrocarbonetos puros que a constituem. Entretanto, no decorrer daquele projeto verificou-se que nem todos os hidrocarbonetos puros que estão presentes na gasolina têm o seu NO reportado nas bases de dados. Assim, surgiu a necessidade de estimar o NO desses hidrocarbonetos e isto, por sua vez, serviu de oportunidade para o presente TCC. A partir da revisão bibliográfica que fizemos, surgiu a hipótese de que as características antidetonantes dos hidrocarbonetos puros poderiam ser explicadas pelas características geométricas das moléculas. Assim, com o objetivo de verificar esta hipótese, diversas características foram analisadas, incluindo o número de átomos de carbono, a massa molecular, o momento polar de inércia, o comprimento molecular e também combinações dessas características. Devido ao grande número de famílias de hidrocarbonetos com características estruturais diferentes, as análises foram realizadas para grupos com características comuns entre si. Para as moléculas mais simples, como é o caso dos n-alcenos e dos alcenos sem ramificações nem isomeria cis-trans, encontrou-se que a octanagem sofre grande influência do número de átomos de carbono, do momento polar de inércia e do comprimento molecular. Já para moléculas mais complexas os fatores mais influentes foram o momento polar de inércia e o comprimento molecular. No caso dos hidrocarbonetos ramificados mostraram-se relevantes a razão entre o momento polar de inércia e o número de ramificações, bem como a razão entre o comprimento molecular e o número de ramificações da molécula.

Palavras-chave: Número de octano. Detonação. Hidrocarbonetos puros. Estrutura molecular tridimensional.

ABSTRACT

VARGAS, Yago R. Assessment of the Influence of Some Molecular Characteristics on the Octane Rating of Hydrocarbons Presented in Gasoline. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

This work is part of a larger project whose objective is the development of alternative methodologies for the determination of octane number of gasoline, which is the subject of the doctoral work of engineer Dinarte Santos (Petrobras). One of the methodologies proposed in this project seeks to estimate the octane number (ON) of gasoline from the ON of the pure hydrocarbons that constitute it. However, in the course of that project it was found that not all pure hydrocarbons that are present in gasoline have their ON reported in the databases. Thus, the need to estimate the ON of these hydrocarbons arose and this, in turn, served as an opportunity for the present work. From the literature review we have hypothesized that the antiknock characteristics of the pure hydrocarbons could be explained by the geometric characteristics of the molecules. Thus, in order to verify this hypothesis, several features were analyzed, including the number of carbon atoms, molecular mass, polar moment of inertia, molecular length and combinations of these characteristics. Due to the large number of hydrocarbon families with different structural characteristics, analyzes were performed for groups with features common to each other. For the simplest molecules, such as n-alkanes and non-branched alkenes without cis-trans isomerism, octane numbers has been found to be strongly influenced by the number of carbon atoms, the polar moment of inertia and the molecular length. For more complex molecules, the most influential factors were the polar moment of inertia and the molecular length. In the case of branched hydrocarbons, the ratio between the polar moment of inertia and the number of ramifications, as well as the ratio between the molecular length and the number of ramifications of the molecule, were relevant.

Keywords: Octane number. Detonation. Pure hydrocarbons. Three-dimensional molecular structure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Propagação da chama em um cilindro de motor durante a combustão. A: Chama, U: Gás não queimado	19
Figura 2 – Autoignição na superfície de uma câmara de combustão.....	20
Figura 3 – Contribuição de grupos ao Volume de van der Waals de hidrocarbonetos	24
Figura 4 – Características detonantes do Heptano	27
Figura 5 – Contribuições dos grupos obtidas por Albahri.....	29
Figura 6 – Dados fornecidos pela base de dados KDB para o etano.....	32
Figura 7 – Dados tratados do etano	33
Figura 8 – n-heptano	36
Figura 9 – Influência do número de carbonos (n-alcanos)	37
Figura 10 – Influência de L (n-alcanos).....	38
Figura 11 – Influência de J (n-alcanos)	38
Figura 12 – Influência da razão J/L (n-alcanos)	39
Figura 13 – Influência da razão J/MM (n-alcanos)	39
Figura 14 – Influência de L (n-alcanos com NO inferior a 100)	40
Figura 15 – Influência de J (n-alcanos com NO inferior a 100)	40
Figura 16 – iso-butano	41
Figura 17 – Influência de J (esquerda) e L (direita) (alcanos ramificados).....	41
Figura 18 – Influência da razão J/L (esquerda) e J/MM (direita) (alcanos ramificados).	42
Figura 19 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados).....	42
Figura 20 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados)	43
Figura 21 – Influência da razão J/#R (iso-alcanos)	43
Figura 22 – Influência da razão L/#R (iso-alcanos).....	44
Figura 23 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados com #C=8)	44
Figura 24 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados com #C=8)	45
Figura 25 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados com #C=9)	45
Figura 26 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados com #C=9)	46
Figura 27 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados com #C=7)	46
Figura 28 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados com #C=7)	47

Figura 29 – 1-hexeno	47
Figura 30 – Influência de J (alcenos)	48
Figura 31 – Influência de L (alcenos)	48
Figura 32 – Influência de J (alcenos sem ramificações).....	49
Figura 33 – Influência de L (alcenos sem ramificações)	49
Figura 34 – cis-2-buteno (esquerda) e trans-2-buteno (direita).....	50
Figura 35 – Influência de J (alcenos sem ramificações e sem isomeria cis-trans)	50
Figura 36 – Influência de L (alcenos sem ramificações e sem isomeria cis-trans)....	51
Figura 37 – Influência de J (alcenos ramificados)	51
Figura 38 – Influência de L (alcenos ramificados).....	52
Figura 39 – Influência da razão J/#R (alcenos ramificados).....	52
Figura 40 – Influência da razão L/#R (alcenos ramificados)	53
Figura 41 – Influência da razão J/#R (alcenos ramificados sem isomeria cis-trans) .	53
Figura 42 – Influência da razão L/#R (alcenos ramificados sem isomeria cis-trans) .	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de SRF e NO obtidos com a correlação de Livingston	26
Tabela 2 – Resultados obtidos por Albahri e seus respectivos desvios	29
Tabela 3 – Coeficientes de correlação obtidos por Meusinger e Moros	30
Tabela 4 – Compilação dos resultados das comparações	54

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

#C	Número de Carbonos
#R	Número de Ramificações
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CFR	<i>Cooperative Fuel Research</i>
CHERIC	<i>Chemical Engineering Research Information Center</i>
C_m	Centro de Massa
GA	<i>Genetic Algorithm</i>
I	Momento de Inércia
IAD	Índice Antidetonante
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Momento Polar de Inércia
KDB	<i>Korean Thermophysical Properties Data Bank</i>
L	Comprimento Molecular
MM	Massa molecular

MLR	<i>Multiple Linear Regression</i>
MON	<i>Motor Octane Number</i>
NO	Número de Octano
R ²	Coeficiente de Correlação
RON	<i>Research Octane Number</i>
r_w	Raio de van der Waals
SOT	<i>Standard Oxidation Temperature</i>
SRF	<i>Structural Retardation Factor</i>
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V_w	Volume de van der Waals

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
1.2	Justificativa	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	A Gasolina	18
2.2	Combustão Anormal	19
2.2.1	Ignição de Superfície	19
2.2.2	Detonação	20
2.3	Octanagem	21
2.3.1	Definição	21
2.3.2	Histórico e Surgimento	21
2.4	Projeto API-45	22
2.5	Motor Octane Number (MON)	23
2.6	Research Octane Number (RON)	23
2.7	Índice Antidetonante (IAD)	23
2.8	Raios e Volumes de van der Waals	24
2.9	Revisão de Trabalhos Semelhantes	25
2.9.1	Correlação entre a Resistência à Detonação e a Estrutura dos Hidrocarbonetos	25
2.9.2	Efeitos da Estrutura Molecular na Eficiência de Motores a Combustão Interna	26
2.9.3	Contribuição dos Grupos Estruturais no NO de Hidrocarbonetos	28
2.9.4	Determinação do NO através de Algoritmos Genéticos	29
2.9.5	Determinação do NO através de Curvas de Destilação	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	Coleta de Dados Estruturais das Moléculas	32
3.2	Tratamento dos Dados	32
3.3	Método de Análise	33
3.4	Cálculo do Centro de Massa	33
3.5	Cálculo dos Momentos de Inércia	34
3.6	Determinação do Comprimento das Moléculas	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	Alcanos	36
4.1.1	n-Alcanos	36
4.1.2	Alcanos ramificados	40
4.2	Alcenos	47
4.2.1	Alcenos sem ramificações	49
4.2.2	Alcenos ramificados	51
4.3	Compilação dos Resultados	54
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

A gasolina automotiva é um dos derivados de petróleo de maior importância e comercialização no mundo. No Brasil, no ano de 2015, as vendas da gasolina C (com adição de etanol) representaram 33,2% das vendas totais de combustíveis derivados de petróleo, ficando atrás apenas do óleo diesel (ANP, 2016).

Mesmo para o consumidor final uma das principais características de interesse da gasolina é seu número de octano. De acordo com a ANP, nos postos revendedores do Brasil o consumidor pode escolher entre a gasolina comum e a *premium*, sendo que esta última é mais cara, possui uma octanagem maior e é destinada a veículos que utilizam motores com taxas de compressão maiores.

As características que a gasolina deve possuir para ser comercializada em território brasileiro são descritas na Portaria n. 309 da ANP, a qual estabelece os limites de variação dessas características, bem como a metodologia a ser usada para aferi-las.

A octanagem da gasolina é frequentemente avaliada através de dois parâmetros, a saber: o número de octano motor (MON, do inglês *motor octane number*) e o número de octano pesquisa (RON, do inglês *research octane number*). Os procedimentos que permitem avaliar esses parâmetros são descritos pelas normas ASTM D-2700 e ASTM D-2699, respectivamente. Entretanto, esses procedimentos experimentais são caros, necessitam de equipamentos altamente especializados, consomem um grande número de amostras, precisam de substâncias de referência (isooctano e n-heptano) e são relativamente demorados de se realizar (ANDRADE et al. 1997).

A literatura reporta trabalhos científicos nos quais a octanagem de uma mistura de hidrocarbonetos foi estimada a partir das concentrações dos constituintes puros e das suas octanagens. Tal abordagem tem sido utilizada no caso de gasolinas simples, como as que correspondem às correntes de isomerizado ou alquilado, uma vez que a octanagem dos componentes dessas gasolinas pode ser encontrada em bases de dados como a do Projeto API-45 (VAN LEEUWEN et al. 1994; NIKOLAOU et al. 2004). Entretanto, quando a gasolina é mais complexa, como ocorre nas

correntes de nafta craqueada ou de reformado, existem componentes cuja octanagem não é encontrada nas bases de dados. Assim, fica evidente a necessidade de dispor de metodologias que permitam estimar o NO desses hidrocarbonetos.

A influência da estrutura molecular sobre a octanagem é conhecida desde a década de 1920 (FRANCIS, 1941; KETTERING, 1944), mas não existe uma descrição quantitativa desta influência (ALBAHRI, 2003). Vários autores como Livingston (1951), Hosoya (2002) e Albahri (2003), propuseram técnicas de descritores moleculares para estimar a octanagem. A maior parte destes descritores utiliza o conceito de grafos (BALABAN, 2013), em que a geometria da molécula do hidrocarboneto é representada de forma simplificada pela posição dos átomos de carbono em uma estrutura bidimensional. Infelizmente, o desvio padrão das diferenças entre a octanagem prevista por tais descritores e a experimental é muito maior que o desvio padrão dos erros inerentes aos métodos experimentais de determinação de MON e RON (BALABAN et al. 1992; ALBAHRI, 2003).

1.1 Objetivos

A proposta deste trabalho consiste em identificar características geométricas e estruturais das moléculas que têm influência sobre a octanagem dos hidrocarbonetos puros que estão presentes nas gasolinas, tomando como base para esta identificação a descrição tridimensional das moléculas desses hidrocarbonetos.

1.2 Justificativa

O número de octano é um parâmetro característico da gasolina, que reflete a sua capacidade de resistir à ocorrência de detonação. A avaliação do número de octano da gasolina é normalmente feita na refinaria, seguindo um procedimento experimental meticuloso, definido por norma, através do qual o valor final é determinado por sucessivas aproximações a partir de uma estimativa inicial. A norma que especifica este procedimento exige o uso de equipamento específico, de alto custo, baixo nível de automatização e que deve ser operado por técnicos devidamente treinados. Assim, a determinação experimental do número de octano acaba sendo uma tarefa demorada e onerosa. Uma forma de contornar tais dificuldades consiste em estimar a octanagem da gasolina a partir das octanagens

dos hidrocarbonetos puros que a constituem, usando para isto valores de NO reportados em bases de dados. Entretanto, nem todos os hidrocarbonetos puros que estão presentes na gasolina têm o seu NO reportado nas bases de dados. Assim, o desenvolvimento de uma metodologia que permita estimar a octanagem de hidrocarbonetos puros com suficiente precisão tornaria possível estimar o NO da gasolina. Dessa forma, pode-se eliminar ou ao menos reduzir significativamente o tempo e os custos associados ao procedimento experimental.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os principais tipos de gasolina, o fenômeno da detonação nos motores de ignição por centelha, uma breve revisão histórica do surgimento da escala de octanagem e dos principais métodos utilizados para a determinação do número de octano e por fim uma apresentação dos principais trabalhos já realizados em áreas similares a este.

2.1 A Gasolina

A gasolina é um combustível de composição complexa e variada, que inclui centenas de hidrocarbonetos de diferentes tipos e estruturas. Esses hidrocarbonetos possuem, em geral, de 4 a 12 átomos de carbono por molécula (REBOUÇAS, 2003).

Os componentes da gasolina são provenientes de diversas unidades de processo existentes em uma refinaria. O produto de cada unidade se chama corrente de processo. Segundo Wu (2010), as principais unidades e as respectivas correntes associadas a elas são:

- a) Destilação atmosférica: Nafta de destilação direta;
- b) Unidade de craqueamento catalítico: Nafta craqueada;
- c) Unidade de separação de gás natural: Gasolina de UPGN;
- d) Unidade de coqueamento retardado: Nafta de coque;
- e) Unidade de alquilação: Alquilado;
- f) Unidade de isomerização: Isomerizado;
- g) Unidade de reforma: Reformado.

O produto de cada unidade é caracterizado por sua octanagem, massa específica, pressão de vapor, teor de enxofre e natureza química (parafínica, naftênica, olefínica ou aromática). As diferentes propriedades dos seus componentes têm grande impacto na qualidade final da gasolina, influenciando diretamente o desempenho do motor.

As gasolinas comercializadas hoje em dia são formuladas por misturas dessas correntes em proporções variáveis para atingir as especificações dos órgãos

reguladores, que no caso do Brasil é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2001).

2.2 Combustão Anormal

A Figura 1 mostra de forma esquemática o comportamento normal da chama no interior do cilindro de um motor de ignição por centelha. Neste caso, a queima é iniciada entre os eletrodos da vela de ignição e, a partir desse ponto, a chama se propaga varrendo o volume do cilindro. Um processo de combustão em que a queima seja iniciada de forma não controlada e a chama não seja propagada a partir da vela de ignição, pode ser chamado de combustão anormal.

Os motores de ciclo Otto podem apresentar diversos problemas de combustão anormal, sendo que dentre todos os problemas existentes, dois são mais importantes na prática: a detonação e a ignição de superfície (podendo esta ser dividida em pré-ignição e pós-ignição). Esses fenômenos anormais são preocupantes pois podem causar grandes danos ao motor e também porque podem ser uma fonte de ruído incômodo (HEYWOOD, 1988).

