



MESTRADO EM REGULAÇÃO
DA INDÚSTRIA DE ENERGIA



Energia Elétrica, Petróleo, Gás Natural e Petroquímica

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE SOLVENTES NOS PARÂMETROS FÍSICO- QUÍMICOS QUE CARACTERIZAM A QUALIDADE DA GASOLINA AUTOMOTIVA

SELMO QUEIROZ ALMEIDA

**Salvador
Novembro - 2002**

UNIVERSIDADE SALVADOR
MESTRADO EM REGULAÇÃO DA INDÚSTRIA DE ENERGIA

**ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE SOLVENTES NOS
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS QUE CARACTERIZAM
A QUALIDADE DA GASOLINA AUTOMOTIVA**

Selmo Queiroz Almeida

Dissertação apresentada à Universidade Salvador, como parte das exigências do Curso de Mestrado Profissional em Regulação da Indústria de Energia, área de concentração em Tecnologia da Energia, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Co-Orientador

Prof. Dr. Paulo Roberto Britto Guimarães

Salvador
Novembro - 2002

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE SOLVENTES NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS QUE CARACTERIZAM A QUALIDADE DA GASOLINA AUTOMOTIVA

Selmo Queiroz Almeida

Dissertação apresentada à Universidade Salvador, como parte das exigências do Curso de Mestrado Profissional em Regulação da Indústria de Energia, área de concentração em Tecnologia da Energia, para obtenção do título de “Mestre”.

DEFESA em 22 de novembro de 2002

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes (UNIFACS)	Membro
Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho	Membro
Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira	Orientador

Salvador
Novembro - 2002

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Leonardo Sena Gomes Teixeira, pela dedicação na orientação deste trabalho e pela nossa amizade.

Ao “Programa de Formação Profissional para a Indústria de Petróleo e Gás Natural” da Universidade Salvador – UNIFACS pelo convênio PRH-ANP/MME/MCT nº. 23, CNPq, FINEP-CTPetro. Programa de Convênio ANP/UNIFACS.

Ao Departamento de Engenharia e Arquitetura da Universidade Salvador – UNIFACS, representado por seus professores e colaboradores, pelo aprendizado e pelo apoio.

Aos meus pais, Afrânio Alves Almeida e Floraci Queirós Almeida, familiares e amigos que deram todo o apoio necessário em todos os momentos.

À Universidade Salvador – UNIFACS, em particular ao Co-orientador Paulo Roberto Britto Guimarães e aos professores Luiz Antonio Magalhães Pontes, James Correia e André Valente por terem me dado a oportunidade de realizar este curso de Mestrado em Regulação da Indústria de Energia.

Às Prof^{as}. Regina Vianna, Helena Jaeger, Hilda Costa e Luciene Carvalho, aos demais colegas do laboratório de Combustíveis da UNIFACS, Karine Soares, Jurema Castro, José Fernando Guimarães, Jorge Costa e Júlio Assis, e também aos colegas do laboratório de combustíveis do SENAI/CETIND, Jacira Castro, Andréa Almeida, Edvaldo Freitas e Manoel Nascimento, pelo apoio, incentivo, amizade e agradável convívio.

Às secretárias do Mestrado, Andréia Passos e Letícia Almeida e a todos os colegas e alunos de curso de Engenharia Química da UNIFACS que de uma forma ou de outra me incentivaram e contribuíram na elaboração e realização deste trabalho.

Mestrando: Selmo Queiroz Almeida – sqa@unifacs.br

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira – leonardoteixeira@unifacs.br

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Britto Guimarães – paulorbg@unifacs.br

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - DEFINIÇÕES E CARACTERÍSTICAS	05
2.1 - GASOLINA	05
2.2 - SOLVENTES.....	08
2.3 - ADIÇÃO IRREGULAR DE SOLVENTES À GASOLINA.....	12
CAPÍTULO 3 - ALGUNS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA GASOLINA.....	15
3.1 - CARACTERÍSTICAS E DEFINIÇÕES.....	15
3.1.1- DESTILAÇÃO.....	15
3.1.2- OCTANAGEM	16
3.1.3- TEOR DE ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC).....	19
CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS.....	20
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 - ESTUDO DA ADIÇÃO DE QUEROSENE E ÓLEO DIESEL À GASOLINA AUTOMOTIVA	24
5.2 - ESTUDO DA ADIÇÃO DE SOLVENTE TÍNER À GASOLINA AUTOMOTIVA.....	32
5.3 - ESTUDO DA ADIÇÃO DE SOLVENTE RAFINADO À GASOLINA AUTOMOTIVA.....	37
5.4 - ESTUDO DA ADIÇÃO DE SOLVENTE AGUARRÁS À GASOLINA AUTOMOTIVA.....	41
5.5 - ESTUDO DA ADIÇÃO DO METANOL À GASOLINA AUTOMOTIVA	46
5.6 - GASOLINA FORMULADA DA MISTURA DE DIFERENTES SOLVENTES COMERCIAIS.....	48
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
ANEXO I - PORTARIA Nº 309, de 27/12/01.....	58
ANEXO II - ADITIVOS	66
ANEXO III - MÉTODO CROMATOGRÁFICO DA GASOLINA.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Exemplos de Curvas de Destilação da Gasolina. (A) Gasolina tipo “A”. (B) Gasolina tipo “C”.

Figura 5.1 – Curva de destilação para o querosene puro adicionado às amostras de gasolina

Figura 5.2 – Temperaturas de destilação para amostras de gasolina com diversos teores de querosene.

Figura 5.3 – Curva de destilação para o diesel adicionado às amostras de gasolina.

Figura 5.4 – Temperaturas de destilação para amostras de gasolina com diversos teores de óleo diesel.

Figura 5.5 – Temperaturas de destilação para amostras de gasolina com diversos teores de mistura de querosene e óleo diesel.

Figura 5.6 – Curva de destilação de tiner adicionado às amostras de gasolina.

Figura 5.7 – Cromatograma de tiner adicionado às amostras de gasolina.

Figura 5.8 – Influência da adição de diferentes quantidades de tiner no PFE da gasolina.

Figura 5.9 – Influência da adição de diferentes quantidades de tiner no IAD da gasolina.

Figura 5.10 – Curva de destilação do solvente refinado adicionado às amostras de gasolina.

Figura 5.11 – Temperaturas de destilação para duas diferentes amostras de gasolina com 5,6% de solvente refinado. a) amostra de gasolina com PFE = 208,8 °C; b) amostra de gasolina com PFE = 217,4 °C.

Figura 5.12 – Curva de destilação de aguarrás adicionado às amostras de gasolina.

Figura 5.13 – Cromatograma de aguarrás adicionado às amostras de gasolina.

Figura 5.14 – Influência da adição de diferentes quantidades de aguarrás no PFE da gasolina.

Figura 5.15 – Influência da adição de diferentes quantidades de aguarrás no IAD da gasolina.

Figura 5.16 – Variação das temperaturas de destilação da gasolina correspondentes às percentagens evaporadas de (a) 10% e (b) 50% para diferentes quantidades de metanol e etanol adicionados.

Figura 5.17 – A – Curva de Destilação de uma Gasolina Comum Normal. B - Curva de Destilação da Gasolina Formulada.

Figura 5.18 – Cromatograma da Gasolina Formulada.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 – Algumas propriedades físico-químicas do n-heptano e iso-octano.
- Tabela 5.1 – Resultados da destilação do querosene puro.
- Tabela 5.2 – Resultados dos ensaios com adição de querosene à gasolina automotiva.
- Tabela 5.3 – Resultados da destilação do diesel puro.
- Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios com adição de diferentes quantidades de óleo diesel a amostras de gasolina automotiva.
- Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios com adição de misturas de querosene e óleo diesel à gasolina automotiva.
- Tabela 5.6 – Resultados da destilação de tiner puro.
- Tabela 5.7 – Resultados da análise cromatográfica de tiner.
- Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios com adição de diferentes quantidades de tiner à gasolina automotiva.
- Tabela 5.9 – Resultados da destilação do refinado puro.
- Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios com adição de refinado à gasolina automotiva (amostra 1).
- Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios com adição de refinado à gasolina automotiva (amostra 2).
- Tabela 5.12 – Resultados da destilação do aguarrás puro.
- Tabela 5.13 – Resultados da análise cromatográfica do aguarrás.
- Tabela 5.14 – Resultados dos ensaios com adição de aguarrás à gasolina automotiva.
- Tabela 5.15 – Ensaios de destilação, octanagem e teor alcoólico para amostras de gasolina com adição de diferentes quantidades de metanol e etanol.
- Tabela 5.16 – Composição da gasolina formulada.
- Tabela 5.17 – Resultados da análise físico-química da gasolina formulada.
- Tabela 5.18 – Resultados da análise cromatográfica da gasolina formulada.

LISTA DE ABREVIATURAS

2,3,4-TMC6 – 2,3,4-trimetilhexano.

1,2,4-TMBenzeno – 1,2,4-trimetilbenzeno.

1,2-DM3Ebenzeno – 1,2-dimetil-3-etilbenzeno.

AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível.

ANP – Agência Nacional do Petróleo.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

CFR – Cooperative Fuel Research Committee.

CIDE – Contribuição de Intervenção de Domínio Econômico.

COFINS – Contribuição Fiscal e Social.

COPENE – Central Petroquímica do Nordeste S/A.

cP – centipoise a 20°C.

DNC – Departamento Nacional de Combustíveis.

GASOLINA TIPO “A” – Gasolina sem adição de álcool etílico anidro.

GASOLINA TIPO “C” – Gasolina com adição de álcool etílico anidro.

HC – Hidrocarboneto.

IAD – Índice Antidetonante.

ICMS – Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços.

MB – Método Brasileiro.

MON – Número de Octano Motor (Motor Octane Number).

MP – Medida Provisória.

MTBE – Éter metil-butírico terciário.

NBR – Norma Brasileira.

n-C5 – Normal Pentano.

n-C6 – Normal Hexano.

n-C9 – Normal Nonano.

n-C10 – Normal Decano.

n-C12 – Normal Dodecano.

LISTA DE ABREVIATURAS (Continuação)

PE – Ponto de Ebulição.

PF – Ponto de Fusão.

PFE – Ponto Final de Ebulição.

PIE – Ponto Inicial de Ebulição.

PIS – Programa de Integração Social.

RLAM – Refinaria Landulpho Alves – Mataripe/BA.

RON – Número de Octano Pesquisa (Research Octane Number).

TRR – Transportador-Revendedor-Retalhista.