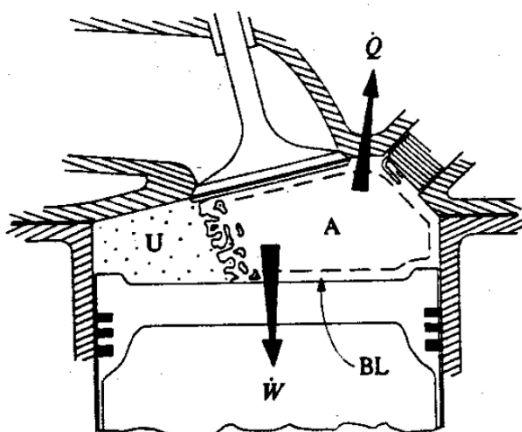


Figura 1 – Propagação da chama em um cilindro de motor durante a combustão. A: Chama, U: Gás não queimado

Fonte: Heywood (1988, p.376)

2.2.1 Ignição de Superfície

Pontos de temperatura elevada dentro da câmara de combustão, tais como uma válvula ou vela de ignição superaquecidas ou ainda depósitos indesejados, podem levar a uma ignição não controlada da mistura ar-combustível. Esse fenômeno é chamado de ignição de superfície e pode ser dividido em dois grupos

principais: a ignição antes da centelha (pré-ignição) e após a centelha (pós-ignição). Ainda, a ignição de superfície pode ou não levar a ocorrência da detonação (HEYWOOD, 1988).

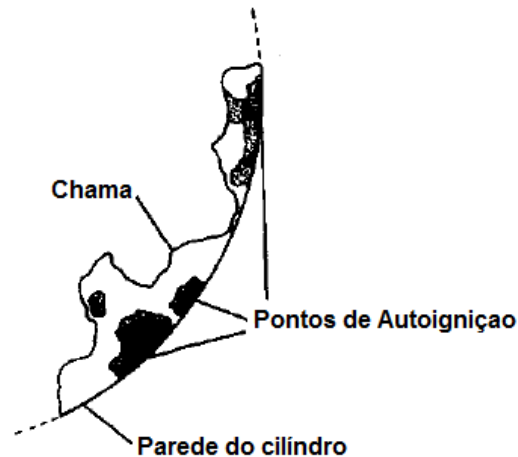


Figura 2 – Autoignição na superfície de uma câmara de combustão
Fonte: Adaptado de Heywood (1988, p.460)

2.2.2 Detonação

A detonação, que também pode ser chamada de “batida” (do inglês *knock*) devido ao som transmitido através da estrutura do motor na presença desse fenômeno, pode ser considerada o processo de combustão anormal mais relevante, pois outros problemas de combustão anormal podem ser solucionados através da atenção adequada ao design do motor e da qualidade do combustível e lubrificante. De acordo com Heywood (1988), a detonação é um limitador inerente da performance e eficiência do motor, visto que ela limita a máxima taxa de compressão que pode ser utilizada para dado combustível.

Ainda conforme Heywood, apesar de não existir uma explicação completa da detonação em toda sua abrangência, é plausível admitir que a detonação se origine da liberação rápida da energia contida naquela porção de mistura ar-combustível que queima por último no interior do cilindro (chamada de gás extremo ou gás final), resultando em elevadas pressões, temperaturas e densidades locais.

Segundo Mello (2003), se sustentada por muito tempo, a detonação pode danificar os êmbolos de alumínio e o cabeçote do motor. Além disso, o

superaquecimento localizado nas velas pode resultar em uma pré-ignição, ou seja, uma ignição não controlada e anterior à centelha. A pré-ignição geralmente leva à perda de potência, além de ser relacionada a diversas falhas do motor.

Devido a esses diversos fatores é possível concluir que a detonação é um fenômeno limitador importante no funcionamento dos motores de ignição por centelha, já que sem a detonação elevadas taxas de compressão poderiam ser utilizadas, resultando em maiores potências e eficiências. Por esse motivo, considerável esforço é dispendido no estudo e na pesquisa do projeto de motores e na produção de combustíveis com baixa tendência a produzir detonação.

2.3 Octanagem

2.3.1 Definição

A octanagem ou número de octano de qualquer gasolina é a porcentagem de isooctano em volume numa mistura de isooctano e n-heptano que apresenta a mesma qualidade antidetonante que a gasolina, tal como determinado no aparelho padrão (motor CFR) e medida pelo procedimento especificado na norma (MARSHALL, 2011).

Desta maneira, segundo Marshall, um combustível composto apenas por isooctano tem um número de octano de 100 (100 NO), e um composto por n-heptano de 0 (0 NO). Hoje em dia existem combustíveis com capacidade antidetonante superiores ao isooctano, ou seja, que possuem performances maiores que 100 NO.

2.3.2 Histórico e Surgimento

No início do século XX o mundo experimentava um grande desenvolvimento nos veículos com motores de combustão interna. A medida que a carburação e a taxa de compressão dos motores eram melhoradas os fabricantes rapidamente encontraram uma barreira nos problemas com a detonação. Inicialmente essa detonação foi diagnosticada como uma pré-ignição de superfície. Essa teoria foi desconsiderada pelo fato de que melhores sistemas de refrigeração do motor não tiveram efeito e também a autoignição não acontecia quando a centelha era desativada (MARSHALL, 2011).

Em 1910 o engenheiro britânico Harry Ricardo, através do uso de combustíveis de melhor qualidade que os anteriores, percebeu que a natureza do combustível era a real causa da detonação. Mas foi apenas em 1921 que, com o apoio da *Asiatic Petroleum Company* (Shell), Ricardo pôde publicar os resultados dos seus estudos relacionados ao potencial antidetonante de certos tipos de hidrocarbonetos.

Após a publicação dos estudos iniciais de Harry Ricardo muitos outros métodos e técnicas para a determinação da capacidade antidetonante dos combustíveis surgiram. Esse grande número de práticas para classificar combustíveis trouxe a necessidade de padronização. Então, em fevereiro de 1928 o CFR (*Cooperative Fuels Research*) criou um subcomitê com o objetivo de desenvolver um método que fosse “de aplicação e utilidade universais” (BOYD, 1929). Para tal, a escolha de um combustível de referência era necessária.

Sobre isso, Graham Edgar da Ethyl Corporation, escreveu:

A composição da gasolina é tão complexa e as características detonantes de seus diferentes constituintes são tão variadas, que a tarefa de estabelecer qualquer material como um padrão reproduzível parece insolúvel. Idealmente, a mistura padrão deve ser composta de um ou mais hidrocarbonetos, o grau de pureza dos quais pode definitivamente ser estabelecido por testes e, portanto, serão absolutamente reproduzíveis. (EDGAR, 1927).

Seguindo as recomendações do próprio Graham Edgar, o subcomitê optou por usar o n-heptano e o isoctano como combustíveis de referência. Essa decisão levou o resultado dos testes a serem expressados como um Número de Octano (NO).

2.4 Projeto API-45

Após o surgimento e incorporação do número de octano viu-se a necessidade da determinação da octanagem dos hidrocarbonetos presentes na gasolina a fim de se compreender melhor a influência de cada elemento no combustível. Assim, de 1938 a 1957 foi realizado o Projeto API-45, onde o número de octano da maior parte dos hidrocarbonetos compostos por até 8 átomos de carbono foi determinado experimentalmente (API, 1958). Este foi um projeto de grande porte que envolveu um enorme número de ensaios que demandaram a síntese ou purificação de grande quantidade de hidrocarbonetos. Isso se refletia em um custo elevadíssimo, sendo

que o API-45 só foi possível graças ao interesse militar por combustíveis de aviação de alto desempenho na Segunda Guerra Mundial.

Os resultados obtidos pelo Projeto API-45 listam as octanagens de hidrocarbonetos puros além de suas misturas com uma gasolina padrão, composta de 60% de isoctano e 40% de n-heptano em base volumétrica. Embora fosse desejável ter uma regra ou padronização da mistura, isto não está disponível no relatório do API-45 e nem nas normas ASTM D-2699 e ASTM D-2700 (KNOP, 2014).

2.5 Motor Octane Number (MON)

O método MON (*Motor Octane Number*), também conhecido como Método Motor, é um dos métodos de determinação de octanagem mais comuns atualmente. O MON avalia a resistência à detonação em condições de elevada rotação (900 rpm) e maior esforço do motor, quando comparado ao método RON (WERNER, et al. 2007). O teste no padrão MON é controlado pela norma ASTM D-2700 e utiliza os chamados motores CFR (*Cooperative Fuels Research*).

2.6 Research Octane Number (RON)

Outro dos métodos de determinação de octanagem mais utilizados nos dias de hoje é o chamado RON (*Research Octane Number*), ou ainda Método Pesquisa, o RON analisa o número de octano de um combustível em condições de rotação e exigência do motor mais brandas que o MON, em um motor com taxa de compressão variável e com uma rotação de 600 rpm. A norma reguladora dos testes RON é a ASTM D-2699.

2.7 Índice Antidetonante (IAD)

Os métodos MON e RON apesar de amplamente utilizados possuem resultados diferentes, sabe-se que não há método que abranja todas as situações de uso dos motores (KIRK, 1993). Assim, buscando definir de maneira satisfatória a resistência à detonação que deve ser atendida pelo combustível, alguns países, com a inclusão do Brasil, optaram por utilizar o IAD (Índice Antidetonante), que por definição é a média aritmética entre os resultados do MON e RON, de acordo com a Equação (1). Como o IAD leva em consideração mais de um método pode-se concluir que ele tem uma abrangência maior do que a utilização de apenas um desses métodos. O IAD é definido e calculado pela norma ASTM D-4814.

$$IAD = \frac{MON + RON}{2} \quad (1)$$

2.8 Raios e Volumes de van der Waals

O volume ocupado por uma molécula tem provavelmente influência na sua octanagem, entretanto não é trivial definir essa propriedade molecular. Em 1964 Bondi apresentou o conceito de raio e volume de van der Waals como maneira de encontrar o volume ocupado por um hidrocarboneto.

Os átomos e as moléculas não possuem um limite externo bem definido, de maneira que para especificar um raio atômico ou molecular é necessário admitir algumas hipóteses e definições adicionais. Uma das definições mais aceitas para este propósito é a de raio de van der Waals (r_w), o qual é definido como a distância em que as forças de repulsão e de atração entre duas partículas elementares vizinhas entram em equilíbrio (BONDI, 1964).

Com esta definição e, ainda, considerando por simplicidade que as partículas elementares tenham formato esférico, pode-se obter o volume de van der Waals (V_w). Este representa o volume ocupado por um átomo ou molécula, impenetrável por outro átomo ou molécula. Assim, o volume de van der Waals pode ser calculado pela Equação 2.

Grupos	Vw cm ³ /mol	Grupos	Vw cm ³ /mol
Alcano		Olefinico	
$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	3.33	$=CH_2$	11.94
$-CH$	6.78	$>C=CH_2$	16.95
$>CH_2$	10.23	$\begin{array}{c} \\ >C=CH \end{array}$	13.49
$-CH_3$	13.67	Acetilénico	
CH_4	17.12	$-C\equiv$	8.05
<i>n</i> -Paraffins	$6.88 + 10.23 N_o$	$\equiv C-H$	11.55
Olefinico		$\equiv C-$ (in diacetylene)	7.82
$\equiv C=$	6.96	Aromático	
$>C=C<$	10.02	$\cong C-$ (condensation)	4.74
$\begin{array}{c} \\ =CH \end{array}$	8.47	$\cong C-$ (alkyl)	5.54
		$\cong C-H$	8.06
		Benzene	48.36
		Phenyl	45.84
		Naphthalene	73.97
		Naphthyl	71.45

Figura 3 – Contribuição de grupos ao Volume de van der Waals de hidrocarbonetos

Fonte: Adaptado de Bondi (1964)

$$V_W = \frac{4}{3} \pi r_w^3 \quad (2)$$

Bondi (1964) calculou e reuniu informações sobre os volumes de van der Waals de diversos grupos funcionais. A Figura 3 mostra tais volumes para alguns dos principais grupos funcionais e hidrocarbonetos.

2.9 Revisão de Trabalhos Semelhantes

Nesta seção são apresentadas as principais publicações que foram estudadas e serviram de base teórica e inspiração para as análises realizadas neste TCC. Os trabalhos desta seção foram escolhidos pela sua importância histórica e similaridade ao tema deste TCC.

2.9.1 Correlação entre a Resistência à Detonação e a Estrutura dos Hidrocarbonetos

Em 1951 H. K. Livingston publicou seus estudos estabelecendo pela primeira vez uma correlação entre a estrutura química e a resistência à detonação dos hidrocarbonetos. Para isto, ele utilizou os conceitos de temperatura padrão de oxidação (SOT, do inglês *Standard Oxidation Temperature*) e fator estrutural de atraso (SRF, do inglês *Structural Retardation Factor*). A SOT é uma maneira de avaliar a resistência à oxidação de um hidrocarboneto e é definida como a temperatura em que uma oxidação significativa ocorre em misturas ar-hidrocarboneto. O critério mais relevante para julgar esta oxidação significativa parece ser a formação de monóxido de carbono (LIVINGSTON, 1951). Já o SRF é um fator criado por Livingston que visa quantificar a resistência à oxidação de um hidrocarboneto. O SRF é determinado através da aplicação de regras arbitrárias que levam em conta a estrutura molecular do hidrocarboneto. Para obter sua correlação, Livingston se baseou nos seguintes postulados:

1. O número de octano de um hidrocarboneto é função direta de sua resistência à oxidação, a qual está relacionada com a SOT;
2. A SOT, por sua vez, está relacionada com o SRF.

A partir destes postulados conclui-se que o número de octano é uma função que depende do SRF. Livingston formulou 8 regras que permitem que o SRF de cada hidrocarboneto seja avaliado levando-se em conta a presença ou ausência de

determinados grupos funcionais, como por exemplo o metil, tert-alquil, vinil, metileno e fenil. A correlação proposta por Livingston é a seguinte:

$$\frac{NO}{100} = \frac{0,58(SRF) - 2,12}{3,50 - 0,057(SRF)} \quad (3)$$

Embora esta correlação seja aplicável a todos os tipos comuns de hidrocarbonetos, as diferenças entre os resultados por ela fornecidos e os correspondentes valores experimentais exibem desvio padrão de 1,94, o que pode ser desanimador ao ser comparado com a precisão dos métodos RON e MON. A Tabela 1 apresenta alguns dos resultados obtidos por Livingston.

Tabela 1 – Valores de SRF e NO obtidos com a correlação de Livingston

Hidrocarboneto	Structural Retardation Factor	NO (correlação de Livingston)	NO (de acordo com o API 45)
2-metil-1-pentano	8,55	94,4	95,1
2-metil-4-pentano	8,50	93,0	95,7
1,1-dimetilciclopentano	8,55	94,4	92,3
4-metil-1-ciclohexano	8,16	86,5	84,1
3,3,5-trimetil-1-ciclohexano	8,56	94,5	96,5
3,5,5-trimetil-1-ciclohexano	8,78	99,0	95,5

Fonte: Adaptado de Livingston (1951)

2.9.2 Efeitos da Estrutura Molecular na Eficiência de Motores a Combustão Interna

Charles F. Kettering foi vice-presidente da General Motors na década de 1940 e um destacado estudioso dos motores de combustão e seus combustíveis, o que o levou a desenvolver e patentear o uso da gasolina com adição de chumbo tetraetila como forma de prevenir a detonação (US Patent, 1924). Já em 1925 Kettering apontou que, para melhorar a eficiência dos automóveis, seria necessário utilizar motores com alta taxa de compressão alimentados com combustíveis resistentes à detonação (KETTERING, 1925).

Kettering também esforçou-se com o objetivo de encontrar a melhor combinação possível entre motor e combustível (KETTERING, 1944). Em 1944 ele publicou um estudo em que abordava a relação entre a estrutura das moléculas e a resistência à detonação, chegando à conclusão que moléculas “longas e finas”

detonam mais facilmente que moléculas “curtas e compactas” com o mesmo número de átomos de carbono (KETTERING, 1944).

Um bom exemplo dos resultados obtidos por Kettering pode ser observado na Figura 4. Esta figura apresenta vários hidrocarbonetos com 7 átomos de carbono e sua respectiva taxa de compressão crítica. A taxa de compressão crítica é a maior taxa de compressão que pode ser usada em um motor padronizado sem que o motor apresente detonação (sob condições padronizadas de operação do motor).

Kettering aponta 3 aspectos principais a serem observados na Figura 4.

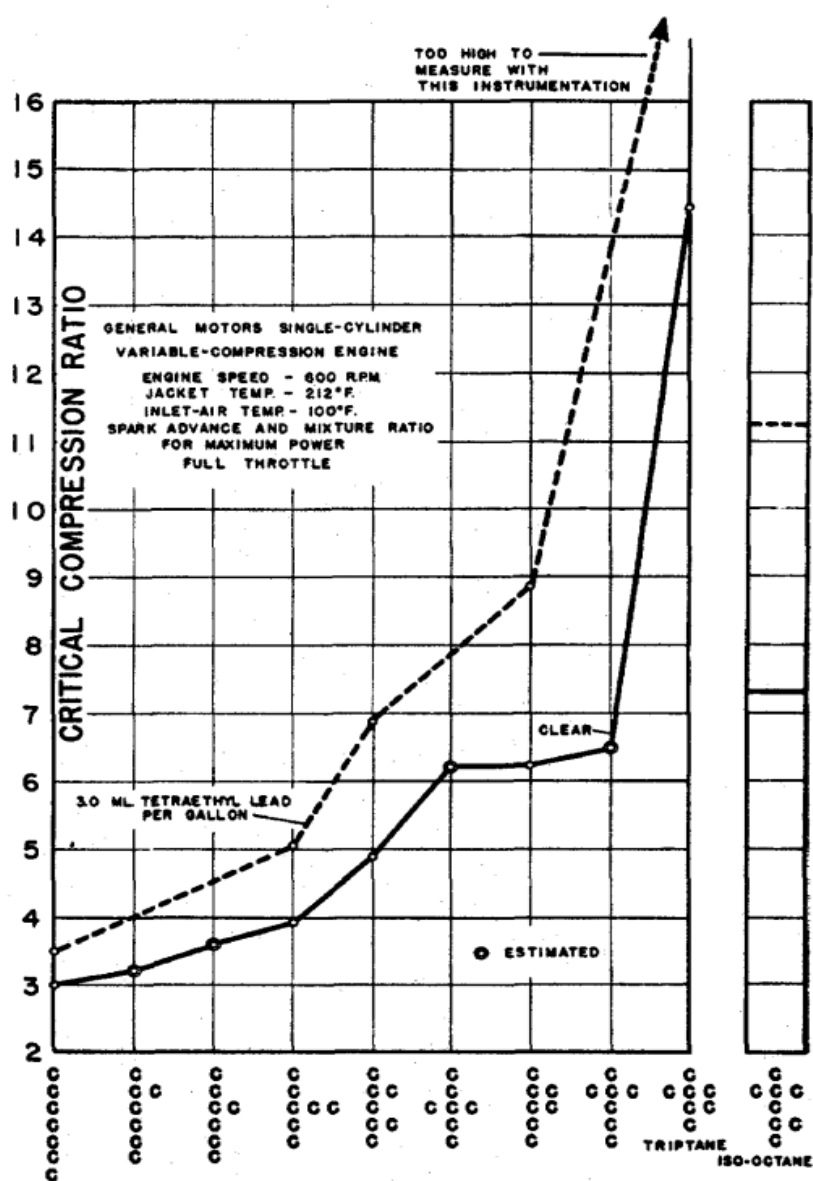


Figura 4 – Características detonantes do Heptano

Fonte: Kettering (1944)

1. A taxa de compressão crítica cresce regularmente a medida que a estrutura do heptano se torna mais centralizada ou altamente ramificada;
2. A adição de tetraetila de chumbo aumenta a taxa de compressão crítica, como mostrado pela linha pontilhada;
3. Apesar de tratar-se de hidrocarbonetos com apenas 7 átomos de carbono, as alterações na estrutura molecular implicam em valores de taxa de compressão crítica que variam em uma faixa bastante ampla.

Assim, mesmo não compreendendo completamente os meios pelos quais a estrutura molecular exerce influência na resistência à detonação, Kettering já sabia de sua importância para o desenvolvimento de motores mais potentes e eficientes. Sendo que utilizando o composto *triptano* (2,2,3-trimetilbutano) com adição de tetraetila de chumbo, seria possível alcançar 4 vezes mais potência e 25% menos consumo, quando comparado com uma gasolina com NO igual a 100 (KETTERING, 1944).

2.9.3 Contribuição dos Grupos Estruturais no NO de Hidrocarbonetos

Albahri (2003) propôs um método para prever o número de octano de um hidrocarboneto líquido puro, baseando-se na contribuição de cada grupo funcional. Tal método não necessita de nenhum procedimento experimental, mas apenas do conhecimento da estrutura química da molécula. Dessa forma, como as propriedades antidetonantes da gasolina dependem estreitamente da sua composição, teoricamente seria possível determinar o número de octano desta a partir dos números de octano dos hidrocarbonetos que a compõem. O método proposto por Albahri é capaz de prever o NO de hidrocarbonetos puros de todas as classes e com o NO variando entre -20 e +120. Abordagens similares à de Albahri se mostraram muito úteis para determinar outras propriedades físicas e químicas de compostos puros (ALBAHRI, 2003).

Em seu estudo Albahri utilizou dados de octanagem de mais de 200 hidrocarbonetos puros e com o auxílio do método dos mínimos quadrados estimou a contribuição individual de cada grupo estrutural para o valor de MON e de RON. Estas contribuições individuais foram posteriormente inseridas em um modelo que contabiliza as contribuições de todos os grupos estruturais presentes na molécula. A Figura 5 permite comparar os valores de MON e RON calculados pelo modelo de

Albahri e os correspondentes valores experimentais. Apesar de que os desvios observados nesta comparação tenham resultado, em média, relativamente altos (Tabela 2), o modelo de Albahri mostra-se apropriado para estimar o NO de hidrocarbonetos que não possuem dados reportados na literatura.

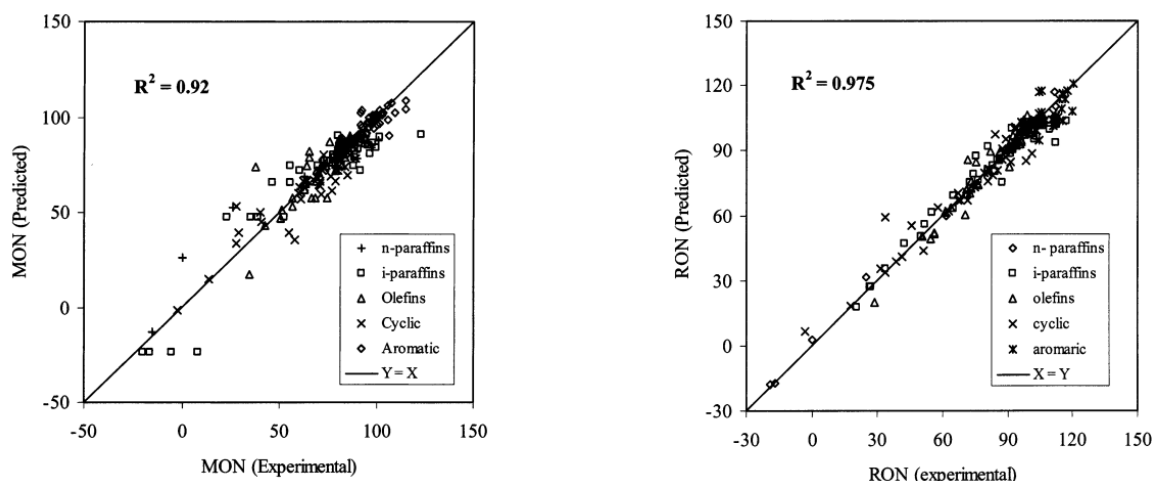


Figura 5 – Contribuições dos grupos obtidas por Albahri

Fonte: Albahri (2003)

Tabela 2 – Resultados obtidos por Albahri e seus respectivos desvios

Composto	ref.	MON		Desvio
		exper.	pred.	
n-octano	6	-15	-13	2,0
6-metil-1-hepteno	13	62,6	61,8	0,8
2-metil-2-hepteno	13	71	69	2,0
2,4,4-trimetil-1-penteno	13	88,6	87,9	0,7
1,1,2-trimetilciclopropano	13	87,8	87,4	0,4
1,1,3-trimetilciclohexano	13	82,6	80,9	1,7
2-metilpropeno	13	88,1	87,8	0,3
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	13	65,5	81,9	0,2
1-metil-4-isopropilciclohexano	13	60,5	63,2	2,7
2-fenil-1-propeno	13	101,3	103,3	2,0
4-metilnonano	13	-20	-23,4	3,4
2,2,6-trimetilheptano	13	78	78,8	0,8

Fonte: Adaptado de Albahri (2003)

2.9.4 Determinação do NO através de Algoritmos Genéticos

Meusinger e Moros (1999) aplicaram algoritmos genéticos (GA, do inglês *Genetic Algorithm*) para calcular o número de octano parcial de grupos estruturais de diversos hidrocarbonetos. Um algoritmo genético é uma meta-heurística inspirada

nos conceitos de evolução e seleção natural, e tem sido empregada com sucesso em situações de busca e de otimização (MITCHELL, 1998). GA's são capazes de solucionar problemas complexos de larga escala e ainda trazem a possibilidade de interpretação de resultados, ao contrário de outros métodos semelhantes. (MEUSINGER, 1996). Para determinar os NO's parciais de cada grupo estrutural, Meusinger e Moros coletaram dados de NO's de 293 compostos e identificaram os grupos estruturais presentes nesses compostos. Para efeitos de comparação, esses autores também calcularam os NO's parciais pelo método de regressão linear múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*), concluindo que o método de GA é muito superior ao de MLR, conforme pode ser constatado através dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos por Meusinger e Moros e reproduzidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Coeficientes de correlação obtidos por Meusinger e Moros

Grupo	R ² GA	R ² MLR
Parafinas	0,988	0,954
Naftenos	0,975	0,877
Olefinas	0,984	0,959
Aromáticos	0,945	0,877
Oxigenados	0,964	0,919

Fonte: Adaptado de MEUSINGER; MOROS (1999)

2.9.5 Determinação do NO através de Curvas de Destilação

Com o objetivo de encontrar uma alternativa eficiente e prática para o controle de qualidade da gasolina Barbeira et al. (2012) propuseram um método para encontrar o MON e RON de gasolinas através de sua curva de destilação (ASTM D86) com o auxílio do método dos mínimos quadrados. Foram estudadas 300 amostras de gasolinas produzidas em refinarias na região de Minas Gerais (Brasil), todas as amostras possuíam de 19% a 33% de etanol em sua composição. A faixa de valores analisados foram para MON 81,6 a 83,4 e para RON 97,3 a 101,4.

Curvas de destilação são amplamente empregadas na análise de fluidos complexos, como por exemplo a gasolina. Em geral, curvas de destilação são representadas graficamente pela temperatura de ebulição por fração de volume destilado de fluido (OTT et al., 2008).

Barbeira et al. encontraram que, para a faixa de valores analisada, a presença de etanol, parafinas, aromáticos e olefinas mostrou-se de grande importância na determinação do MON. Já para a determinação do RON, o grupo das parafinas resultou ser o mais relevante.

Os resultados obtidos por Barbeira et al. foram comparados com os resultados de um analisador automático baseado em espectroscopia infravermelha. A espectroscopia infravermelha é um técnica que avalia o comportamento de uma amostra quando submetida à radiação infravermelha, possibilitando o cálculo de diversas características do material em análise (STUART, 2005). A partir dos resultados que obtiveram, Barbeira et al. concluíram que as curvas de destilação quando associadas a técnicas quimiométricas produzem resultados precisos e podem ser utilizadas em análises da octanagem da gasolina (BARBEIRA et al. 2012).

3 METODOLOGIA

O objetivo desta seção é apresentar os principais métodos utilizados neste trabalho, bem como os *softwares* e dados que serviram de auxílio para a obtenção dos resultados.

3.1 Coleta de Dados Estruturais das Moléculas

A coleta dos dados de posição atômica para que se tenha uma descrição tridimensional de cada hidrocarboneto foi feita através do auxílio de bancos de dados gratuitos e de livre acesso, como por exemplo o KDB (CHERIC, 2016). O KDB fornece dados de propriedades termofísicas de hidrocarbonetos e outros elementos comumente encontrados nas práticas de engenharia química. Após a coleta os dados foram filtrados e tratados de acordo com a necessidade. A Figura 6 exemplifica como os dados são fornecidos no KDB, sendo que cada uma das três colunas com valores não nulos representa as coordenadas x, y e z de cada átomo.

```

8 7 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 V2000
11.2845 -17.2137 0.0965 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
11.2845 -15.6821 0.0965 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
12.3252 -17.6130 0.0965 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
10.7641 -17.6130 0.9978 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
10.7641 -17.6130 -0.8047 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
10.2437 -15.2828 0.0965 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
11.8048 -15.2828 0.9978 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
11.8048 -15.2828 -0.8047 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

```

Figura 6 – Dados fornecidos pela base de dados KDB para o etano.

Fonte: CHERIC (2016)

3.2 Tratamento dos Dados

Os dados coletados foram então tratados e organizados para facilitar sua análise. O *software* escolhido para esta tarefa foi o Microsoft Excel. No Excel os dados foram organizados de forma padronizada, com campos específicos para os átomos de carbono e de hidrogênio e também com os separadores decimais transformados para vírgulas, ao contrário do banco de dados que utiliza o padrão de separação por pontos.

A Figura 7 mostra os mesmos dados da Figura 6, após o tratamento recebido.

	A	B	C	D	E
1	x	y	z	atom	i
2	11,2845	-17,214	0,0965	C	1
3	11,2845	-15,682	0,0965	C	2
4					3
5					4
6					5
7					6
8					7
9					8
10					9
11					10
12	12,3252	-17,613	0,0965	H	1
13	10,7641	-17,613	0,9978	H	2
14	10,7641	-17,613	-0,8047	H	3
15	10,2437	-15,283	0,0965	H	4
16	11,8048	-15,283	0,9978	H	5
17	11,8048	-15,283	-0,8047	H	6
18					7

Figura 7 – Dados tratados do etano

Fonte: Autoria própria¹

3.3 Método de Análise

Para encontrar as correlações entre as estruturas moleculares e o número de octano optou-se por plotar gráficos no Microsoft Excel de diversas características das moléculas com seus NO já conhecidos em bancos de dados como o API45 e a *Phillips Petroleum Company*.

Características como o número de carbonos, comprimento molecular, momento de inércia, número de ramificações, massa molecular foram analisadas. Também foram feitas análises com combinações dessas propriedades de acordo com a necessidade.

Dessa forma buscou-se encontrar os melhores coeficientes de correlação entre os fatores analisados e a octanagem de cada hidrocarboneto. A escolha das características avaliadas teve como base principal os trabalhos apresentados na fundamentação teórica.

3.4 Cálculo do Centro de Massa

Com os dados de posição espacial de cada átomo de carbono a primeira característica dos hidrocarbonetos que foi analisada foi seu centro de massa. Essa informação é importante tanto para possíveis comparações com o NO da molécula

¹ Ilustrações e tabelas sem indicação de fonte são de Autoria Própria.

mas também para que se possa utilizar a posição do centro de massa como origem dos eixos cartesianos, visto que o origem dos eixos utilizada nos bancos de dados não é conhecida.

Para o cálculo do centro de massa foi utilizada a seguinte equação.

$$Cm = \frac{\sum_i (\vec{r}_i \cdot m_i)}{\sum_i m_i} \quad (4)$$

Onde r_i é a distância dos átomos com relação aos eixos (x, y ou z) e m_i é a massa atômica.

Com o centro de massa determinado é possível realizar cálculos com uma origem conhecida, sendo ela o próprio centro de massa da molécula.

3.5 Cálculo dos Momentos de Inércia

Com as coordenadas corrigidas pelo centro de massa foi realizado o cálculo do momento de inércia de cada átomo com relação a cada eixo. Esse cálculo foi realizado de acordo com Equação (5).

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (5)$$

Onde m_i é a massa atômica e r_i é a distância dos átomos com relação aos eixos, agora com a origem no centro de massa da molécula.

Tendo o momento de inércia de todas coordenadas calculou-se o momento polar de inércia de cada molécula através da Equação (6). O momento polar de inércia foi definido como uma característica importante pelo fato de levar em consideração tanto a geometria quanto a massa atômica.

$$J = I_x + I_y + I_z \quad (6)$$

Sendo J o momento polar de inércia da molécula.

3.6 Determinação do Comprimento das Moléculas

Outra característica molecular considerada importante foi o comprimento da molécula (L), visto que, de certa forma o comprimento pode representar a compacidade do hidrocarboneto. Para este trabalho foi definido o comprimento molecular como a distância entre o átomo mais distante do centro de massa da molécula e o átomo mais distante deste primeiro átomo. Assim representado pela Equação (7).

$$L = r_a \quad (7)$$

Sendo r_a a máxima distância entre o átomo mais distante do centro de massa e outro átomo da molécula.