RESUMO

Almeida, S. Q. **Estudo do Efeito da Adição de Solventes nos Parâmetros Físico-Químicos que Caracterizam a Qualidade da Gasolina.** 2002. Dissertação (Mestrado em Regulação da Indústria de Energia), Universidade Salvador, Salvador.

Palavras-chave: Gasolina, adulteração, solventes, qualidade de combustíveis.

No presente trabalho foram estudados os efeitos da adição de diferentes solventes na qualidade da gasolina automotiva e verificadas as mudanças nos parâmetros físico-químicos apresentadas pela curva de destilação e de um procedimento analítico por infravermelho para determinar a octanagem.

Os solventes testados foram óleo diesel, querosene, aguarrás, tiner, refinado e metanol. Os ensaios consistiram da adição de diferentes quantidades desses solventes na gasolina automotiva, a fim de observar as alterações provocadas com relação às especificações brasileiras. Os resultados obtidos permitiram verificar que a adição de qualquer solvente modifica o perfil da curva de destilação, podendo tirar alguns dos parâmetros das especificações. Foi possível, também, verificar que a adição de solventes na gasolina pode, a depender do solvente, diminuir ou aumentar a octanagem da mesma, mas em nenhum caso tirar a gasolina das especificações com relação a esse parâmetro dentro dos limites de concentração de solvente adicionados. Foi comprovado experimentalmente que a quantidade de solvente adicionado é dependente não só do tipo deste como também da composição da gasolina. Uma gasolina com um maior teor de componentes leves precisa de uma maior quantidade de solvente pesado para tirá-la das especificações. Os resultados mostraram que uma gasolina, mesmo dentro das especificações, pode ter sido adulterada.

Por fim, realizou-se um estudo, onde se mostrou que, com uma mistura contendo apenas 15% de gasolina tipo “A” e diferentes solventes, é possível obter uma “gasolina” tipo “C” que atende às especificações brasileiras. Mostrou-se assim a facilidade de se obter uma gasolina especificada e adulterada.

Esse estudo vem informar, diante da conjuntura regulatória atual, os problemas encontrados no setor de combustíveis, devido à adição de solventes na gasolina automotiva. Nesse sentido, verificou-se que uma gasolina pode estar especificada e, ao mesmo tempo, adulterada.

ABSTRACT

Almeida, S. Q. **Study of the Effects of the Addition of Solvents in the Physico-Chemical Parameters that Characterize Gasoline Quality.** 2002. Dissertation (Master Course in Regulation of the Energy Industry), Universidade Salvador - UNIFACS, Salvador.

Keywords: Gasoline, adulteration, solvents, fuel quality.

The effects of the addition of solvents in the quality of automotive gasoline verified in the physico-chemical parameters were studied in this work; through a distillation curve and an infrared analytical procedure to determine the octane number.

The solvents tested were oil diesel, kerosene, turpentine spirit, thinner, rafinado and methanol. The analysis consisted of the addition of different amounts of these solvents in automobile gasoline in order to discover any alterations related to the brazilian specifications. The results obtained allowed the verification of the addition of any solvents which modified the profile of the distillation curve, some times exceeding the specifications. It was also possible to verify that the addition of solvents in gasoline can, depending on the solvent, diminish or to increase the octane of the same gasoline, but in no case put the gasoline out of the specifications in regards to this parameter. It was proven experimentally that the added amount of solvent is dependent, not only on the type of solvent, but also on the composition of the gasoline. Gasoline with a larger amount of light components needs a bigger amount of heavy solvent for it to exceed the specifications. The results showed that gasoline, even within specifications, may have been adulterated.

In the end of this work, it was done a study where showed that with a blend containing only 15% of gasoline type "A" and different solvents is possible to formulate a "gasoline" type "C" within brazilian specifications.

This study it comes to inform, ahead of the current regulatory conjuncture, the problems found in the fuel sector, due to addition of solvent in the automotiva gasoline. In this direction, it was verified that a gasoline can be specified e, at the same time, adulterated.

Capítulo 1 – Introdução

As práticas abusivas de adulteração com solventes juntamente com os fatos e acontecimentos decorridos no setor de combustíveis desde a sua desregulamentação em 1990, foram os motivos para a realização deste trabalho. O presente trabalho trata do efeito da adição de solventes nos principais parâmetros físico-químicos (destilação, octanagem e teor alcoólico) que caracterizam a qualidade da gasolina automotiva brasileira.

A partir de 1990, com a desregulamentação do setor de combustíveis, ocorreram várias mudanças com relação às especificações da gasolina automotiva brasileira. Essas mudanças sempre procuram melhorar a qualidade do combustível, tanto no ponto de vista do desempenho do motor automotivo quanto no ponto de vista ambiental. Porém, a desregulamentação também trouxe a problemática das adulterações de combustíveis, que ganhou bastante impulso e acabou afetando a economia brasileira como um todo, principalmente em perda de arrecadação para o Estado[1] [2].

A problemática de adulteração iniciou-se com as facilidades introduzidas pela legislação, onde várias distribuidoras foram criadas, chegando a um total de aproximadamente 200. Além disso, outras mudanças significativas surgiram no mercado de combustíveis, em função das seguintes medidas: a) liberação do preço da gasolina e do álcool combustível hidratado; b) ampliação da desqualificação do preço do óleo diesel, por meio da incorporação dos custos de frete ao preço do produto; c) redução do subsídio ao álcool hidratado e ao álcool anidro.

Uma outra mudança significativa e bastante importante com relação a regulamentação foi a liberação da importação dos solventes. Estes, principalmente aqueles usados na fabricação de borracha, tiveram sua importação aumentada assustadoramente, em torno de 1.300%, e distribuidores e revendedores que optaram pela sonegação fiscal, viram mais uma possibilidade de ganhar ilicitamente com a mistura de solvente à gasolina, já que o custo do solvente era equivalente a menos de 1/3 do preço da gasolina [1].

A transição entre o monopólio e a livre concorrência para a indústria de petróleo e gás natural no Brasil introduziu um novo modelo regulatório, em que se busca a implantação de um mercado competitivo entre os agentes econômicos e o desenvolvimento técnico-científico, evitando também qualquer tipo de comportamento abusivo ao consumidor. Esse novo modelo regulatório veio a redefinir o papel do Estado, colocando-o como órgão regulador de atividades e encarregando-o de promover a justa concorrência e a garantia de um funcionamento adequado de determinados serviços públicos, através da aplicação de regras. Esses serviços públicos, executados sob regime de concessão, permissão ou autorização por particulares, são regulados e fiscalizados pelas agências estaduais e federais [3] [4].

Surge então, em 1998, a ANP, substituindo o extinto DNC. A ANP vem realizando transformações para moralizar o mercado, como outorgas de portarias suspendendo a concessão de registros para a atividade de distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo e cassando o registro de distribuidoras. Além disso, tornou necessária a anuência prévia da Agência para importação de solventes aromáticos e alifáticos.

A ANP vem tomando medidas para normalizar as atividades relativas à indústria de petróleo, desempenhando o seu papel de agente regulador. Exemplos destas ações são a publicação da Medida Provisória 1.761 dispondo sobre a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis, e do Decreto 2.953, de 28/01/1999, dispondo sobre o procedimento administrativo para aplicação de penalidades por infrações cometidas.

Outros exemplos de ações que foram tomadas pela ANP foram: uma legislação mais rigorosa para criação e manutenção de distribuidoras, com o fechamento de algumas; abertura do mercado e criação da Contribuição de Intervenção de Domínio Econômico (CIDE), ou seja, imposto sobre combustíveis; intensificação e agilidade nas operações de fiscalização com o auxílio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis; utilização de marcadores nos solventes nacionais e importados, dificultando a adição de solventes à gasolina e a presença de marcadores indicando que a gasolina foi adulterada; oferecimento de recursos na área de pesquisa em

combustíveis, a fim de obter informações sobre efeitos da adulteração e também obter gasolina com mais qualidade. Isso mostra que a ANP está tentando dificultar cada vez mais as práticas de adulteração e, ao mesmo tempo, moralizar o mercado.

Mesmo com todas as medidas tomadas pela ANP, a gasolina continua a ser adulterada com solventes. Seja através da mistura irregular de álcool anidro à gasolina, legalmente estabelecida a partir de julho de 2002 em $(25 \pm 1)\%$ v/v, pois o preço do álcool também é bem inferior ao da gasolina, ou através da adição de solventes que também são mais baratos que a gasolina.

Nesse combate constante da ANP às adulterações e os sonegadores de impostos, a sociedade como um todo sai perdendo, pois o Estado perde em arrecadação e os solventes podem causar danos aos veículos e à saúde das pessoas.

Para que a sociedade também não perca com a liberação das importações de gasolina e diesel, é também necessário um acompanhamento da qualidade dos combustíveis, uma vez que o mercado brasileiro até então só conhecia o combustível fornecido pela refinarias da Petrobras e mais recentemente por algumas centrais petroquímicas. A possibilidade de formulações de gasolina através de diferentes solventes derivados de diversas correntes petroquímicas poderá se tornar uma prática comum. A ANP deverá estar atenta à qualidade dessas formulações de gasolina.

Com o intuito de acompanhar a qualidade dos combustíveis e de combater as adulterações é que se torna necessária a realização de estudos e a divulgação de informações para mostrar ao cidadão-consumidor como tornar seus direitos efetivos, lutar pelo equilíbrio nas relações de consumo e evitar as verdadeiras desigualdades, que são materializadas por um sistema centrado no lucro e que deixa o próprio consumidor impotente [3] [4].

O próprio cidadão-consumidor também está fazendo a parte dele, preocupando-se e exigindo cada vez mais produtos com qualidade, contando ainda com a ajuda de uma maior quantidade de informações diárias e um maior esclarecimento dos seus direitos. Isso faz, também, com que as empresas procurem sempre melhorar seus

serviços e produtos através de um monitoramento constante da qualidade, seja através de ISO-9000 ou ISO-14000 ou de alguma outra forma de auditoria.

Nessa busca constante por produtos de melhor qualidade, o consumidor passa a sair ganhando, pois além das pesquisas feitas para melhorar os produtos e serviços, há ainda as fiscalizações feitas pelas agências nacionais e estaduais, auxiliadas pelo Inmetro.

Nesse sentido, pretendeu-se com esse estudo mostrar o quanto é necessário ter uma legislação mais rigorosa quanto às especificações da gasolina e como são importantes os Programas de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis e de Marcação de Solventes.

Neste estudo serão descritos todos os solventes utilizados e quais foram as alterações nas propriedades físico-químicas causadas por cada um deles, comparando-os com as amostras de gasolinas automotivas dentro das especificações da Portaria N^o 309, de 27 de dezembro de 2001 (**Anexo I**), a qual estabelece as 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 [5].

Neste trabalho, inicialmente se tratará das definições e características inerentes à gasolina e os solventes utilizados, enfocando a regulamentação atual e as conseqüências da adição irregular de solventes na gasolina. Alguns parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade da gasolina serão enfocados para dar subsídios teóricos para apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos. Na discussão dos resultados, serão apresentados os mesmos e analisados os efeitos da adição de cada solvente nas características físico-químicas da gasolina automotiva.

Por fim, neste trabalho também será apresentada a proposta de investigação da possibilidade de formulação de uma gasolina a partir de diferentes solventes comerciais e a mínima quantidade de gasolina A, a fim de mostrar a fácil formulação de uma gasolina automotiva especificada, porém adulterada em relação aos principais parâmetros físico-químicos da gasolina automotiva.

Capítulo 2 – Definições e Características

2.1 – Gasolina

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos (compostos constituídos de carbono e hidrogênio), com quatro até doze átomos de carbono [6]. Os componentes da gasolina têm pontos de ebulição entre 30°C e 220°C à pressão atmosférica. A gasolina é uma mistura líquida sob pressão e temperaturas normais, inflamável, volátil, obtida por meio de processos de destilação direta, craqueamento, reformação, polimerização, alquilação e isomerização [5] [7] [8]. Normalmente, a gasolina contém olefinas, hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos.

Utilizada principalmente em veículos de combustão interna, devido ao seu bom poder calorífico, o processo é feito dentro de um cilindro, no qual a gasolina é evaporada e misturada ao ar formando uma mistura gasosa explosiva, essa é comprimida através de um pistão, seguindo de uma centelha elétrica, que faz a energia da combustão deslocar o pistão e ser transformada em energia mecânica (Ciclo Otto).

A gasolina automotiva é especificada pela ANP de acordo com a Portaria N°309, de 27 de dezembro de 2001, em dois tipos: tipos A e C. A gasolina tipo A é a gasolina pura. A tipo C é a gasolina comercial, também chamada de gasohol, em que há adição de 25% v/v de álcool etílico anidro, segundo a especificação brasileira [5].

A quantidade de álcool etílico anidro que é adicionado à gasolina depende da safra de cana de açúcar, pois, a partir dessa safra, é que são produzidos tanto o açúcar quanto o álcool nacionais. Há uma priorização para a fabricação do açúcar e, se essa safra de cana de açúcar diminuir, para não faltar açúcar no mercado, é necessário que se diminua a quantidade de álcool etílico anidro à gasolina automotiva. Isso faz com que existam oscilações do percentual de álcool etílico anidro adicionado à gasolina automotiva, sendo esse percentual determinado pelo Ministério da Agricultura.

Quanto ao seu índice de octanagem, a gasolina automotiva tipo “C” é classificada em dois tipos: Regular e Premium. A especificação para a gasolina regular é de no mínimo de 82 para o Número de Octano Motor (MON) e mínimo de 87 para o Índice Antidetonante (IAD). Para a gasolina Premium, além da cor azul, esta tem especificação diferente da regular apenas para o Índice Antidetonante (IAD) de no mínimo 91,0. A gasolina Premium tem uma maior octanagem e é utilizada em veículos com maior taxa de compressão e elevado desempenho.

A gasolina aditivada é a mesma gasolina tipo “C” regular, apenas com a presença de aditivos “detergentes-dispersantes”, os quais servem para:

- ✓ Manter o sistema de combustível limpo por um período maior, reduzindo a frequência de manutenção de carburadores, válvulas e injetores;
- ✓ Melhorar a dirigibilidade do veículo, traduzida por melhor resposta à aceleração, melhor desenvoltura na marcha lenta e garantia de desempenho sem perda de potência.
- ✓ Oferecer uma proteção extra contra corrosão em todo o sistema de combustível do veículo.
- ✓ Proporcionar um fluxo mais uniforme de combustível através do sistema. As especificações da gasolina aditivada são as mesmas da gasolina tipo “C” regular (**Anexo II**) [9] [10].

Ainda existe também no mercado a gasolina Podium, a qual tem uma composição diferenciada, pois tem menor quantidade de enxofre, isso gera menor impacto ambiental e menor emissão de poluentes. Além disso, a sua composição gera menor nível de depósito nos motores, contribuindo para o aumento da vida útil do próprio motor e ainda tem a maior octanagem de todas as gasolinas à venda no país, 95 octanas de acordo com o índice IAD, permitindo que os veículos de alto desempenho tenham melhor resposta de seus motores, principalmente em situações de retomada de velocidade [11].

A gasolina ainda tem as designações de oxigenada e reformulada. A gasolina oxigenada é assim designada pela adição de oxigenados. Estes estão apenas presos aos hidrocarbonetos. Oxigenados, como o próprio nome diz, contêm oxigênio, e suas estruturas fornecem valor antidetonante. Logo, eles são bons substitutos dos aromáticos e também podem reduzir as tendências de formação de fumaça dos gases de exaustão. Exemplos de oxigenados são: álcool etílico e éter metil-butírico terciário (MTBE).

Para as gasolinas reformuladas, normalmente, há uma redução do teor de compostos insaturados, assim como uma diminuição da volatilidade e do teor de benzeno. Estas mudanças procuram reduzir as indesejáveis formações de fumaça e emissões tóxicas. [2].

A toxicologia da gasolina automotiva informa que ela é irritante aos olhos e às membranas mucosas [12] [13] [5] e que:

- a) Em exposição aguda, referente à inalação, ela é depressora do sistema nervoso, causando desde confusão mental, falta de coordenação, inconsciência, até o coma e a morte em exposições severas. Lesões degenerativas podem ocorrer no fígado, rins e em outros órgãos. Com referência à ingestão, ela tem como risco principal a pneumonite química, edema pulmonar e hemorragia.
- b) Em exposição crônica, a toxidez informa que o contato prolongado da gasolina com a pele pode resultar em secura e dermatite, principalmente por causa do benzeno. Uma observação importante é que durante o processo de abastecimento de um veículo, para uma quantidade de gasolina contendo 5% de benzeno, cerca de 700mg de benzeno são liberados. A Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC) concluiu que a gasolina é possivelmente carcinogênica. É importante salientar que o nível máximo permitido pela ANP para benzeno é de apenas 1%vol.

Como dito anteriormente, a Portaria Nº 309, de 27 de dezembro de 2001 (**Anexo I**), é a portaria que estabelece as 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. O Regulamento Técnico Nº 05/2001 especifica as gasolinas automotivas, tipos “A” e “C”, comum e premium com $25 \pm 1\%$ de Álcool Etílico Anidro Combustível – AEAC. As especificações para os pontos de destilação com 10%, 50%, 90% evaporados e PFE (Ponto Final de Ebulição) são respectivamente 65°C, 80°C, 145-190°C e 220°C. Para o Nº de Octano Motor (MON) o valor mínimo é de 82 e o Índice Antidetonante (IAD) com valor mínimo de 87 [5].

Outras portarias que regulamentam a produção e comercialização da gasolina e solventes estão disponíveis também na home-page da ANP (www.anp.gov.br).

2.2 - Solventes

Existe a adição de outros produtos à gasolina automotiva brasileira, tais como: álcool etílico, além de aditivos, cuja finalidade principal é reduzir os efeitos maléficos de gomas e sedimentos que eventualmente se depositem no injetor eletrônico e outros componentes do motor.

Os solventes são produtos que têm capacidade de dissolver outras substâncias e são produzidos a partir do petróleo por destilação de naftas leves e médias, especialmente selecionadas e refinadas. Os 20 solventes mais usados e representativos, como, por exemplo, aguarrás, refinado petroquímico, hexano e benzeno cobrem uma faixa de destilação entre 40 e 235°C.

Os hidrocarbonetos são os solventes mais usados nos casos de adulteração em função de seu baixo custo e sua larga faixa de aplicações. Alguns deles podem até levar a um desempenho energético melhor, mas serem prejudiciais ao motor. Esses solventes podem ser:

- Alifáticos (parafínicos em geral) – possuem poder de solvência e volatilidade relativamente baixos. Ex: hexano, querosene, aguarrás e solvente para borracha.
- Naftênicos – maior poder de solvência e menor volatilidade que os alifáticos e elevado número de octanas. Ex: ciclobutano e metilciclohexano.
- Aromáticos – se diferenciam dos alifáticos pelo forte poder de solvência e odor. Ex: benzeno, tolueno e xileno [14].

Além dos hidrocarbonetos, compostos oxigenados também são adicionados ilegalmente à gasolina. Como exemplo desses solventes pode-se citar o metanol e o excesso de álcool etílico.

Dentre os solventes adicionados ilegalmente à gasolina, pode-se destacar o querosene, óleo diesel, aguarrás, tiner, refinado e metanol, devido à fácil obtenção dos mesmos no mercado e aos seus baixos preços. A seguir será feita uma breve descrição de cada um desses solventes:

➤ Querosene

O querosene é um intermediário entre gasolina e óleo diesel no qual predominam hidrocarbonetos parafínicos, com ponto de ebulição que varia de 150°C a 300°C, contendo de nove a dezesseis átomos de carbono. O querosene é utilizado na fabricação de tintas, adesivos e colas (calçados), lubrificantes, graxas e para limpeza [15].

A toxicologia do querosene informa que, através de exposição aguda, em contato com a pele ocorre a absorção dos hidrocarbonetos por serem solúveis nos lipídios e a inalação dos vapores causa irritação nos olhos e nas vias respiratórias [12] [13].

➤ Diesel

O óleo diesel é um líquido mais viscoso que a gasolina, de cor que varia do amarelo ao marrom, com uma faixa de pontos de ebulição variando entre 150°C e 370°C e cadeia carbônica entre doze e vinte átomos de carbonos.

A toxicologia do óleo diesel informa que, o grau de risco à saúde é moderado quando ocorre a exposição crônica e baixo quando ocorre exposição aguda, podendo, a altas concentrações na via respiratória, causar depressão do sistema nervoso central.

Uma observação importante quanto ao óleo diesel e ao querosene é que, por serem compostos mais pesados que a gasolina, eles tendem a reduzir a potência do motor e aumentar o consumo de combustível devido a uma atomização ineficiente. Além disso, a presença desses compostos em teores elevados pode ocasionar uma série de problemas ao veículo, como, por exemplo, a corrosão prematura dos tanques de combustível e das peças internas dos motores decorrente de depósitos excessivos [16] [17] [18].