Dessa forma foi possível calcular o comprimento de cada molécula de hidrocarboneto analisada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dada a grande diversidade de estruturas dos hidrocarbonetos analisados, neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos, de forma que a complexidade estrutural das moléculas é crescente. Com exceção dos n-alcenos, todos os dados de MON e RON utilizados nas comparações foram retirados do relatório do Projeto API 45.

4.1 Alcanos

Os alcanos (ou parafinas) são hidrocarbonetos acíclicos e alifáticos. Os alcanos possuem a fórmula geral C_nH_{2n+2} e, portanto, consistem inteiramente de átomos de carbono saturados e hidrogênio (IUPAC, 1997).

4.1.1 n-Alcanos

Os n-alcenos são alcanos que têm a peculiaridade de não possuírem nenhuma ramificação, dessa forma são ótimos candidatos para uma análise inicial devido a sua simplicidade estrutural, um exemplo de n-alceno é apresentado na Figura 8. Para os n-alcenos foram avaliadas as influências de 3 fatores na octanagem: número de átomos de carbono (#C), momento polar de inércia da molécula (J) e comprimento da molécula (L).

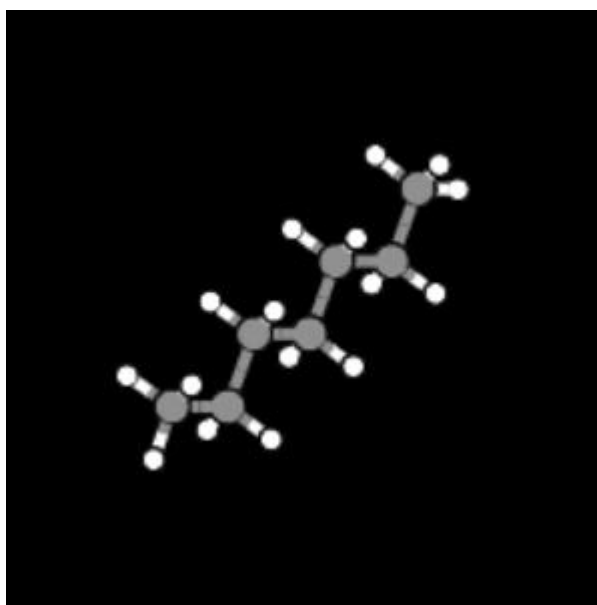


Figura 8 – n-heptano

Fonte: CHERIC (2016)

Especificamente para os n-alcenos os dados de octanagem são da *Phillips Petroleum Company* (1974), pois os n-alcenos de até 3 átomos de carbono possuíam inconsistências nos dados fornecidos pelo relatório API 45.

Quando o MON e o RON dos n-alcenos são representados como funções do número de átomos de carbono da molécula (#C), observa-se claramente que a octanagem diminui com o aumento do número de átomos de carbono. De maneira que, utilizando uma linha de tendência polinomial de segundo grau o coeficiente de determinação (R^2) é de 0,9886 como pode ser observado na Figura 9.

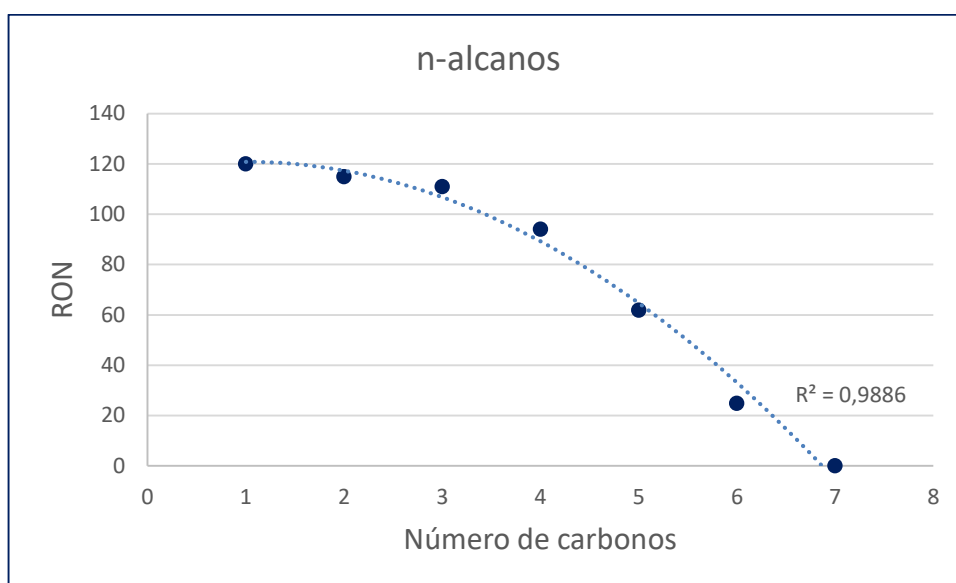


Figura 9 – Influência do número de carbonos (n-alcenos)

Para os n-alcenos o comprimento da molécula (L) está diretamente ligado ao número de carbonos já que eles não possuem ramificações. Sendo assim, os resultados para o comprimento (Figura 10) foram muito similares aos do número de átomos de carbono.

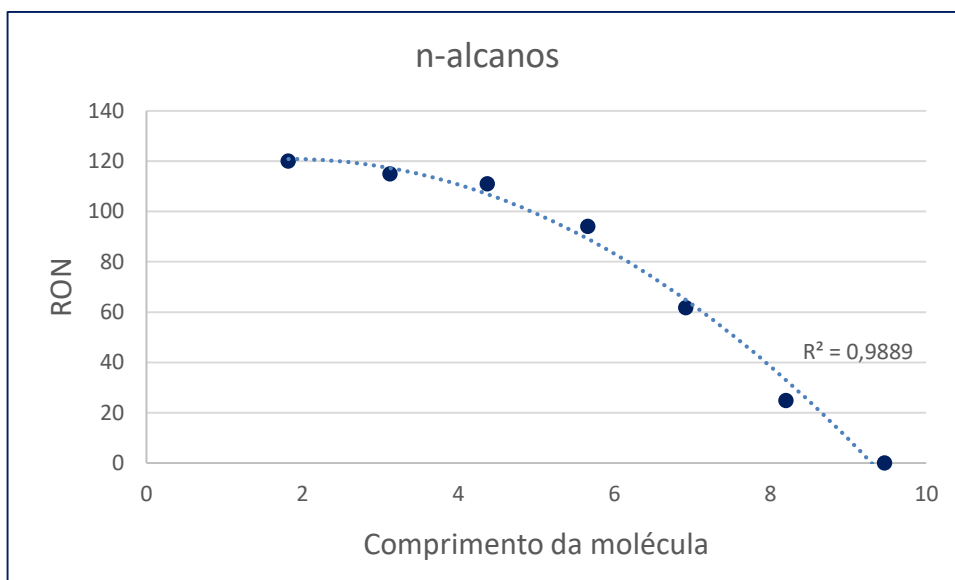


Figura 10 – Influência de L (n-alcenos)

Já ao comparar o momento polar de inércia (J) das moléculas observa-se que o NO também diminui com o aumento do momento polar de inércia. Esse resultado é esperado visto que, para os n-alcenos, J é crescente com #C. O resultado para J é ainda melhor, com R^2 de 0,9926 para RON (Figura 11). Curiosamente a curva de tendência tem característica convexa, ao contrário dos resultados de #C e de comprimento molecular.

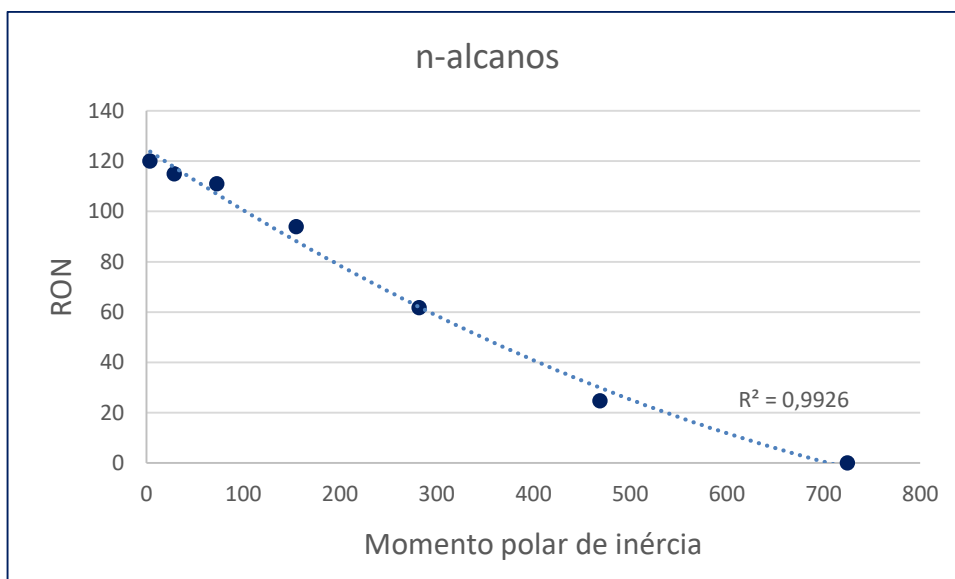


Figura 11 – Influência de J (n-alcenos)

Outros dois fatores utilizados nas comparações foram J dividido por L e J dividido pela massa molecular (MM). Os resultados foram ligeiramente inferiores

quando comparados com os de J e L individualmente, como é possível ser observado na Figura 12 e Figura 13.

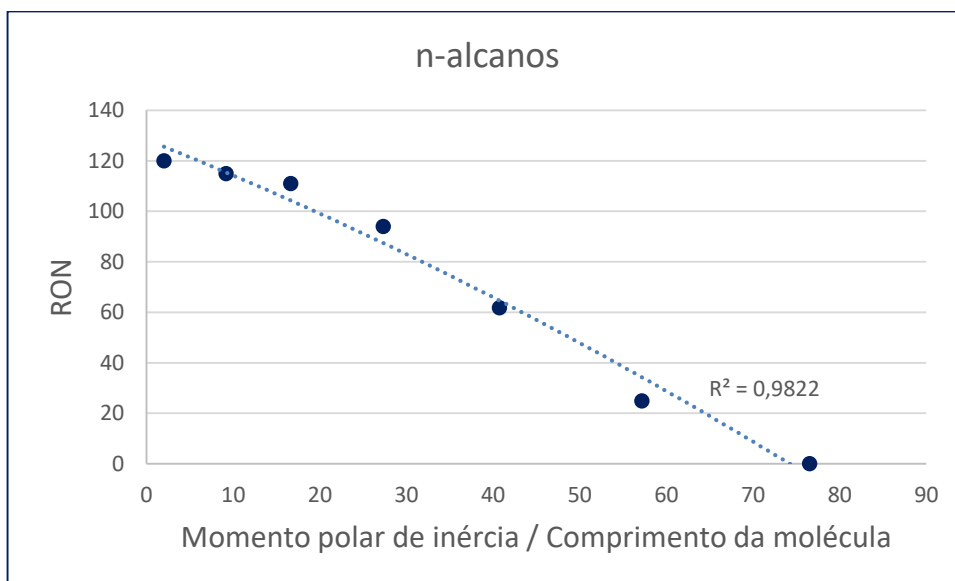


Figura 12 – Influência da razão J/L (n-alcenos)

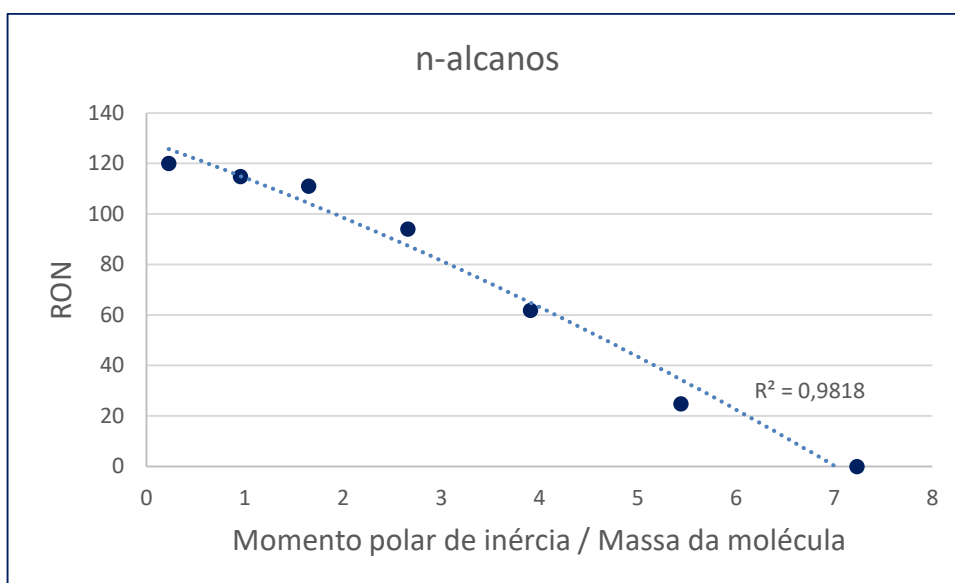


Figura 13 – Influência da razão J/MM (n-alcenos)

Entretanto, ao focar as comparações para os n-alcenos com NO inferior a 100, já que estes são comparados exclusivamente com uma mistura de isoctano e n-heptano, os resultados são ainda melhores.

Quando comparados #C e comprimento molecular (Figura 14) com RON, R^2 é 0,9945 e 0,9948, mas dessa vez em uma aproximação linear.

Agora, quando comparados a octanagem com o momento polar de inércia (Figura 15), ainda em uma aproximação polinomial de segundo grau, R^2 é igual a 0,9999 mostrando que para os n-alcenos de NO inferior a 100 o momento polar de inércia é intrinsecamente ligado à octanagem.

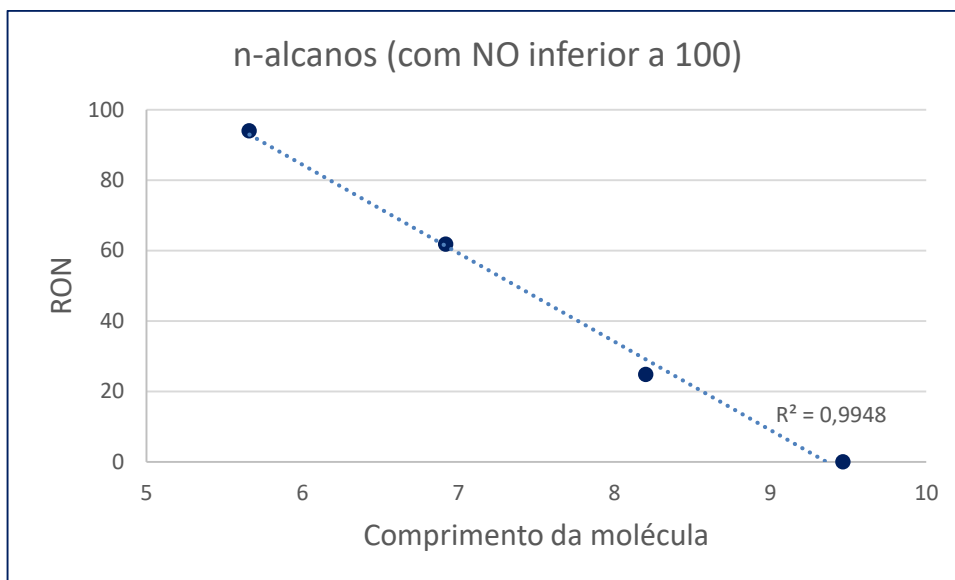


Figura 14 – Influência de L (n-alcenos com NO inferior a 100)

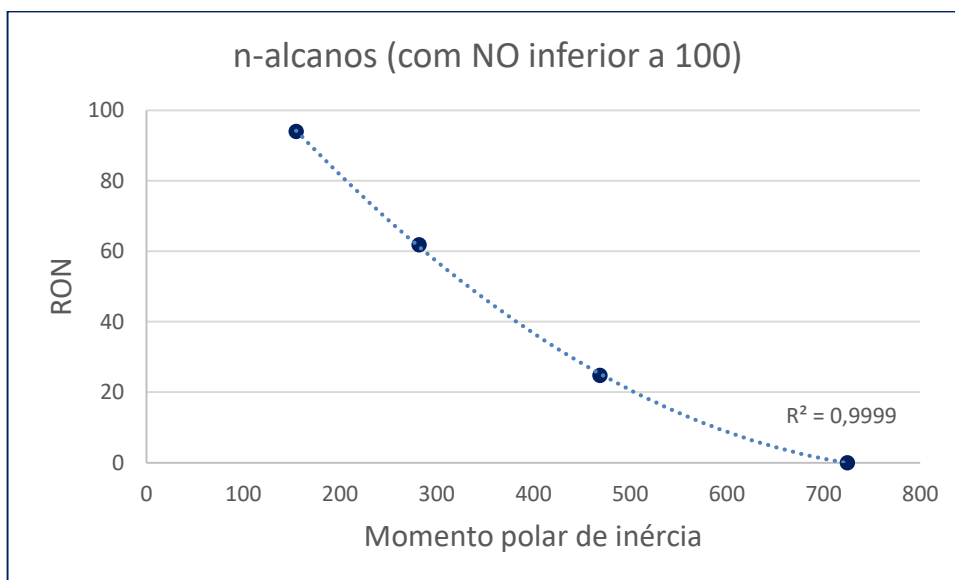


Figura 15 – Influência de J (n-alcenos com NO inferior a 100)

4.1.2 Alcanos ramificados

Os alcanos ramificados diferem dos n-alcenos pelo fato de possuírem ramificações em suas moléculas, um exemplo de alcano ramificado é apresentado na Figura 16.

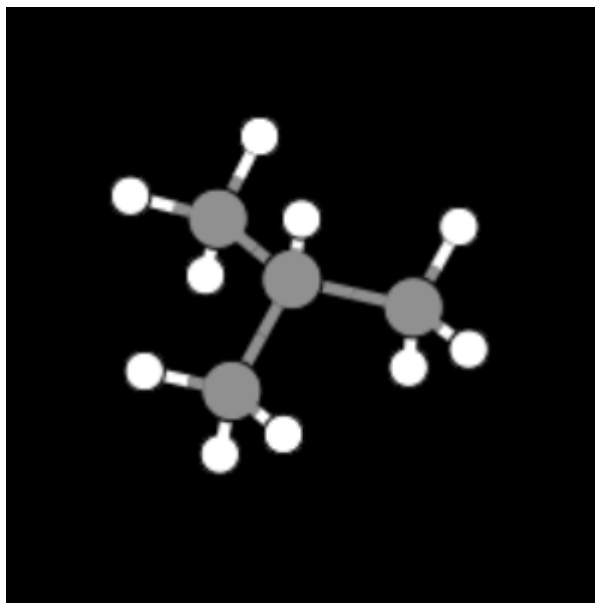


Figura 16 – iso-butano

Fonte: CHERIC (2016)

As mesmas comparações feitas para os n-alcanos foram realizadas para os alcanos ramificados, todas as avaliações envolvendo os alcanos foram realizadas usando curvas de tendência polinomiais de segunda ordem. Entretanto os resultados iniciais não mostraram uma relação tão clara quanto para os n-alcanos.

A Figura 17 mostra os resultados obtidos para o momento polar de inércia e para o comprimento molecular. Dada a grande dispersão de dados, ambos resultados deixam claro que esses fatores não são preponderantes para o número de octano dos alcanos ramificados.

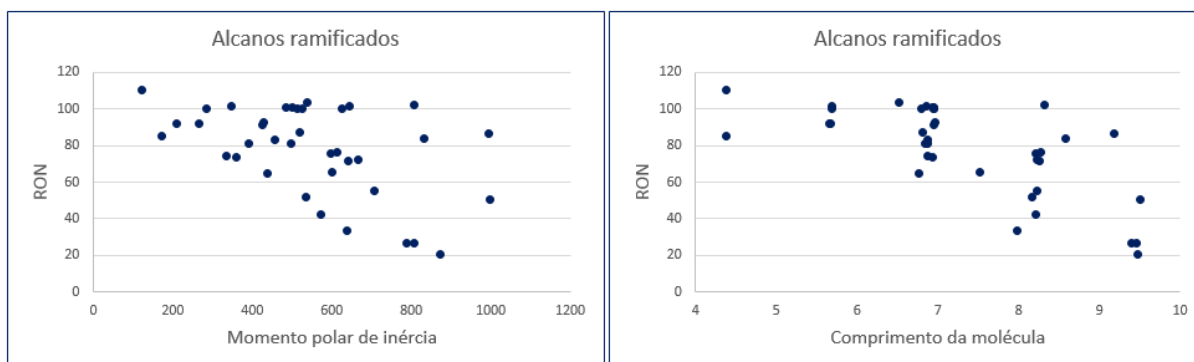


Figura 17 – Influência de J (esquerda) e L (direita) (alcanos ramificados)

Nas comparações utilizando J dividido por L e também J dividido por massa molecular os resultados foram similares, ou seja, mostraram uma grande dispersão, conforme mostrado na Figura 18.

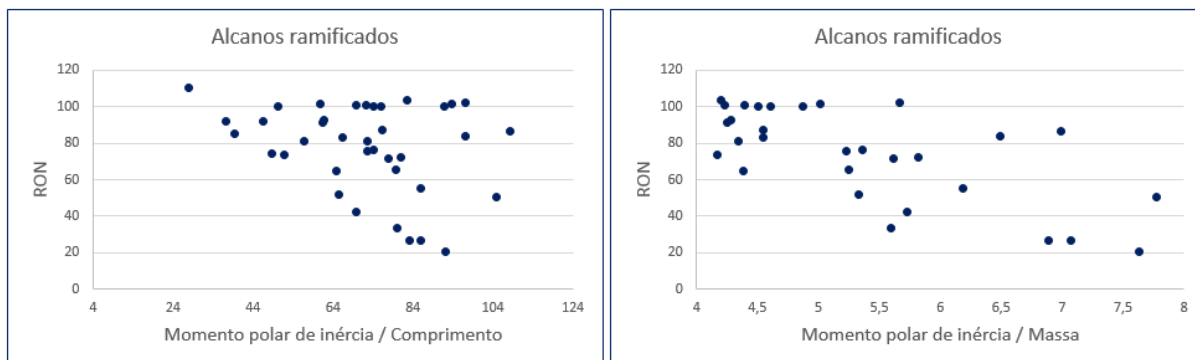


Figura 18 – Influência da razão J/L (esquerda) e J/MM (direita) (alcanos ramificados).

Com este resultado, mostrou-se necessário encontrar alguma outra característica das moléculas que tivesse maior influência sobre a octanagem. Desta maneira, quando comparados os alcanos ramificados com os n-alcanos percebe-se que a principal diferença entre eles está no fato de que uns possuem ramificações enquanto os outros não. Assim, decidiu-se considerar as ramificações nas comparações e percebeu-se que quando divididos pelo número total de ramificações da molécula, tanto o momento polar de inércia quanto o comprimento molecular forneceram resultados muito superiores do que quando não foram levadas em conta as ramificações.

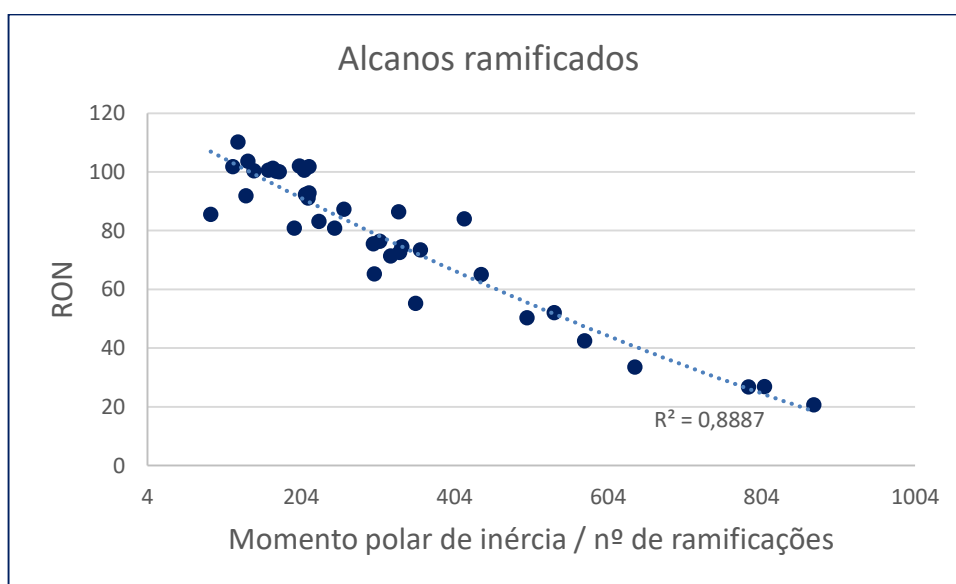


Figura 19 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados)

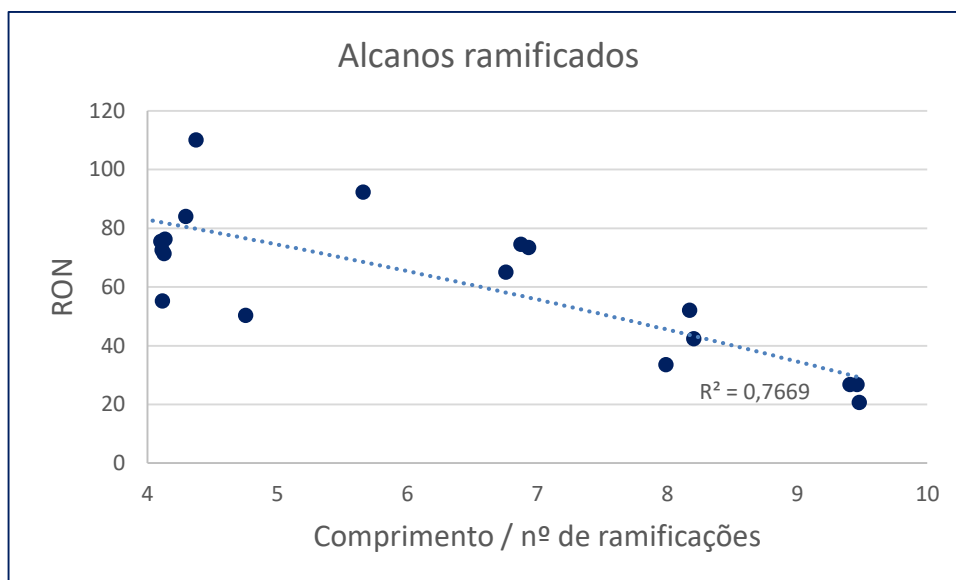


Figura 20 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados)

A Figura 19 mostra os resultados obtidos para J dividido pelo número de ramificações, com um R^2 de 0,8851 para uma aproximação polinomial de segundo grau. Já a Figura 20 mostra um R^2 de 0,7669 para L dividido pelo número de ramificações, para o mesmo tipo de aproximação.

Embora esses resultados mostraram-se superiores àqueles obtidos quando desconsideradas as ramificações das moléculas, decidiu-se estreitar ainda mais o grupo de hidrocarbonetos em estudo e analisar os mesmos resultados para o caso dos iso-alcanos. Os iso-alcanos são alcanos que possuem um grupo metil ligado ao segundo carbono de sua cadeia principal (UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2017).

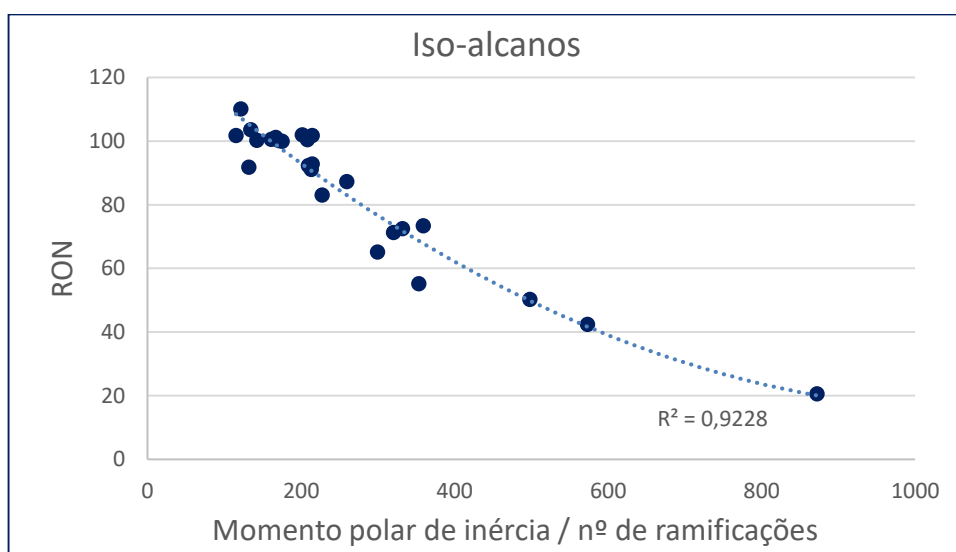


Figura 21 – Influência da razão J/#R (iso-alcanos)

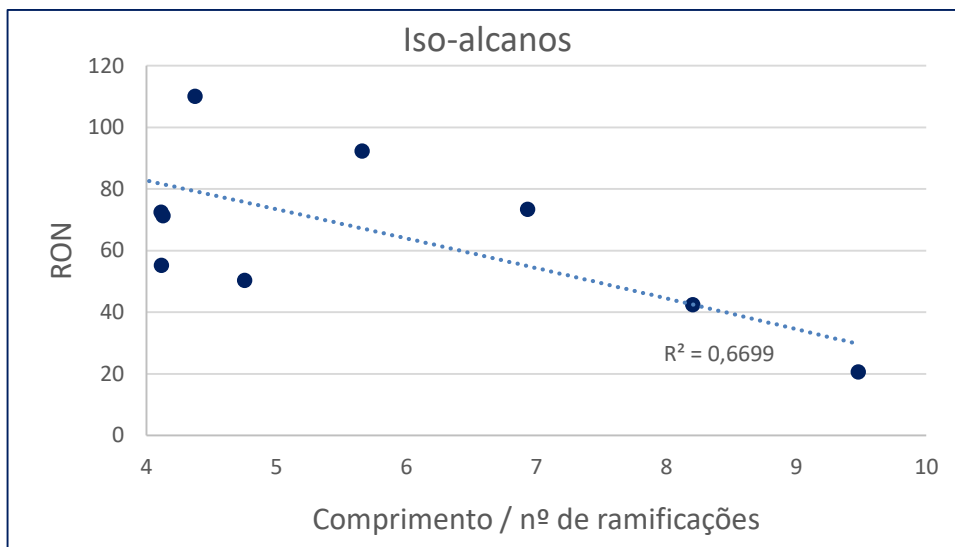


Figura 22 – Influência da razão L/#R (iso-alcanos)

Nesse caso, os resultados de J dividido por #R foram levemente melhores, obtendo-se R^2 de 0,9228. Já os resultados de L dividido por #R ficaram piores e mostraram R^2 de 0,6699.

É possível também focar em outro subgrupo dos alcanos ramificados: as moléculas que possuem um mesmo número de átomos de carbono. Fazendo as mesmas comparações para os alcanos ramificados de 8 átomos de carbono (16 moléculas) obtemos R^2 igual 0,9771 para comparação de J sobre #R e R^2 igual 0,9603 para comparação de L sobre #R, como é possível observar na Figura 23 e Figura 24.