➤ Aguarrás

A aguarrás mineral é também conhecida como essência de terebentina. Este solvente é uma nafta constituída por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos com faixa de destilação entre 170°C e 210°C. Incolor, não corrosivo, quimicamente estável, caracterizando-se por ponto de fulgor elevado e secagem lenta. As especificações desse solvente limitam sua densidade 20/4°C na faixa de 0,760 a 0,768 e ponto de fulgor mínimo em 38°C. Esse solvente tem várias aplicações, sendo que a principal delas é a limpeza em geral, como, por exemplo, assoalhos de madeira e máquinas. A aguarrás é utilizada também como diluente de tintas.

A toxicologia da aguarrás informa que o solvente pode penetrar no organismo por absorção cutânea, ingestão ou inalação e que por evaporação à temperatura ambiente pode alcançar concentrações de risco, sobretudo se o produto encontrar-se na forma de aerossol. Os efeitos imediatos são irritação dos olhos, da pele e das vias

respiratórias. O líquido destrói a oleosidade da pele. Em caso de ingestão, a absorção do líquido pelo pulmão pode causar pneumonia. Em altas concentrações, seus vapores podem causar desmaios [12] [13].

➤ Tíner

O solvente tíner (do inglês thinner) é um solvente que se adiciona à tinta com o intuito de torná-la menos viscosa [6]. Este solvente é geralmente um líquido incolor, inflamável, de rápida evaporação, com vapores invisíveis, ponto de fulgor elevado e forte odor característico. Além disso, esse solvente, composto basicamente de hidrocarbonetos aromáticos e álcoois, pode conter ainda outras substâncias, como acetatos, cetonas e glicóis, mas não contém benzeno e nem produtos clorados. Existem vários tipos desse solvente, que é indicado para várias funções sendo a principal delas a diluição de tintas sintéticas. O solvente tíner é um produto bastante perigoso, pois sua inalação pode até causar a morte.

➤ Metanol ou Álcool Metílico

O álcool metílico, ou metanol, é um líquido incolor formado na destilação da madeira e é usado como solvente [6]. O metanol é um líquido incolor, de alta polaridade e miscível em água, álcoois e éter. Algumas de suas propriedades e características são: fórmula molecular CH_3OH , massa molecular 32,04, evapora 20% mais rápido que o etanol, único álcool que dissolve a nitrocelulose, ponto de fulgor = $15,6^\circ\text{C}$, massa específica = $0,791 \text{ g/cm}^3$. Seu ponto de ebulição é $64,5^\circ\text{C}$, por isso é classificado como solvente leve. Algumas de suas aplicações são: fabricação de formaldeído, sínteses orgânicas e anticongelante.

É indicado para várias funções, principalmente como matéria-prima na indústria da química orgânica. O solvente, também chamado de carbinol, hidróxido de metila ou monohidroximetano, é um excelente combustível para motores alternativos de alta compressão, como os usados em aviões a jato e foguetes. Apesar dos gases resultantes da queima do metanol poderem apresentar menores problemas do que os gases de combustão da gasolina, o produto é bastante perigoso podendo trazer risco para a saúde

antes da queima, para aqueles que o manuseiam. O metanol é tóxico por inalação, contato prolongado ou repetido com a pele e mucosas; por ingestão, pode causar cegueira, invalidez e até a morte [19]. O limite de tolerância para trabalhadores numa exposição de 40 horas por semana é de $260\text{mg}/\text{m}^3$ [20]. Quando este limite for excedido é necessário usar equipamento de proteção respiratória, além de óculos de proteção e luvas impermeáveis.

➤ Refinado

Existem vários tipos de refinados, o refinado obtido para esse estudo é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, basicamente n-hexano, originário de processos petroquímicos. Algumas de suas aplicações incluem a fabricação de tintas, adesivos e colas (indústria automobilística, calçados e borracha), ceras, desengraxantes e couro.

O refinado é facilmente inflamável e irritante à pele. Nocivo por inalação, podendo causar sonolência e vertigens e traz risco de efeitos graves à saúde em caso de exposição prolongada, tal como prejudicar a fertilidade.

2.3 – Adição Irregular de Solventes à Gasolina

Os combustíveis, como qualquer outro produto, de acordo com o seu tipo e aplicação, necessitam ter uma qualidade mínima, para que a energia fornecida por ele seja aproveitada da melhor maneira possível, dentro das exigências ambientais.

A qualidade mínima é adquirida através das especificações técnicas, que são legalmente estabelecidas por lei e asseguram a uniformidade de cada combustível na produção. Porém, podem vir a existir modificações nas características físico-químicas do combustível até os postos finais de revenda, seja no transporte, manuseio ou estocagem inadequados e por adulteração, a qual é uma ação proposital [21].

Dentre os combustíveis, os mais populares são a gasolina e o diesel, dos quais o consumo no Brasil, especificamente da gasolina, ultrapassa os 21 bilhões de litros por ano. Devido a sua importância, estudos visando a melhoria da sua qualidade e dos

métodos de sua análise devem ser desenvolvidos para garantir principalmente a sua eficiência, minimizando os efeitos ambientais e possíveis danos à saúde.

Quando fora da especificação, o combustível pode trazer prejuízo direto ao consumidor e ao meio ambiente, prejuízos esses relacionados ao veículo, ao meio ambiente, à saúde e ao Estado. Com relação ao carro, os prejuízos que podem advir da adição de solventes são a formação de resíduos, vernizes e borra no motor, os quais causam entupimento de válvulas e bicos e falhas de funcionamento no mesmo. Além disso, alguns solventes podem desgastar as mangueiras e peças do motor que entram em contato com o combustível.

Com relação ao ambiente e à saúde, a adição de solventes pode causar uma má combustão da gasolina adulterada e resíduos de particulados e gases tóxicos podem ser liberados para o ambiente, prejudicando tanto o meio ambiente quanto a saúde das pessoas. Devem-se destacar também os problemas de saúde que estes solventes podem causar às pessoas que os manipulam, conforme discutido no item 2.2.

Outro prejuízo ocasionado pela adulteração com solventes é a sonegação fiscal por parte do comerciante, permitindo que ocorra redução de preços, resultando em concorrência desleal entre os postos revendedores e perda de arrecadação pelo Estado.

Essa prática abusiva de adulteração com solventes e excesso de álcool etílico se dá principalmente pela grande diferença nos preços da gasolina, diesel, querosene e outros solventes e pela miscibilidade desses solventes com a gasolina. Para que se tenha uma idéia do potencial dessas alterações, o preço da gasolina em agosto de 2002 no Brasil está entre R\$1,65 e R\$1,85/litro, enquanto que o preço de vários solventes no mercado situa-se entre R\$0,55 e R\$0,65/litro.

Desde que começou o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis em 1999, através de convênios firmados entre a ANP e universidades e centros de pesquisa, surgiu uma diferença importante nos conceitos entre adulteração e

não-conformidade. A adulteração acontece quando há uma ação intencional de modificação das características do combustível com intuito de se obter ganhos financeiros. Já a não-conformidade acontece quando o combustível está fora dos padrões estabelecidos pelas especificações da ANP, não necessariamente através de um ato intencional. Logo, pode-se concluir que uma amostra de gasolina que esteja fora da especificação, ou seja, não-conforme, não necessariamente está adulterada. Por outro lado, uma amostra pode estar totalmente dentro das especificações e estar adulterada.

Esse Programa de Monitoramento também foi uma saída para a fiscalização da ANP, a qual dispõe de apenas 57 fiscais para atuar em todo Brasil. Os laboratórios de universidades e centros de pesquisa estão muito bem equipados e com pessoal técnico especializado monitorando os postos e fazendo as análises físico-químicas dos combustíveis, enviando os resultados para a ANP, a qual toma as providências quanto à fiscalização. Essa saída foi importante porque existem aproximadamente 28000 postos de combustíveis em todo o território nacional e não existe uma perspectiva de aumento do quadro de fiscais [22].

Capítulo 3 – Alguns Parâmetros Físico-Químicos para Avaliação da Qualidade da Gasolina.

3.1 – Características e Definições

Serão descritos a seguir os parâmetros físico-químicos utilizados para caracterização da gasolina automotiva neste trabalho. As normas com as respectivas metodologias utilizadas serão descritas no próximo capítulo.

3.1.1 – Destilação

A importância da destilação se deve ao fato dela, juntamente com a pressão de vapor e a relação vapor/líquido, controlar a partida do motor, seu aquecimento, aceleração, tendência ao tamponamento e diluição do óleo do cárter e, em parte, economia de combustível. A destilação tem aplicação, também, no que se refere à verificação de contaminações entre produtos de características diferentes [23]. A destilação propicia uma medida, em termos de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes da gasolina.

O ensaio de destilação consiste em vaporizar 100mL de gasolina, condensar o destilado e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens são vaporizadas. A partir desses dados é traçado um gráfico entre as porcentagens de destilação e as temperaturas correspondentes, obtendo-se a curva de destilação, a qual é de grande utilidade para prever o desempenho da gasolina [24] [25] [26].

As principais temperaturas obtidas na curva de destilação são: 1) temperatura de evaporação dos 10%, na qual estão os constituintes leves da gasolina e que influenciam na facilidade e rapidez de partida a frio e a quente e na prevenção de tamponamento; 2) temperatura de evaporação dos 50%, a qual indica a capacidade da gasolina de suprir uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento, ou seja, esta temperatura influencia no aquecimento rápido, funcionamento suave do motor, potência e aceleração; 3) temperatura de evaporação dos 90% e PFE, que indicam os componentes mais pesados e mais energéticos que, com o motor em funcionamento normal, ajudam na economia de combustível. A queima de pesados é mais difícil e quando estas temperaturas são muito altas, além dos depósitos na câmara de combustão e nas velas, haverá formação de vernizes e borra no motor [23].

Na Figura. 3.1 são mostrados dois exemplos de curvas de destilação, sendo uma curva de gasolina tipo “A” e outra curva de gasolina tipo “C”, ambas da mesma gasolina. Pode-se observar que há diferença entre as curvas, principalmente entre 50°C e 85°C, faixa em que o álcool etílico é destilado.