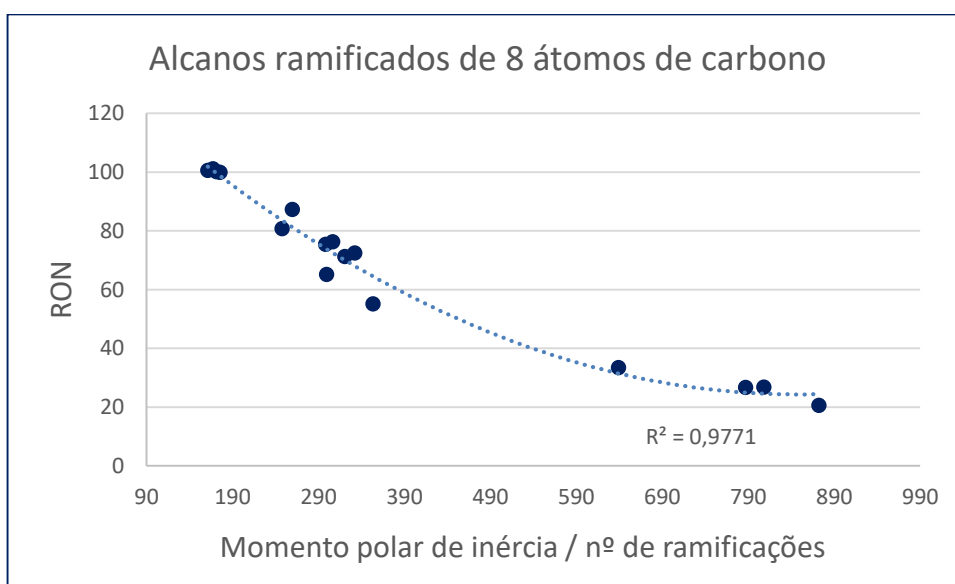


Figura 23 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados com #C=8)

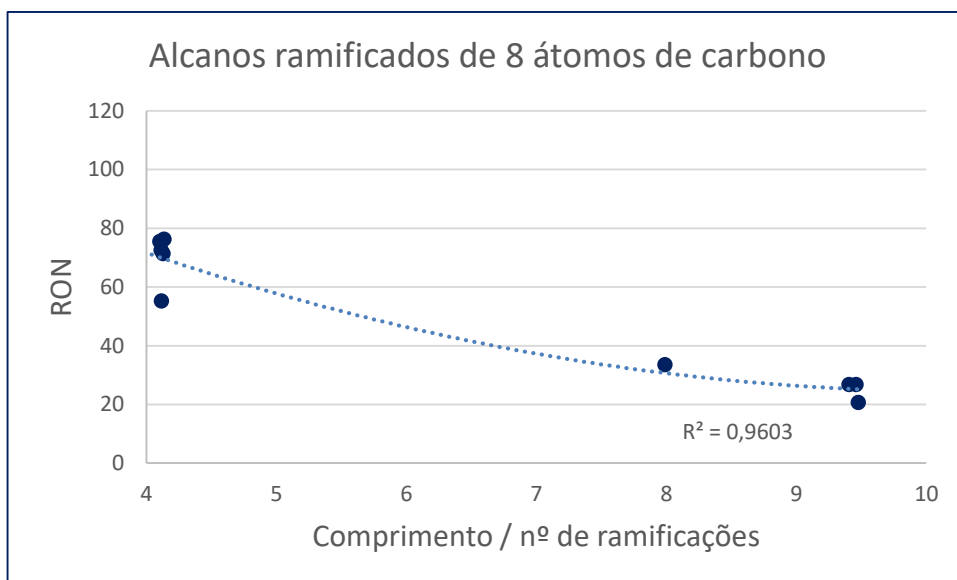


Figura 24 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados com #C=8)

Os mesmos fatores foram analisados para os grupos de alcanos ramificados com 7 e 9 átomos de carbono. Para o caso dos alcanos ramificados de 9 átomos de carbono os resultados podem ser observados nas Figura 25 e Figura 26, as quais mostram que o coeficiente de correlação R^2 resultou superior a 0,9.

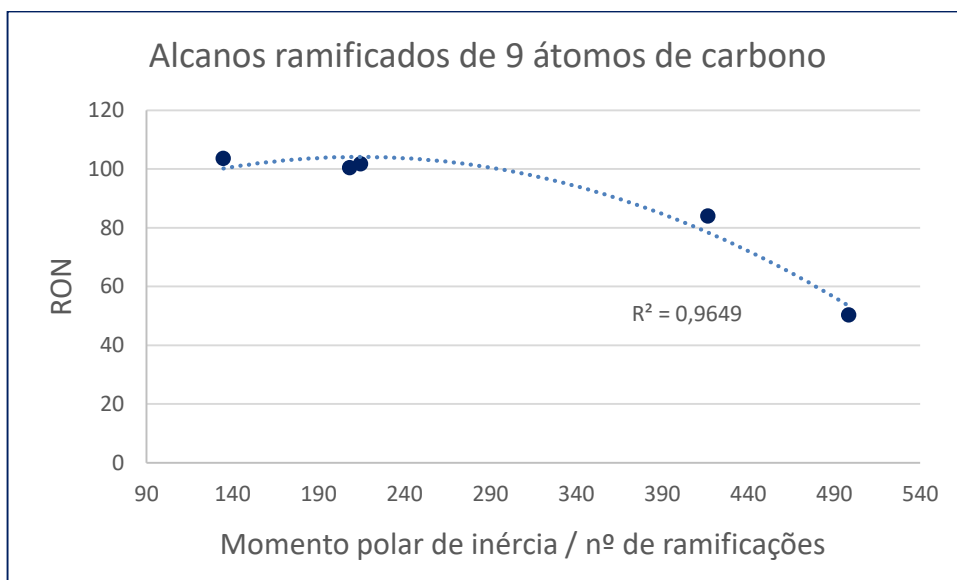


Figura 25 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados com #C=9)

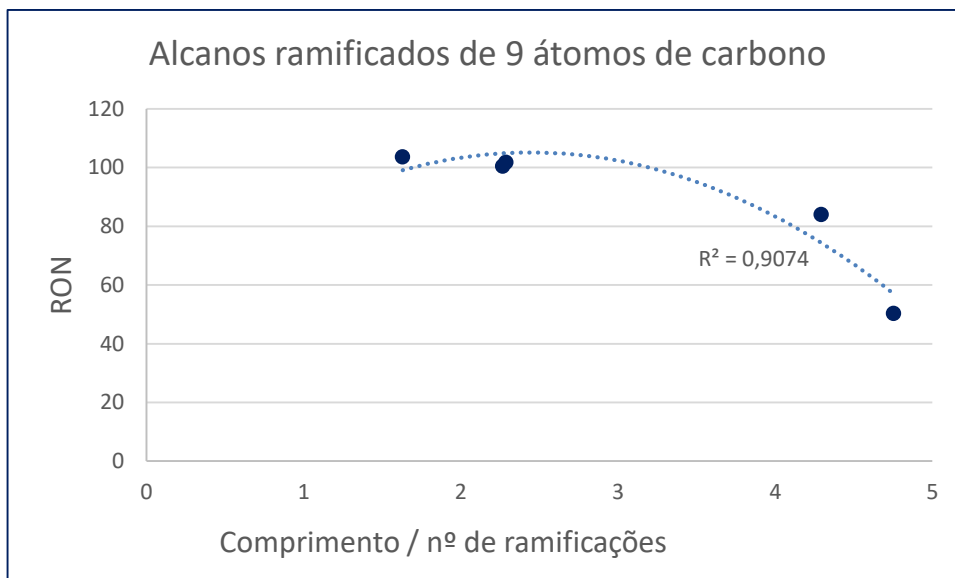


Figura 26 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados com #C=9)

Já para os alcanos ramificados de 7 átomos de carbono os resultados mostraram uma influência menor dos fatores analisados sobre os números de octano, com R² próximo a 0,76 (Figura 27 e Figura 28). Cumpre fazer notar que para os alcanos ramificados de 7 e de 9 átomos de carbono as curvas de tendência mostraram concavidade para baixo, enquanto que para os de 8 átomos de carbono a concavidade foi para cima.

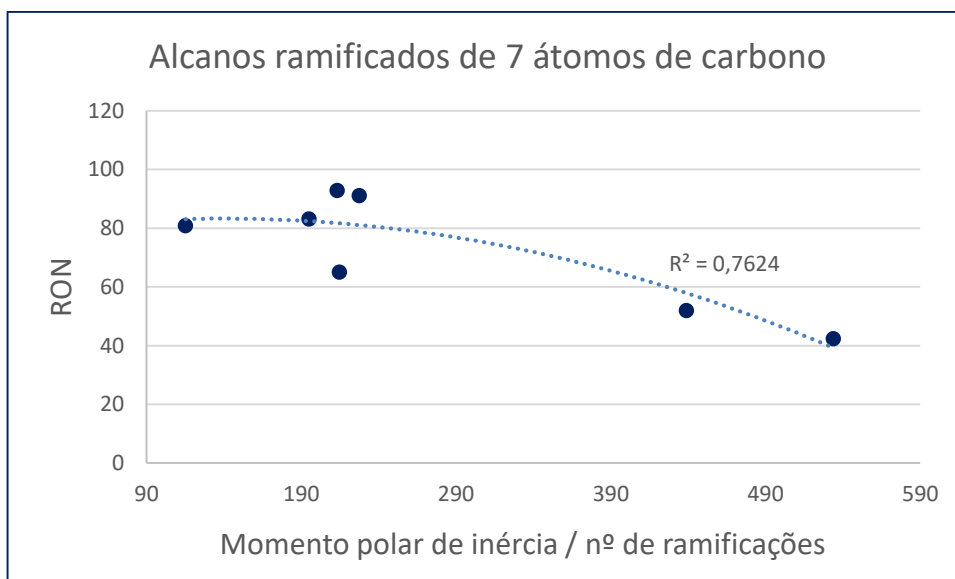


Figura 27 – Influência da razão J/#R (alcanos ramificados com #C=7)

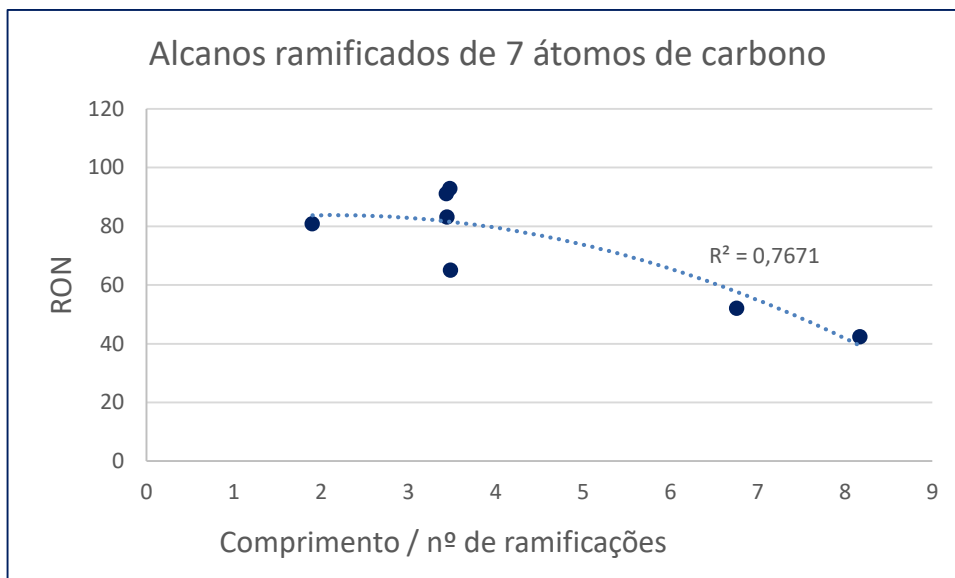


Figura 28 – Influência da razão L/#R (alcanos ramificados com #C=7)

4.2 Alcenos

Os alcenos, também conhecidos como olefinas, são hidrocarbonetos acíclicos e insaturados com uma ligação dupla entre carbonos. Os alcenos analisados aqui são a série homóloga de moléculas com apenas uma ligação dupla. Sua fórmula geral é C_nH_{2n} (IUPAC, 1997). Um exemplo de alceno é apresentado na Figura 29.

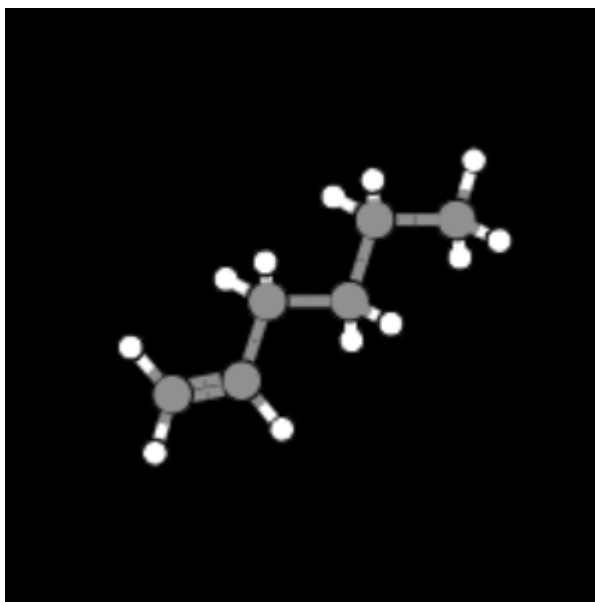


Figura 29 – 1-hexeno

Fonte: CHERIC (2016)

Todas as comparações envolvendo os alcenos são realizadas com curvas de tendência polinomiais de segunda ordem. De início os mesmos testes comparando apenas J e L foram realizados para os alcenos, mas como esperado, visto que os alcenos são similares aos alcanos mas com a complexidade adicional de possuírem ligações duplas, os resultados mostraram que J e L individualmente não são fatores preponderantes na octanagem desses hidrocarbonetos. Ainda assim, é possível perceber uma tendência decrescente na medida em que as moléculas ficam maiores. Esses resultados iniciais são apresentados na Figura 30 e Figura 31.

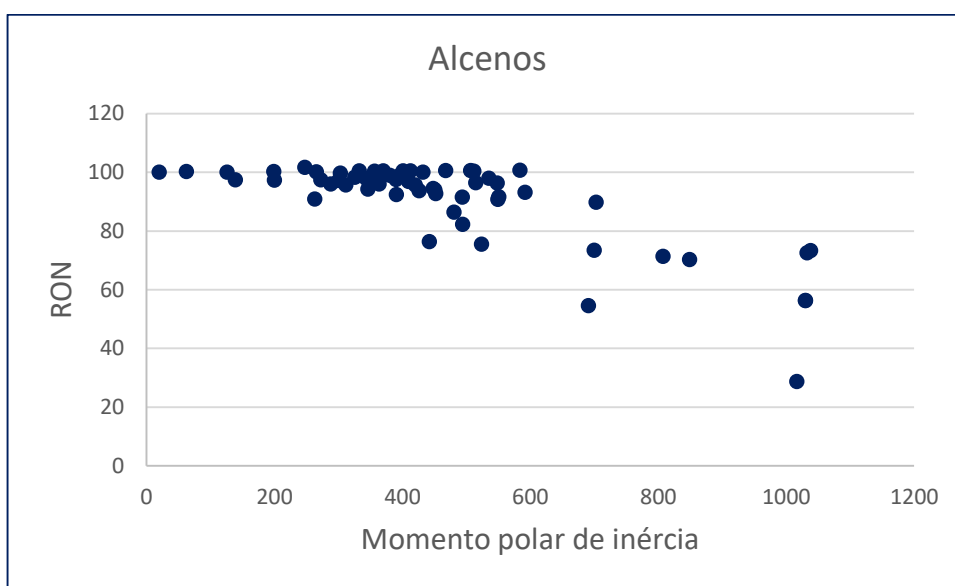


Figura 30 – Influência de J (alcenos)

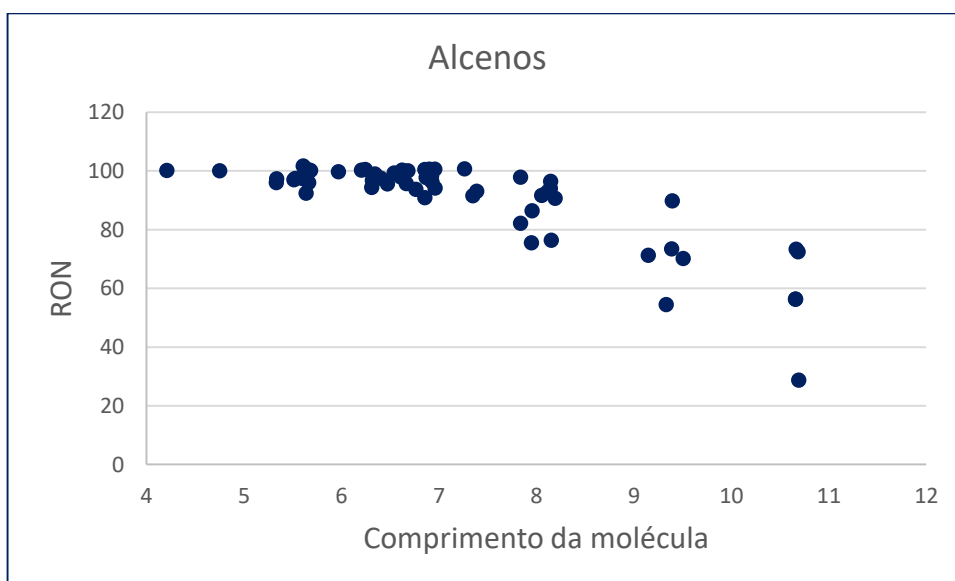


Figura 31 – Influência de L (alcenos)

O passo seguinte foi analisar os fatores que apresentaram bons resultados nos alcanos: J dividido por #R e L dividido por #R. Entretanto, como existem alcenos com e sem ramificações, eles foram analisados em dois grupos separados.

4.2.1 Alcenos sem ramificações

Para os alcenos sem ramificações foram analisados J e L com resultados similares aos encontrados nas moléculas sem ramificações dos alcanos (n-alcanos), entretanto, com maior dispersão dos valores. Esses resultados são apresentados na Figura 32 e Figura 33.

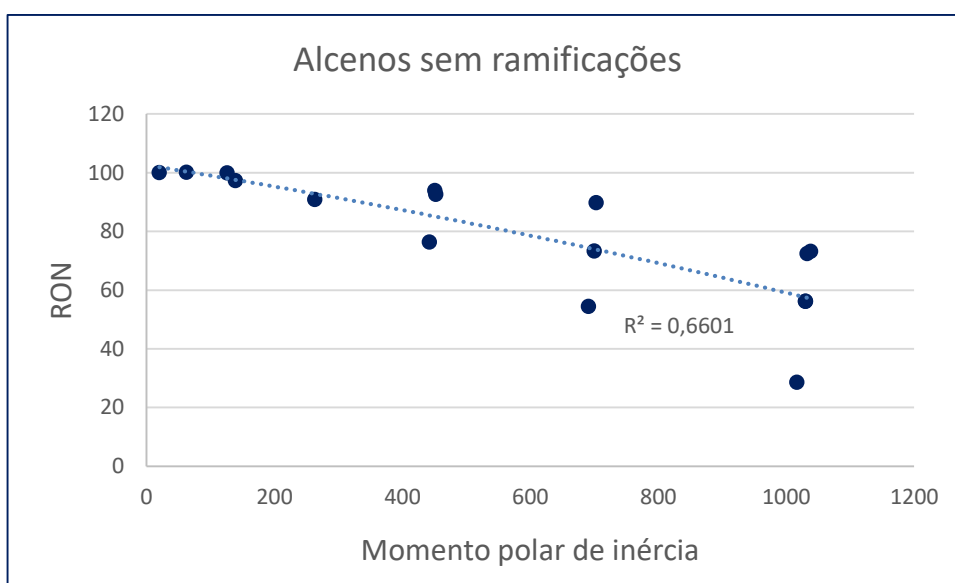


Figura 32 – Influência de J (alcenos sem ramificações)

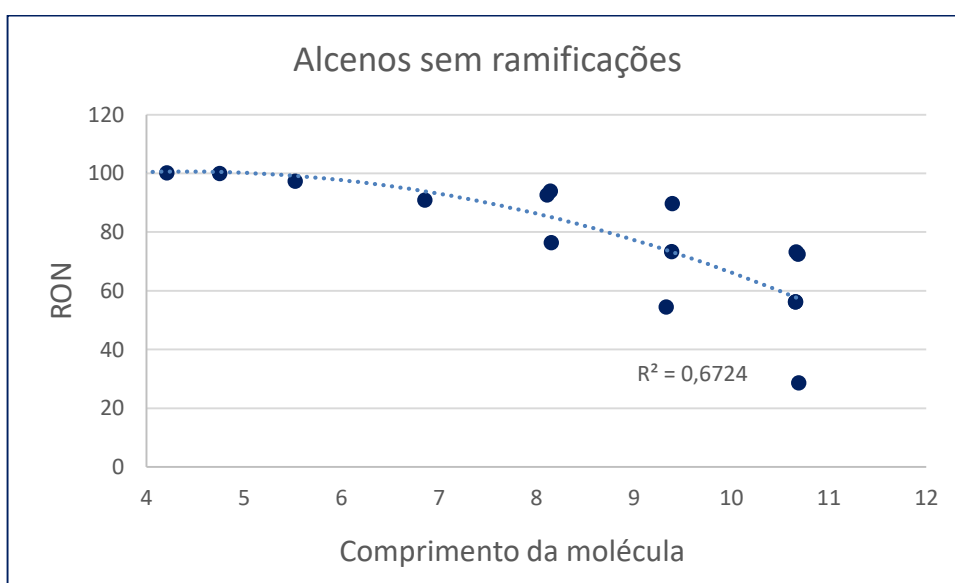


Figura 33 – Influência de L (alcenos sem ramificações)

Ao analisar os pontos que mais se distanciam da linha de tendência percebeu-se que quase todos eles têm a característica comum de serem isômeros *cis* ou *trans*. A isomeria geométrica, ou ainda isomeria cis-trans, é um tipo de isomeria espacial que ocorre nos alcenos. Isômeros cis-trans possuem mesma fórmula molecular e mesma fórmula estrutural plana, porém se diferenciam na estrutura espacial molecular (IUPAC, 1997). Um exemplo de alcenos com isomeria cis-trans pode ser observado na Figura 34.

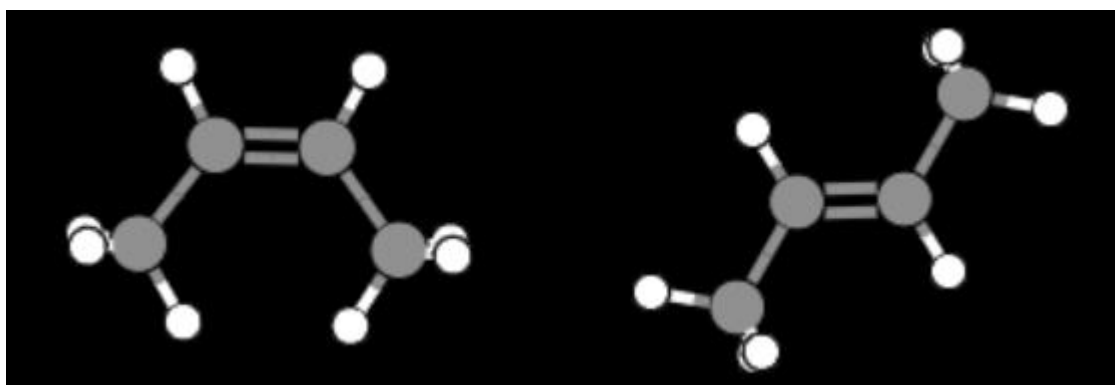


Figura 34 – cis-2-buteno (esquerda) e trans-2-buteno (direita)

Fonte: CHERIC (2016)

Assim, ao analisar os alcenos sem ramificações que não possuem isomeria cis-trans foram obtidos resultados muito interessantes, com R^2 de 0,9951 para J e R^2 de 0,9974 para L. Isso mostra que o fato de um alceno possuir isomeria cis-trans tem grande influência em sua octanagem. Esses resultados podem ser observados na Figura 35 e Figura 36.

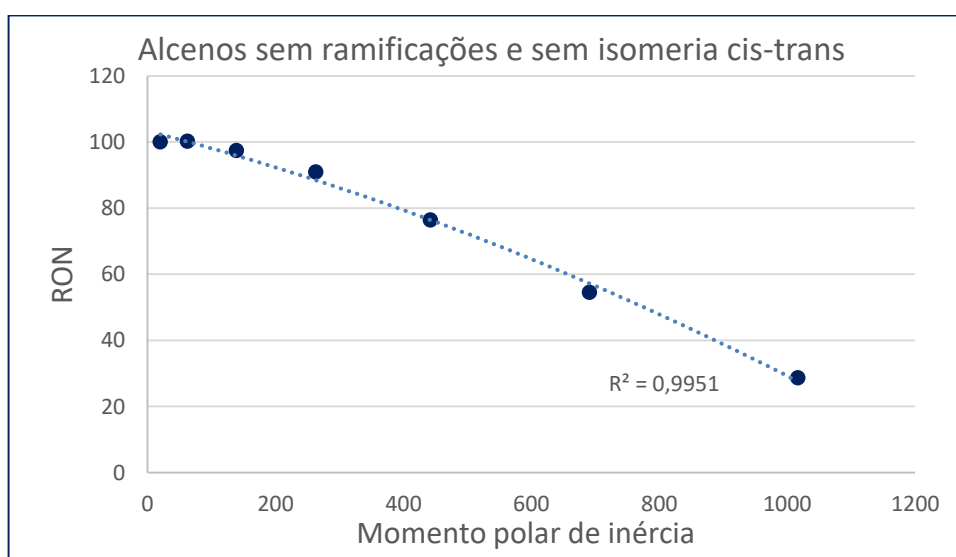


Figura 35 – Influência de J (alcenos sem ramificações e sem isomeria cis-trans)

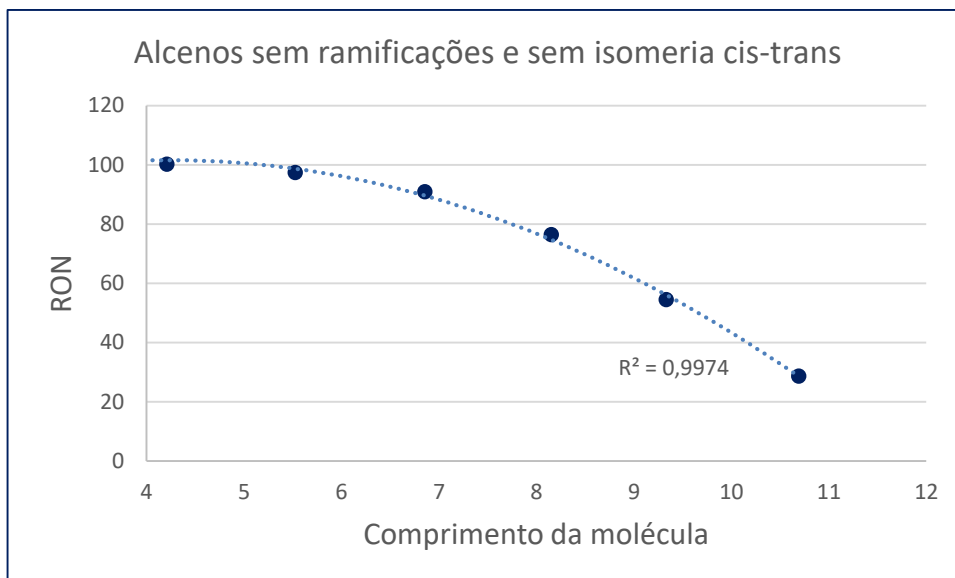


Figura 36 – Influência de L (alcenos sem ramificações e sem isomeria cis-trans)

4.2.2 Alcenos ramificados

Para os alcenos ramificados, durante os testes de J e L os valores de R² foram 0,5825 e 0,7133, respectivamente (Figura 37 e Figura 38). Esses resultados também mostram que outros fatores são influenciadores na octanagem além de J e L apenas.

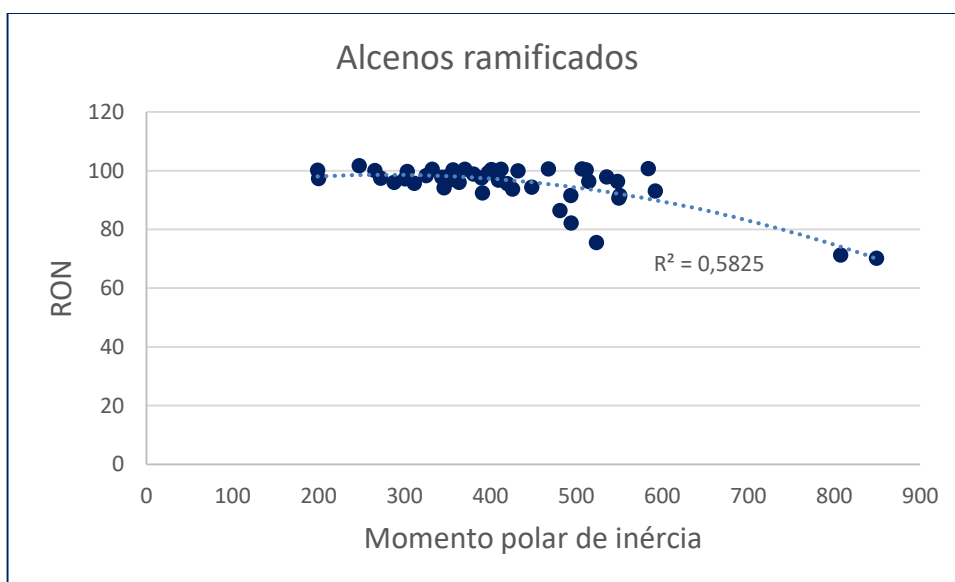


Figura 37 – Influência de J (alcenos ramificados)

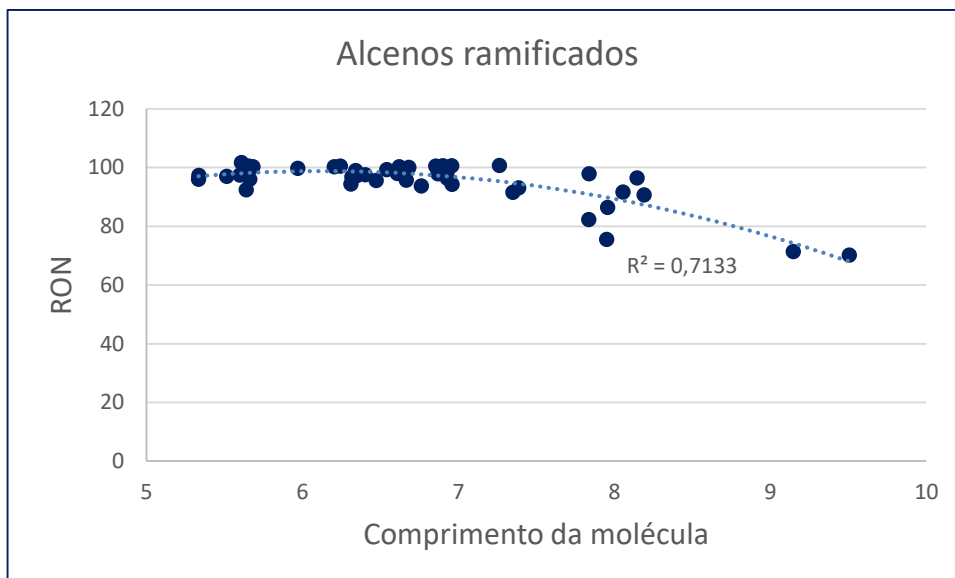


Figura 38 – Influência de L (alcenos ramificados)

O próximo passo foi analisar a influência das ramificações através de J dividido por #R e L dividido por #R. Com relação a J os resultados foram superiores àqueles obtidos quando desconsideradas as ramificações, com R^2 de 0,7677. Já com relação a L, os resultados foram inferiores, sendo R^2 igual a 0,6872. Isso mostra que as ramificações tem efeito significativo na octanagem. Esses resultados são indicados na Figura 39 e Figura 40.