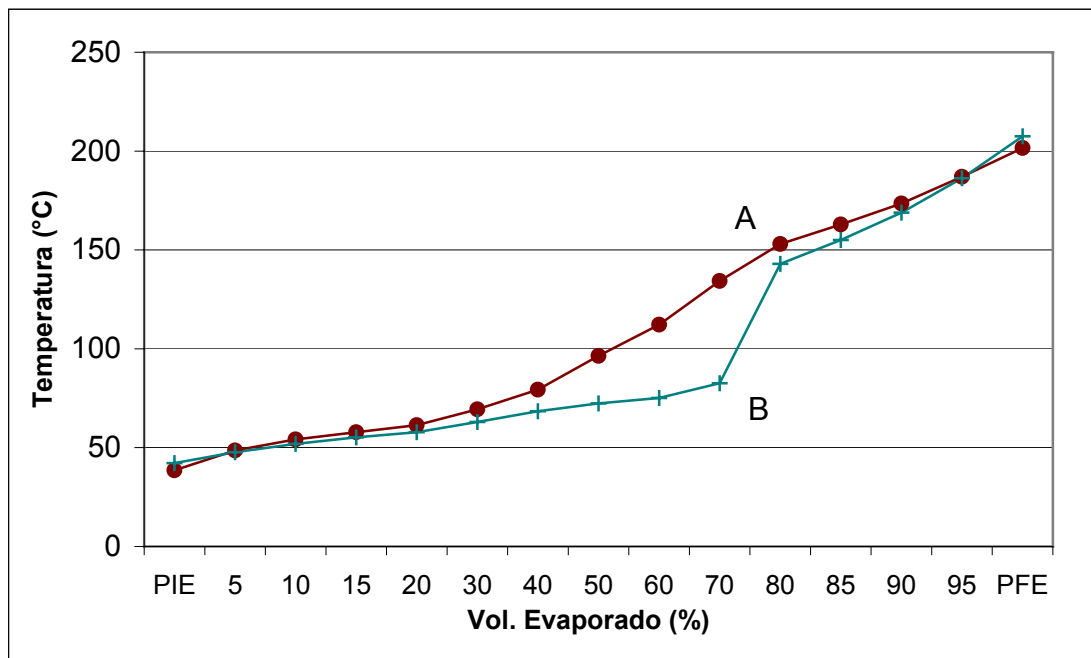


Figura 3.1 – Exemplos de Curvas de Destilação da Gasolina. (A) Gasolina tipo “A”, (B) Gasolina tipo “C”.

3.1.2 – Octanagem

O índice de octano ou octanagem de uma gasolina é uma medida da sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir à detonação nos níveis de temperatura e pressão gerados na câmara de combustão do motor. A estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível tem enorme influência na tendência a causar detonação, por isso a necessidade de sua avaliação. Hidrocarbonetos de cadeias longas e lineares produzem grande quantidade de espécies facilmente detonáveis, enquanto hidrocarbonetos ramificados ou aromáticos são mais resistentes à detonação [23].

A característica antidetonante de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível - gasolina + ar - não está explodindo muito rapidamente (antes do pistão chegar ao fundo do cilindro) é expressa em termos de "número de octanagem". Este número refere-se, na verdade, à quantidade relativa do composto iso-octano, que é, dentre os compostos presentes na gasolina, o que apresenta a maior compressibilidade e, também, um dos menores "flash-points" (temperatura na qual o líquido já liberou vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar): apenas 2,2°C. Uma gasolina com octanagem 92, por exemplo, indica que em cada 100mL de gasolina, 92mL têm comportamento equivalente ao do iso-octano [24] [27].

Em 1926, Graham Edgar sugeriu usar dois HCs como parâmetros para medir a octanagem, que poderiam ser produzidos em quantidade e pureza suficientes. Esses dois HCs foram o "normal heptano" e um octano, nomeado 2,2,4-trimetil-pentano, chamado também de "iso-octano". O octano tinha um alto valor antidetonante, e ele sugeriu usar a razão dos dois como referência para octanagem da gasolina. Ele demonstrou que todas as gasolinas comerciais poderiam ser colocadas entre 60:40 e 40:60 partes por volume de heptano/iso-octano.

A razão para usar normal heptano e iso-octano é que ambos tinham a propriedade de volatilidade similar, então a variação 0:100 para 100:0 não deveria exibir grandes diferenças em volatilidade, o que poderia afetar o teste do valor de octanagem. Na Tabela 3.1 abaixo, estão descritas algumas propriedades desses dois hidrocarbonetos.

Tabela 3.1 – Algumas propriedades físico-químicas de n-heptano e iso-octano.

Alcano	PF (°C)	PE (°C)	Massa Específica (g/mL)	Calor de Vaporização (kJ/g) a 25°C
n-heptano	-90,70	98,4	0,6840	0,365
iso-octano	-107,45	99,3	0,6919	0,308

Tendo tomado esses HCs como padrões de referência, vários tipos de motores e testes de condições apareceram com o passar do tempo, mas, hoje, os mais comuns são o Research Octane Number (RON) e o Motor Octane Number (MON).

O “Motor Octane Number” ou Número de Octano Motor (MON) representa as condições do método Motor em condições severas, de alta velocidade e alta carga de direção (ultrapassagem em alta velocidade). Para a maioria dos combustíveis HCs, incluindo aqueles com chumbo ou oxigenados, o MON será menor que o RON.

O método “Research Octane Number” ou Número de Octano Pesquisa (RON) fixa a representação típica da direção suave, sem a existência de cargas pesadas no motor (parado na sinaleira e arrancada).

O “Índice Antidetonante” (IAD) é a média dos valores de RON e MON. Como os dois métodos usam diferentes condições de teste, especialmente as temperaturas de mistura dentro da máquina e as velocidades do motor, o combustível que é sensível a mudanças em condições de operação terá uma grande diferença entre o valor dos dois métodos. A especificação da gasolina tipo “C” quanto à octanagem requer um mínimo de 82 para o MON e um mínimo de 87 para o IAD. A Portaria Nº 309 da ANP [5] estabelece que a determinação da octanagem deve seguir o método MB-457 [28]. Neste, a octanagem de um combustível é determinada comparando-se sua tendência a batidas com a de misturas de combustíveis de referência de octanagem conhecida, sob condições operacionais padronizadas. Isto é levado a efeito variando-se a taxa de compressão para a amostra até se obter uma intensidade padrão de batidas avaliada por um medidor controlado eletronicamente. A octanagem é calculada por interpolação quando a leitura do medidor de batidas obtida com a amostra for enquadrada entre as leituras obtidas com as misturas de referência [7].

Métodos alternativos, especialmente equipamentos portáteis baseados em medidas de absorvância da gasolina na região do infravermelho, vêm sendo utilizados para determinação da octanagem. A utilização desses métodos exige trabalhos de calibração e correlação e de qualquer forma não dispensam a utilização do método primário MB-457.

3.1.3 – Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)

A gasolina brasileira recebe a adição de álcool etílico. A legislação, a partir de julho de 2002, estabelece que a quantidade de álcool etílico deve ser de $(25 \pm 1) \% v/v$ da gasolina. Este álcool etílico deve ser anidro, já que a gasolina deve ser isenta de água. A quantidade de álcool etílico pode ser medida facilmente através de uma extração do mesmo da fase orgânica para a fase aquosa, com a adição de uma solução de cloreto de sódio a 10% (m/v).

Para a realização dessa análise são necessários proveta de vidro graduada de 100mL, com divisões de 1mL e boca, e rolha de vidro esmerilhada; solução aquosa de cloreto de sódio a 10% (m/v). De acordo com a Portaria Nº. 116, de 05/07/2000 da ANP [29], todo posto de gasolina deve dispor desses materiais, pois sempre que solicitado pelo consumidor, o posto é obrigado a realizar a análise.

A análise do teor de AEAC é feita com a adição de 50mL da amostra de gasolina na proveta, completando-se os outros 50mL com a solução de NaCl. Em seguida calcula-se o teor de AEAC usando-se a seguinte equação:

$$\text{AEAC} = [(A-50) \times 2] + 1 \quad \% \text{ em volume,}$$

na qual A é o volume final da camada aquosa e o +1 é devido a perdas.

Capítulo 4 - Material e Métodos

Neste capítulo são apresentados os ensaios realizados nas análises dos parâmetros físico-químicos da gasolina automotiva, assim como as respectivas normas utilizadas. Apresentam-se também todos os solventes e reagentes utilizados, a descrição da forma de coleta, amostragem e preparação das amostras, além dos devidos equipamentos utilizados para realização do estudo.

Os ensaios de destilação foram realizados de acordo com as normas NBR-9619 (Produtos de Petróleo – Determinação da Faixa de Destilação) [25] e ASTM D-86 (Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products) [26], as quais propiciam uma medida em termos de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes de uma gasolina.

O método brasileiro MB 457 (Combustível – Determinação das características antidetonantes – índice de octano – método motor) [28] e ASTM D2700 (Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel) [30] estabelecem padrões para o RON, MON e Índice Antidetonante. Neste trabalho, não foi possível a utilização dos métodos acima. Em seu lugar foi utilizada uma metodologia baseada em medidas na região do infravermelho devidamente calibrada e validada usando dados obtidos com o método de ensaio motor (CFR) monocilíndrico, com taxa de compressão variável, de acordo com os métodos citados anteriormente.

O teor de álcool etílico na gasolina foi determinado com base na norma NBR13992 (Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível) [31]. O método baseia-se na extração do álcool presente na gasolina por uma solução aquosa de cloreto de sódio a 10% (m/v), conforme descrita anteriormente.

- Solventes e Reagentes

- ✓ Querosene Comercial
- ✓ Óleo Diesel Comercial
- ✓ Aguarrás Mineral (Essência de Terebentina) (Natrielli Química Ltda)
- ✓ Tíner (Thinner 800 Extra – Natrielli Química Ltda)
- ✓ Álcool Etílico Absoluto (Merck - mínimo 99,5%)
- ✓ Metanol P.A. (Merck).
- ✓ Refinado (60% n-hexano) de uma empresa do Pólo Petroquímico de Camaçari-BA.

- Coleta e Amostragem

As amostras de gasolina, às quais foram adicionados os solventes, foram amostras de gasolina tipo “C” e tipo “A”. As do tipo “C” foram coletadas em postos de combustíveis e analisadas para verificação das especificações e as do tipo “A” foram obtidas da RLAM – Refinaria Landulpho Alves (Mataripe-BA) e da COPENE – Companhia Petroquímica do Nordeste.

As amostras dos postos foram coletadas diretamente da bomba medidora em frascos PET com tampa lacrável e identificadas com etiquetas. As amostras da gasolina tipo “A” foram obtidas da própria RLAM e COPENE.

- Equipamentos

Os equipamentos utilizados para as destilações foram destiladores automáticos ISL, modelo AD 865G, e HERZOG, modelo HDA 628, através dos quais se obtém a curva de destilação da amostra de gasolina automotiva.

O equipamento empregado na obtenção do índice octano motor e índice antidetonante foi um analisador portátil de gasolina - o Petrospec GS-1000 Plus. Esse aparelho usa a espectroscopia na região do infravermelho para determinar e quantificar os vários componentes da amostra, por meio de comparação dos dados de absorção da amostra com um banco de dados de amostras-padrão. A técnica consiste em determinar

a quantidade de energia absorvida por cada componente, sendo que cada um tem um nível de absorção diferente. Cada pico de absorção é proporcional à concentração deste componente na amostra.

O GS-1000 faz predição de teores de oxigenados, benzeno, aromáticos totais e olefinas, bem como MON e RON, Índice Antidetonante, cálculo do peso percentual de oxigênio e do percentual em volume de álcool. O procedimento operacional usado foi de acordo com as instruções do manual do aparelho, mas, mesmo seguindo essas instruções, no procedimento da análise foi necessário tomar os seguintes cuidados: as amostras de gasolina, se armazenadas, estavam em frascos com tampas especiais mantidos a aproximadamente 5°C (refrigerador) por no máximo 3 meses; colocou-se pelo menos 20mL da amostra no frasco de amostra; verificou-se se a tampa estava firmemente fechada, se não havia vazamentos e se o tubo de amostra estava submerso na amostra. Por fim, sempre se usou recipientes limpos para evitar contaminação. No caso de peças de vidro, estas foram limpas com etanol e depois secas ou, em caso de amostras em série, ambientadas com a amostra nova pelo menos duas vezes. Depois desses cuidados, a análise foi feita e os resultados exportados para impressão final.

O equipamento utilizado para fazer as análises cromatográficas foi um Cromatógrafo a Gás Varian, modelo CP-3800 com auto-amostrador CP-8400 e auto-injetor CP-8410, coluna Cp-Sil Pona CB FS100X.25(0.5) – metil-silicone, através do qual se obtém o cromatograma da amostra de gasolina automotiva ou solvente (**Anexo III**). Os picos desses cromatogramas foram identificados através do software StarDHA versão 5, com um padrão referência qualitativo de nafta da Supelco, sob o número de I472325 e número de lote igual a LA65781.

- **Preparação e Análise das Amostras**

As amostras foram preparadas cuidadosamente, utilizando todo o equipamento de proteção necessário (luvas, óculos, máscara, câmara de exaustão).

A adição dos solventes foi feita com bureta graduada, a fim de acrescentar volumes específicos e com a menor margem de erro possível. As amostras originais de gasolina utilizadas (sem adição de solvente) estavam todas dentro das especificações e

foram preparados no mínimo 250mL de cada amostra com cada percentual de solvente, para que pudesse ser feita a repetição e a estimativa de erro.

Foram utilizadas amostras de gasolina com PFE afastado ou próximo do limite da especificação 220°C, justamente com a intenção de verificar o comportamento de gasolinas diferentes.

Depois de preparadas, as amostras foram analisadas no equipamento de infravermelho (GS-1000 Plus – Petrospec), a fim de obter a sua octanagem. Posteriormente foram analisadas no densímetro digital para obter a densidade e colocada para resfriar na geladeira à temperatura de 10°C, para, então, ser feita a análise de destilação no destilador automático e obter a curva de destilação.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados todos os estudos realizados com a adição de diferentes solventes à gasolina automotiva para verificação e discussão da influência de cada um deles em alguns parâmetros físico-químicos para caracterização da mesma. Os testes foram repetidos para diferentes gasolinas com distintas quantidades de constituintes leves e pesados, isso foi feito com intuito de observar que a quantidade de solvente para retirar a gasolina automotiva das especificações brasileiras, não depende apenas do solvente, mas também da composição da gasolina.

Cada solvente foi estudado com o teor de álcool etílico anidro vigente da época, pois o intuito não foi de estudar as mudanças nos parâmetros físico-químicos para a gasolina com a mesma quantidade de álcool e sim de sempre deixar a gasolina dentro das especificações brasileiras vigentes na época do estudo de determinado solvente e observar quais seriam as suas modificações e se continuariam dentro das especificações brasileiras.

5.1 – Estudo da Adição de Querosene e Óleo Diesel na Gasolina

Foram realizados 08 ensaios, sendo 04 com querosene e 04 com óleo diesel. Nesses testes foram adicionadas diferentes quantidades desses solventes em amostras de gasolina tipo “C”. Com o querosene foram usados 7,6%, 11,4%, 17,1% e 25,2% (v/v) e com o óleo diesel, as quantidades 3,8%, 7,6%, 11,4% e 17,1% (v/v) foram adicionadas à amostra de gasolina. Nos ensaios foram feitos ajustes para manter o teor alcoólico na faixa de especificação exigida de $(24 \pm 1)\%$ v/v, de acordo com o Regulamento Técnico nº 006/99, vigente à época de realização do trabalho.

⇒ Querosene

Previamente, foi feita a destilação do querosene puro, a fim de obter dados sobre o seu comportamento. Esses dados são mostrados na Tabela 5.1 e Figura 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados da Destilação do Querosene Puro

% evap.	Temp (°C)
PIE	166,3
5	179,7
10	185,3
15	188,4
20	190,8
30	195,6
40	200,5
50	205,7
60	212,0
70	218,8
80	226,7
85	231,3
90	236,6
95	244,0
PFE	258,2

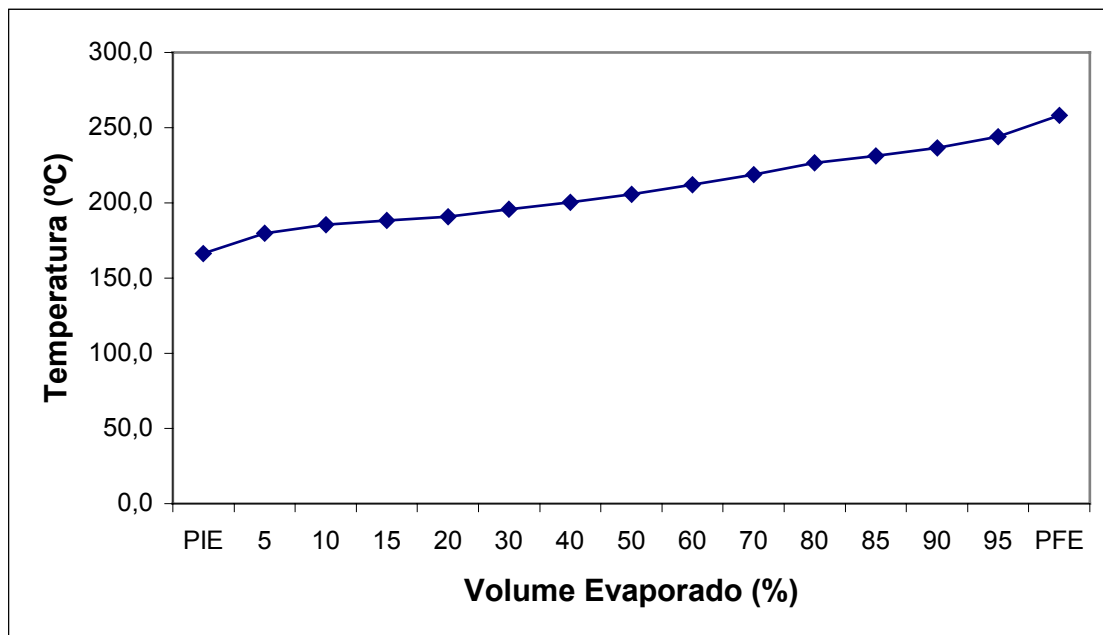


Figura 5.1 – Curva de destilação para o querosene puro adicionado às amostras de gasolina.

Uma amostra, sem adição de solvente, foi utilizada como parâmetro para comparação. Essa amostra foi escolhida devido à sua curva de destilação, cujos pontos ficaram no limite das especificações, cujos resultados encontram-se na Tabela 5.2.

Os resultados dos ensaios nas amostras de gasolina com a adição de diferentes quantidades de querosene estão mostrados na Tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2 – Resultados dos ensaios com adição de diferentes quantidades de querosene a uma amostra de gasolina automotiva.

Amostra	Querosene Adicionado, % (v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP. (°C)	PFE (°C)	Resíduo % v/v	MON	IAD
1	0,0	54,3	73,3	173,5	218,0	0,8	85,6	93,1
2	7,6	56,6	74,7	185,5	226,2	1,1	85,1	92,8
3	11,4	59,1	75,4	190,0	227,9	1,3	84,9	92,3
4	17,1	56,9	75,4	194,4	229,0	1,3	84,8	91,9
5	25,2	60,5	77,0	200,6	235,2	1,4	84,4	91,1
Especificação do Regulamento Técnico da ANP nº 006/99		70 max.	80 max.	145 mín. – 190 max.	220 max.	2,0 máx.	80 mín.	87 mín.

De acordo com a Tabela 5.2 acima, percebe-se que a adição de querosene à gasolina mudou todo o perfil da curva de destilação. Com 7,6 % e 11,4% de querosene, observa-se que apenas o PFE ficou fora das especificações (máximo de 220,0 °C). Nas amostras 4 e 5, já se percebe a não conformidade no ponto de 90% (máximo de 190,0°C) e PFE. Uma outra observação importante é que a amostra de gasolina sem adição de querosene para comparação já estava com constituintes com PFE próximo do limite máximo da legislação, indicando que se essa gasolina tivesse uma quantidade de constituintes leves maior, ou seja, suas temperaturas estivessem mais abaixo, pode ser que a adição de 11,4% ou mais não tirasse a gasolina das especificações quanto a esse parâmetro físico-químico. Ou seja, a quantidade de solvente depende também da composição da gasolina.

Para todos os pontos de destilação observou-se um aumento na temperatura para as respectivas percentagens evaporadas (Figura 5.1.2). A maior diferença de temperatura observada foi no ponto de 90%, devido ao início da destilação do querosene.