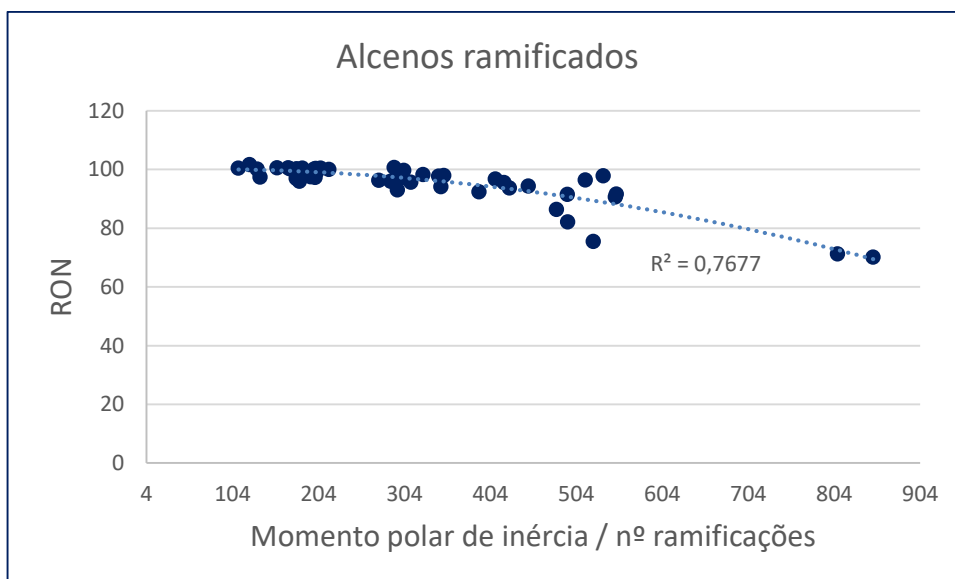


Figura 39 – Influência da razão J/#R (alcenos ramificados)

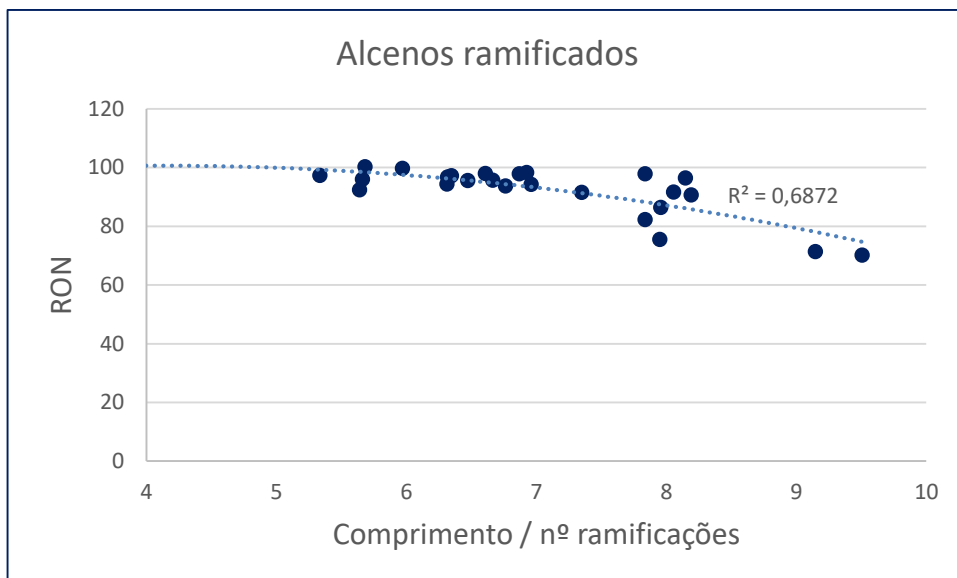
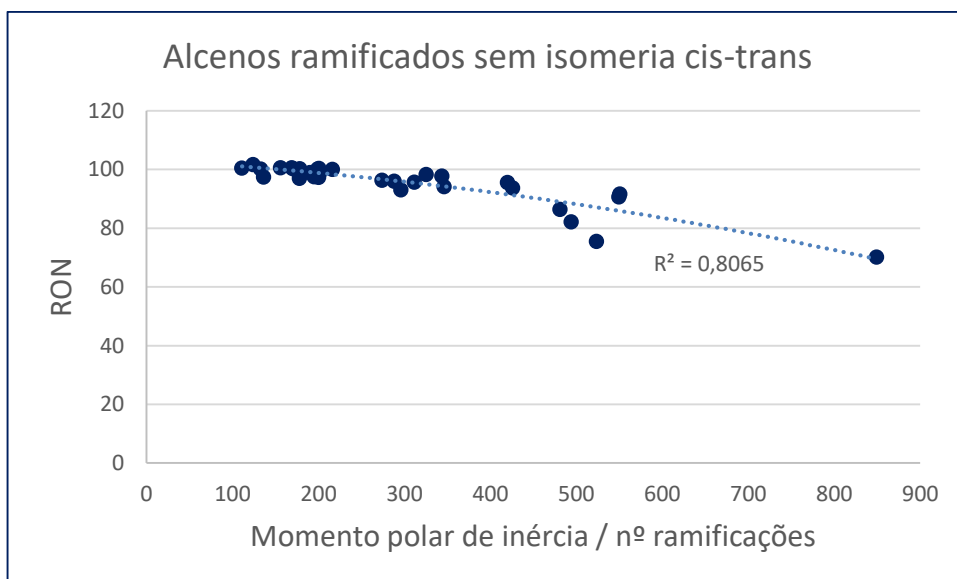


Figura 40 – Influência da razão L/#R (alcenos ramificados)

Assim como para os alcenos sem ramificações, foram analisadas as moléculas excluindo-se os hidrocarbonetos que apresentavam isomeria cis-trans, e, como esperado, os resultados foram superiores do que quando tal exclusão não foi feita. No caso de J dividido por #R, o valor de R^2 foi de 0,8065 (Figura 41), já para L dividido por #R, R^2 foi 0,7455 (Figura 42). Isso mostra que para esses alcenos as ramificações e também a isomeria cis-trans têm influência no número de octano.



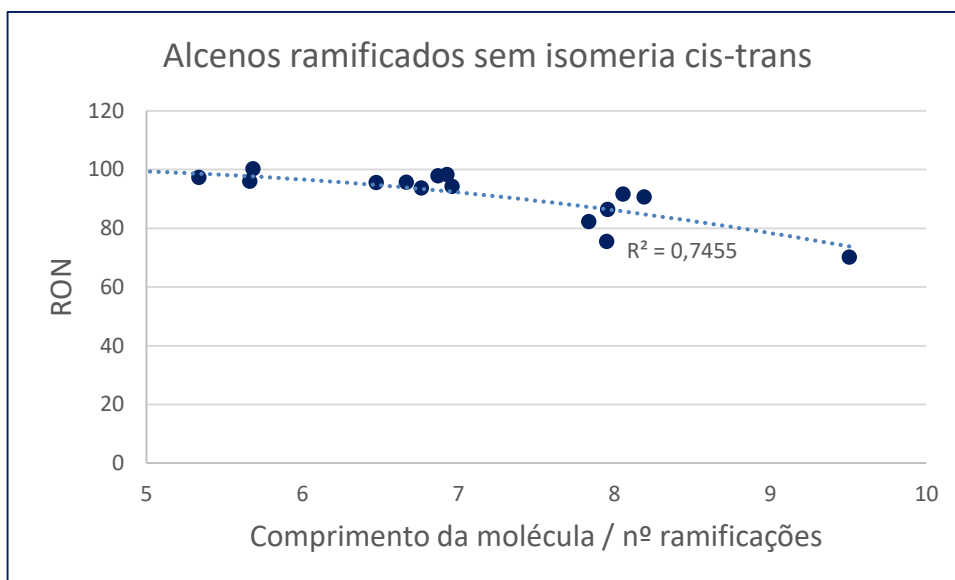


Figura 42 – Influência da razão L/#R (alcenos ramificados sem isomeria cis-trans)

4.3 Compilação dos Resultados

Tabela 4 – Compilação dos resultados das comparações

Hydrocarbonetos	#C	J	L	J / #R	L / #R
n-Alcanos	0,9886	0,9926	0,9889	-	-
n-Alcanos (NO inferior a 100)	0,9945	0,9999	0,9948	-	-
Alcanos ramificados	0,1427	0,2406	0,5408	0,8887	0,7669
Iso-alcanos	0,1191	0,3632	0,6617	0,9228	0,6699
Alcanos ramificados (7 #C)	-	0,8168	0,7770	0,7624	0,7671
Alcanos ramificados (8 #C)	-	0,8437	0,7813	0,9771	0,9603
Alcanos ramificados (9 #C)	-	0,9922	0,9978	0,9648	0,9074
Alcenos	0,1972	0,6876	0,7549	-	-
Alcenos sem ramificações	0,6739	0,6601	0,6724	-	-
Alcenos sem ramificações e sem isomeria cis-trans	0,9983	0,9951	0,9974	-	-
Alcenos ramificados	0,0848	0,5825	0,7173	0,7677	0,6872
Alcenos ramificados sem isomeria cis-trans	0,0560	0,3110	0,7531	0,8065	0,7455

As comparações mais relevantes foram compiladas na Tabela 4 para facilitar as análises e interpretações dos resultados. A Tabela 4 mostra os valores de R^2 de cada grupo de hidrocarbonetos e os respectivos fatores que foram utilizados na análise.

Ao analisar a Tabela 4 é possível perceber que o número de átomos de carbono da molécula tem grande influência apenas em hidrocarbonetos de estrutura mais simples, nesse caso apenas os n-alcenos e alcenos sem ramificações e sem isomeria cis-trans (que são, de certa forma, n-alcenos com uma ligação dupla entre carbonos). À medida que as moléculas têm sua complexidade estrutural aumentada, seja com a adição de ramificações ou isomeria, percebe-se que fatores como o momento polar de inércia e o comprimento das moléculas têm influência maior na octanagem dos hidrocarbonetos. Já no caso das moléculas com ramificações vale destacar que os fatores de J dividido por $\#R$ e L dividido por $\#R$ se mostraram grandes influenciadores do NO. É importante notar que esses dois últimos fatores levam em consideração a estrutura tridimensional das moléculas e suas ramificações.

Comparando os resultados aqui obtidos para as parafinas (n-alcenos e alcenos ramificados) com os obtidos por Meusinger e Moros (Tabela 3) e é possível notar que em alguns casos o R^2 obtido neste trabalho foi superior. Note-se que os resultados de Meusinger e Moros também exibem R^2 que diminui na medida em que a complexidade das moléculas aumenta.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que à medida que as moléculas ficam mais complexas, outros fatores passam a ter influência no valor da octanagem. Assim, por exemplo, o número de átomos de carbono pode perder sua influência para outros fatores, como por exemplo o número e o tipo de ramificações das moléculas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como parte do presente trabalho foi conduzida uma revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados à detonação e a octanagem dos combustíveis. Foram analisados trabalhos que tratam sobre o levantamento de dados experimentais de números de octano de hidrocarbonetos, sobre as características estruturais das moléculas e sobre o tratamento desses dados. Além disso, foram feitas avaliações da influência que alguns fatores exercem sobre a octanagem dos hidrocarbonetos.

Diversas características moleculares foram analisadas, testadas e comparadas com os números de octano previamente conhecidos de hidrocarbonetos. Propriedades como número de carbonos, momento polar de inércia, comprimento molecular, número de ramificações e também combinações desses itens foram analisadas de forma a encontrar as características moleculares que têm maior ou menor relação com o NO dos hidrocarbonetos.

Para moléculas mais simples, como os n-alcenos e alcenos sem ramificações nem isomeria cis-trans as análises mostraram resultados consistentes para várias características consideradas, já para moléculas com ramificações um dos fatores com resultados mais interessantes foi o momento polar de inércia dividido pelo número de ramificações. Sendo que, no geral o número de octano parece ter grande influência do momento polar de inércia. Isso é interessante já que o momento polar de inércia leva em consideração a massa de cada átomo da molécula e sua posição tridimensional. Além disso, nenhum dos trabalhos estudados como referência empregava esse fator em suas análises.

Para a continuidade do presente trabalho, sugere-se analisar a influência da estrutura molecular em hidrocarbonetos mais complexos, com a presença de anéis aromáticos por exemplo, de forma a continuar a busca de um método de estimar o NO a partir da estrutura tridimensional dos hidrocarbonetos e, ainda, possivelmente aplicar essa metodologia para estimar a octanagem de gasolinas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário estatístico de 2016**. Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 28 de outubro 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto**. Portaria n. 309, de 27 de dezembro de 2001. Diário Oficial da União, 28 dezembro de 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Gasolina**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina>>. Acesso em: 28 de outubro 2016.

ALBAHRI, T. A. **Strutural Group Contribution Method for Predicting the Octane Number of Pure Hydrocarbon Liquids**. Ind. Eng. Chem. Res. 2003. 657-662 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2699-99: standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel**. West Conshohocken, 1999. 49 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2700-99: standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel**. West Conshohocken, 1999. 60 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 4814-16d Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel**.

ANDRADE, J. M., MUNIATEGUI, S., PRADA, D. **Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT- m.i.r. and PLS**. Fuel, 1997. v. 76, 1035-1042 p.

API. **Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons**. ASTM Special Publication n. 225. 1958.

BALABAN et al. **Structure property analysis of octane numbers for hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, alkenes)**. Match no. 28. 1992. 13-27 p.

BALABAN, A. T. **Chemical Graph Theory and the Sherlock Holmes Principle.** **HYLE – International Journal for Philosophy of Chemistry**, Vol. 19. 2013. 107-134 p.

BARBEIRA, P. JS. et al. **Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression.** *Fuel*, v. 97, p. 131-136, 2012.

BONDI, A. **van der Waals volumes and radii.** *The Journal of physical chemistry*, v. 68, n. 3, p. 441-451, 1964.

BOYD, T. A. **Standard Engine for Fuel Tests.** *SAE Journal* 24 de Fevereiro de 1929. 212 p.

CHERIC. **Korean Thermophysical Properties Data Bank.** Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/>>. Acesso em: 28 de outubro de 2016.

EDGAR, G. **Measurement of Knock Characteristics of Gasolines in Terms of a Standard Fuel.** *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 19. 1927. 145 p.

FRANCIS, A. W. **Relations between Physical Properties of Paraffin Hydrocarbons.** *Ind. Eng. Chem.* 1941. 554-560 p.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals.** New York: McGraw-Hill, 1988.

HOSOYA, H. **Chemical Meaning of Octane Number Analyzed by Topological Indices.** *Croatica Chemica Acta CCACAA* 75 (2). 2002. 433-445 p.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.** McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

KETTERING, C. F. **Motor Design and Fuel Economy.** *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 17, n. 11, p. 1115-1116, 1925.

KETTERING, C. F. **The effect of the molecular structure of fuels on the power and efficiency of internal combustion engines.** 108th meeting of American Chemical Society. New York, NY. 1944.

KETTERING, C. F. **The Effect of the Molecular Structure of Fuels on the Power and Efficiency of Internal Combustion Engines.** Industrial & Engineering Chemistry, v. 36, n. 12, p. 1079-1085, 1944.

KIRK, O. **Encyclopedia of Chemical Technology.** [s.l.]: M.Howe-Grant. 1993.

KNOP et al. **A linear-by-mole blending rule for octane numbers of n-heptane/iso-octane/toluene mixtures.** Fuel 115. 2014. 666-673 p.

LIVINGSTON, H. K. **Knock Resistance of Pure Hydrocarbons. Correlation with Chemical Structure.** Industrial & Engineering Chemistry, v. 43, n. 12, p. 2834-2840, 1951.

MARSHALL, E. L. **Early Liquid Fuels and the Controversial Octane Number Tests.** 2011.

MELLO, P., MORAES, J. E. B. **Módulo Experimental Para Determinação Da Octanagem De Combustíveis.** Porto Alegre, 2003.

Method and Means for Using Low Compression Fuels. US Patent #1635216, filed Jan 3, 1924.

MEUSINGER, R.; MOROS, R. **Application of genetic algorithms and neural networks in analysis of multicomponent mixtures by NMR-spectroscopy.** Software-Development in Chemistry, Vol. 10, Frankfurt, 1996.

MEUSINGER, R.; MOROS, R. **Determination of quantitative structure–octane rating relationships of hydrocarbons by genetic algorithms.** Chemometrics and intelligent laboratory systems, v. 46, n. 1, p. 67-78, 1999.

MITCHELL, M. **An introduction to genetic algorithms.** MIT press, 1998.

NIKOLAOU et al. **A new non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data.** Fuel 83. 2004. 517-523 p.

OTT, L. S.; SMITH, B. L.; BRUNO, T. J. **Experimental test of the Sydney Young equation for the presentation of distillation curves.** The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 40, n. 9, p. 1352-1357, 2008.

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY. **Phillips 66 Reference Data for Hydrocarbons and Petro-Sulfur Compounds**. Boletim n. 521, 1962 (revisado em 1974).

REBOUÇAS, M. V. et al. **Avaliação da qualidade da gasolina automotiva formulada a partir de diferentes correntes petroquímicas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Mundo Virtual, 2003.

STUART, B. **Infrared spectroscopy**. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA. **Nomenclature of Alkanes**. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/Core/Organic_Chemistry/Alkanes/Nomenclature_of_Alkanes>. Acesso em: 22 de maio de 2017.

VAN LEEUWEN et al. **Octane number prediction based on gas chromatographic analysis with non-linear regression techniques**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 25. 1994. 325-340 p.

WERNER, D., REGLITZKY A., SCHÜTZE, A. REDERS, K. **Automotive Fuels** (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) Wiley-VCH, Weinheim. 2007.

WU, Y. **Molecular Management For Refining Operations**, Doctoral Thesis, University of Manchester, 2010.