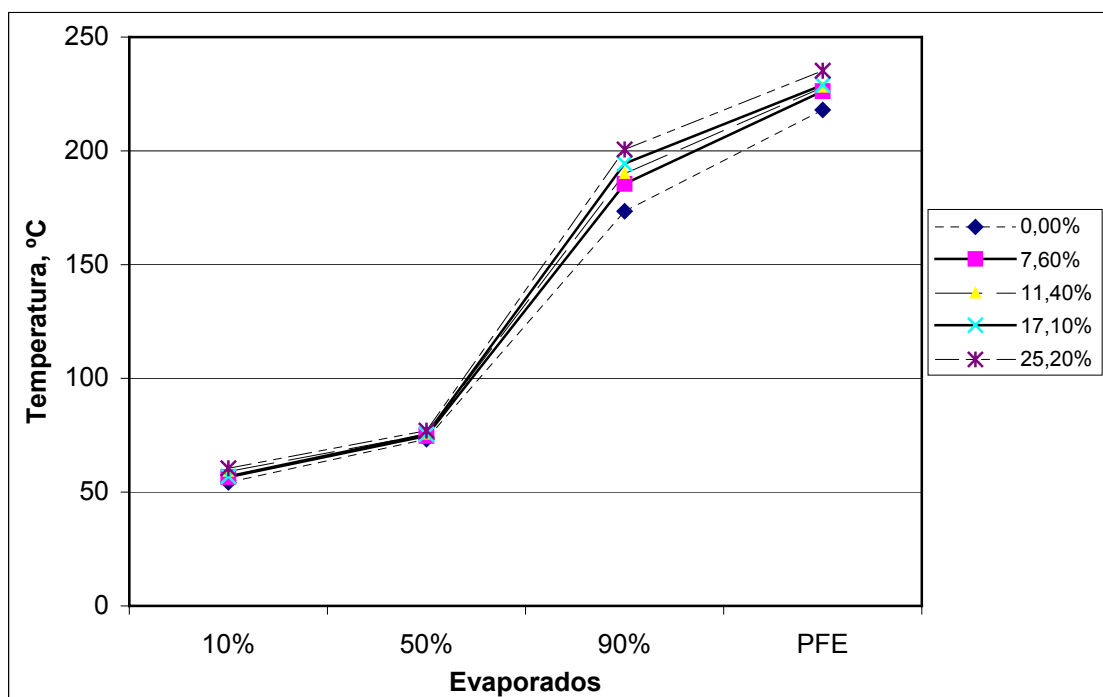


Figura 5.2 – Temperaturas de destilação para amostras de gasolina com diversos teores de querosene.

Também observou-se uma queda suave no MON e no índice antidetonante. Apesar da queda, todas as amostras ficaram dentro dos padrões de especificação. Outra observação importante é com relação ao resíduo da destilação, no qual observou-se um aumento na medida em que aumentou a quantidade de querosene presente na gasolina. Isso ocorreu porque compostos do querosene têm massas moleculares maiores do que os HCs da gasolina e não são destilados nas temperaturas correspondentes para a gasolina automotiva, permanecendo assim, no resíduo.

⇒ Óleo Diesel

Além dos ensaios realizados com a adição de diferentes quantidades de diesel à gasolina, também foi feita uma destilação prévia desse solvente puro, a fim de obter dados sobre seu comportamento. Esses dados são mostrados na Tabela 5.3 e Figura 5.3.

Tabela 5.3 – Resultados da Destilação do Diesel Puro

% evap.	Temp (°C)
PIE	180,9
5	190,7
10	204,4
20	234,2
30	254,5
40	270,0
50	284,6
60	298,6
70	313,0
80	329,4
85	338,5
90	348,6
PFE	389,1

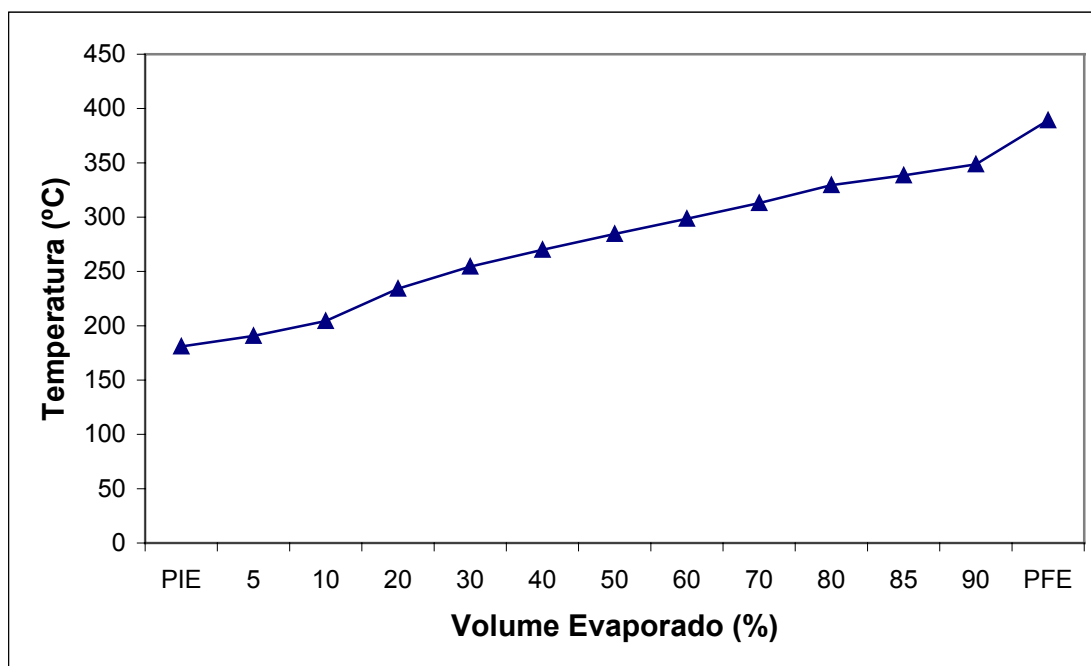


Fig. 5.3 – Curva de destilação do diesel adicionado às amostras de gasolina.

A Tabela 5.4 mostra os resultados dos ensaios realizados com adição de diferentes quantidades de óleo diesel a uma amostra de gasolina automotiva.

Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios com adição de diferentes quantidades de óleo diesel a amostras de gasolina automotiva.

Amostra	Óleo Diesel Adicionado, % (v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP.(°C)	PFE (°C)	Resíduo % v/v	MON	IAD
1	0,0	57,4	74,2	176,4	219,8	0,7	85,9	93,8
2	3,8	57,4	74,3	179,1	235,6	1,3	85,8	93,7
3	7,6	57,5	74,8	194,9	267,7	2,3	85,8	93,6
4	11,4	59,0	75,3	216,1	312,5	2,5	85,8	93,1
5	17,1	58,6	75,8	231,2	336,9	2,8	85,3	92,3
Especificação do Regulamento Técnico da ANP nº 006/99		70 max.	80 max.	145 mim. – 190 max.	220 max.	2,0 máx.	80 min.	87 min.

A Tabela 5.4 demonstra que há uma sensibilidade maior da gasolina em relação ao óleo diesel, pois com a adição de apenas 3,8% deste solvente, a gasolina ficou fora das especificações brasileiras em relação ao seu PFE. Isso ocorreu porque o diesel tem HCs maiores na sua composição. Analisando as outras amostras, constatou-se que todas ficaram fora das especificações nos pontos de 90%, PFE e resíduo.

Assim como o querosene, a adição de óleo diesel modifica todo o perfil de destilação do combustível (Figura 5.4). Comparando-se as Tabelas 5.2 e 5.4 e as Figuras 5.2 e 5.4, percebe-se que o óleo diesel tem maior influência sobre as temperaturas de destilação do que o querosene, devido ao óleo diesel ter HCs mais pesados que o querosene, fato este que pode ser observado comparando-se as Figuras 5.2 e 5.4. Isso mostra que tanto a adição de querosene quanto a adição de óleo diesel são prejudiciais aos motores e ao meio ambiente, porque não vai haver uma combustão completa do combustível, gerando gases poluentes para a atmosfera e, ao mesmo tempo, permanecendo no combustível uma maior quantidade de resíduo, o que provavelmente irá entupir válvulas e bicos de injeção e formar goma no motor.

A octanagem, contudo, apresentou poucas variações. A variação ocorrida foi somente na primeira casa decimal, mantendo as amostras dentro das especificações brasileiras. Este fato mostra que o óleo diesel, mesmo em quantidade considerável, não modifica significativamente a octanagem a ponto de tirá-la das especificações.

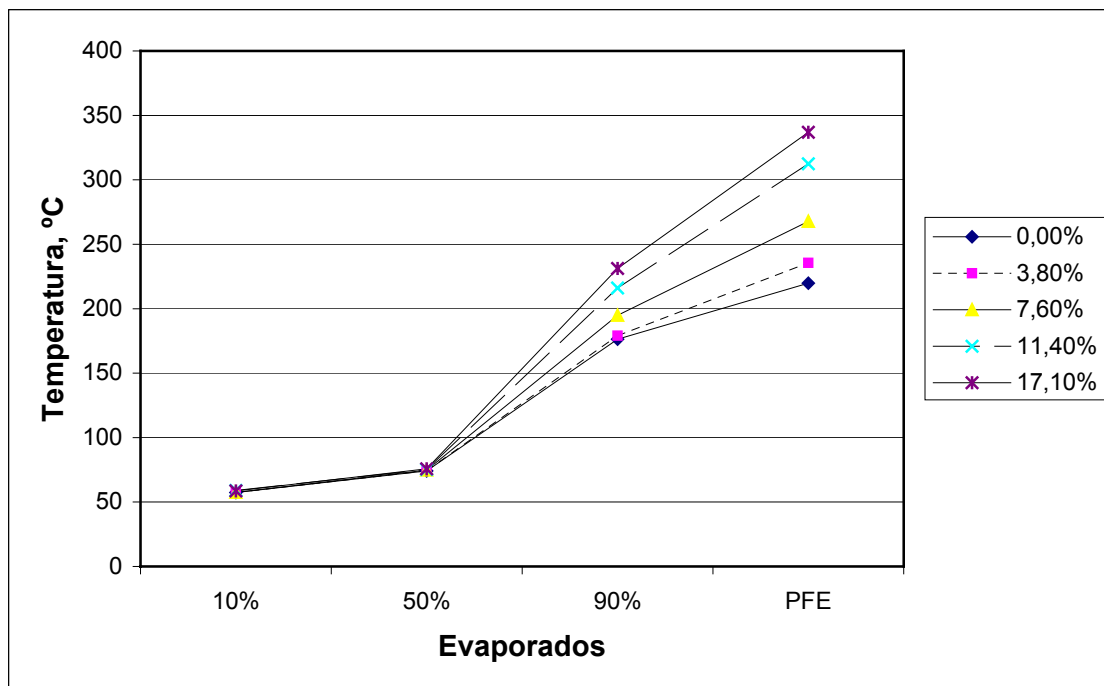


Figura 5.4 – Temperaturas de destilação para amostras de gasolina com diversos teores de óleo diesel.

⇒ Querosene e Óleo Diesel

A adulteração da gasolina pode ser feita adicionando-se um tipo de solvente ou uma mistura de solventes. Por esse motivo, testes adicionando misturas de querosene e óleo diesel à gasolina também foram realizados. Devido à fácil obtenção desses dois solventes no mercado e devido ao fato de não existirem marcadores presentes, foram realizados outros testes adicionando-se, a amostras de gasolina dentro das especificações, diferentes quantidades de misturas de querosene e óleo diesel, de modo que a quantidade de querosene e óleo diesel em cada uma das amostras fosse respectivamente: 3,0 e 1,0%; 4,2 e 1,4%; 5,4 e 1,8%; 6,6 e 2,2%. Na Tabela 5.5 são mostrados os resultados obtidos. A proporção de três partes de querosene para uma parte de diesel foi selecionada em função da composição do diesel, estudado anteriormente, influenciar bem mais nas propriedades físico-químicas da gasolina automotiva do que o querosene.

Em todos os ensaios foram feitos ajustes para manter o teor alcoólico na faixa de $(20 \pm 1)\%$ v/v. Os dados analíticos da amostra sem adição de solvente foram utilizados como parâmetro para comparação dos resultados obtidos. A diferença no teor de álcool deve-se à mudança ocorrida na legislação referente ao álcool anidro adicionado à gasolina entre a realização dos primeiros ensaios e a desses últimos.

Os resultados estão apresentados como média de três determinações com os respectivos desvios na Tabela 5.5. A adição simultânea de querosene e óleo diesel à gasolina promoveu uma modificação do perfil de destilação do combustível. À medida que se aumentou a quantidade adicionada de querosene e diesel, observou-se um aumento das temperaturas correspondentes às percentagens evaporadas. O PFE foi alterado de modo a deixar esse parâmetro fora das especificações em todas as proporções de solvente adicionado testadas, voltando a frisar que a quantidade vai depender também da composição da gasolina automotiva. A temperatura correspondente a 90% evaporados também foi bastante modificada, mas esse parâmetro, assim como para o resíduo de destilação, não saiu das especificações para nenhuma das proporções de solventes testadas. Nas determinações de octanagem observou-se que o aumento das quantidades de diesel e querosene promove uma diminuição da mesma, mas não suficiente para deixá-la fora das especificações.

Com relação à comparação dos efeitos do querosene e diesel adicionados individualmente à gasolina com a adição dos mesmos misturados simultaneamente não foi possível realizar uma comparação detalhada. Esse fato ocorreu devido à amostra de gasolina de partida para os ensaios serem diferentes. Mesmo assim, pode-se observar que, na adição de querosene e diesel à gasolina automotiva, os efeitos são proporcionais ao teor de cada um deles na mesma.

Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios com adição de mistura de querosene e óleo diesel à gasolina automotiva.

Amostra	Querosene Adicionado (% v/v)	Óleo Diesel Adicionado (% v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP.(°C)	PFE (°C)	Resíduo de destilação (% v/v)	MON	IAD
1	0,0	0,0	54,8±0,1	71,5±0,2	168,3±0,1	208,8±0,2	1,1±0,2	83,7±0,1	90,8±0,1
2	3,0	1,0	57,4±0,2	72,4±0,2	180,0±0,2	226,0±0,2	1,2±0,1	83,7±0,2	90,6±0,1
3	4,2	1,4	56,7±0,1	72,9±0,3	183,4±0,1	233,7±0,3	1,3±0,2	83,8±0,3	90,6±0,2
4	5,4	1,8	56,8±0,2	72,9±0,2	187,7±0,2	235,9±0,2	1,4±0,1	83,7±0,2	90,5±0,1
5	6,6	2,2	57,0±0,2	73,1±0,1	189,3±0,2	242,8±0,1	1,4±0,2	83,7±0,2	90,4±0,2
Especificação do Regulamento Técnico da ANP nº 006/99			Max. 70°C	Max. 80°C	145 a 190°C	Max. 220°C	Max. 2,0	Min. 80,0	Min. 87,0

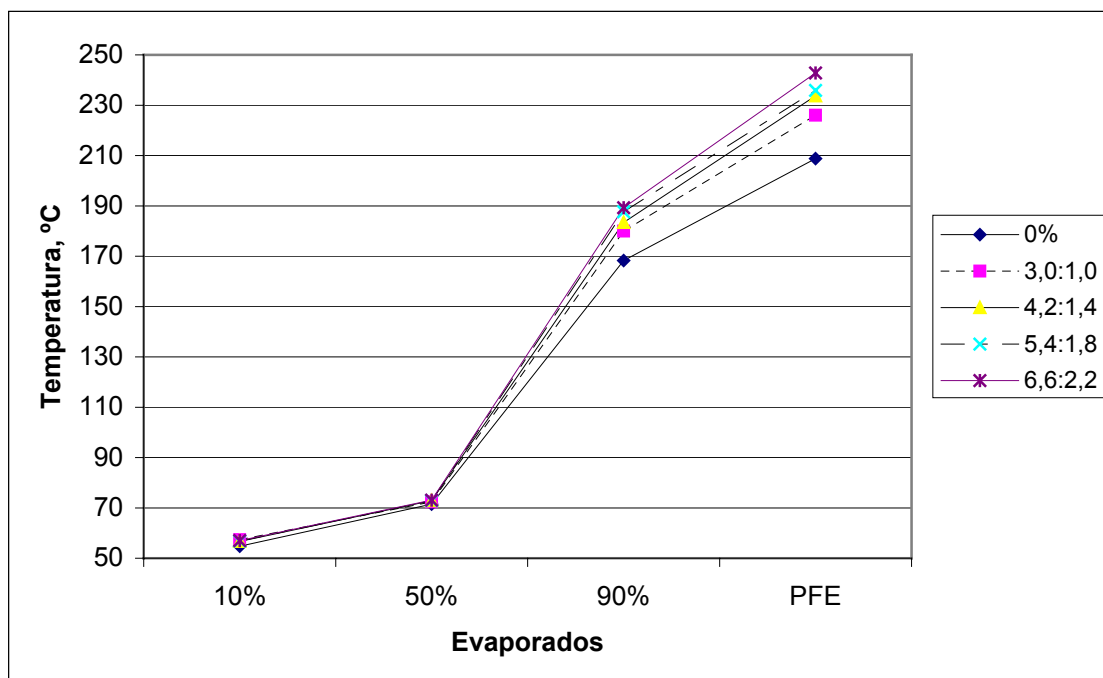


Figura 5.5 – Temperaturas de destilação para amostras de gasolina com diversos teores de mistura de querosene e óleo diesel.

5.2 – Estudo da Adição de Solvente Tíner à Gasolina Automotiva

Foram realizados 21 ensaios com tíner. Nesses testes foram adicionadas diferentes quantidades desse solvente em amostras de gasolina tipo “C”. As quantidades de volume adicionadas foram de 3,9%, 5,5%, 7,0%, 8,6%, 12,5%, 15,6% e 19,5% v/v. Em todos os ensaios foram feitos ajustes para manter o teor alcoólico na faixa de especificação exigida de (22 ± 1)% v/v, vigente à época da realização dos ensaios.

Foi realizada previamente uma análise cromatográfica do tiner utilizado bem como a destilação desse solvente puro, a fim de obter dados sobre seu comportamento. Na Tabela 5.6 e na Figura 5.6 são mostrados os dados da destilação do solvente. Os dados cromatográficos são mostrados na Tabela 5.7 e na Figura 5.7.

Tabela 5.6 – Resultados da destilação do solvente tiner puro

% evap.	Temp (°C)
PIE	73,8
5	74,4
10	75,0
15	75,2
20	75,3
30	75,6
40	76,1
50	76,9
60	78,2
70	89,6
80	113,4
85	115,3
90	117,7
95	123,2
PFE	138,5

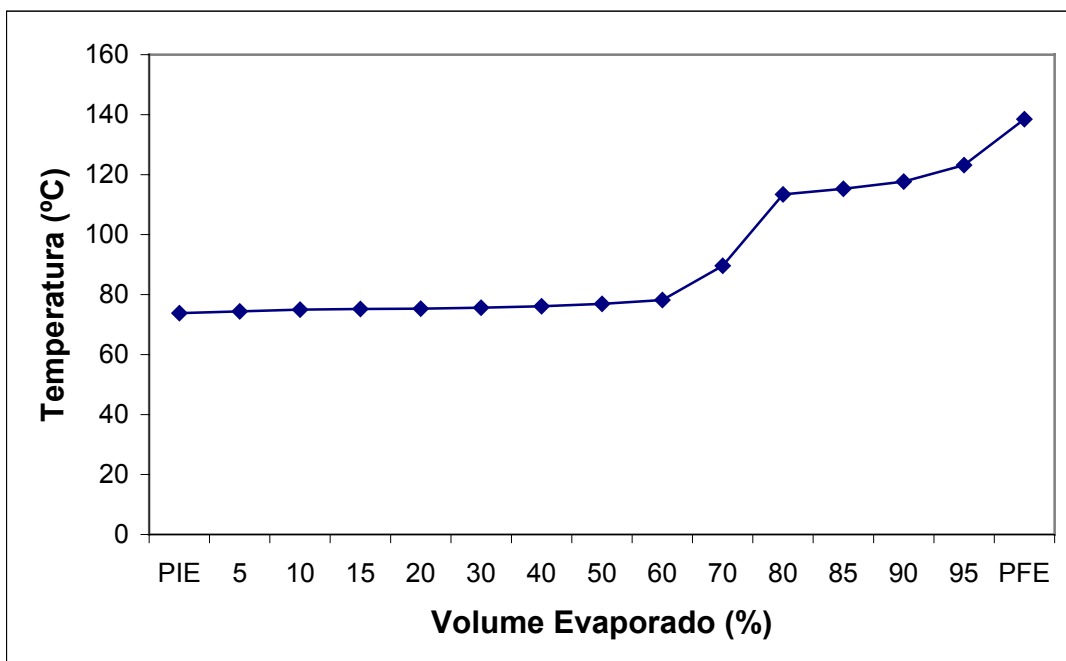


Figura 5.6 – Curva de destilação do solvente tiner adicionado às amostras de gasolina.

Tabela 5.7 – Resultados da Análise Cromatográfica do tiner

Tipo	Peso (%)	Volume (%)	Mol (%)
Total de Aromáticos	58,135	54,990	44,621
Total de Iso-parafinas	7,624	8,740	4,257
Total de Naftenos	0,174	0,186	0,117
Total de Olefinas	0,007	0,008	0,005
Total de Oxigenados	31,467	32,866	48,872
Total de Parafinas	2,552	3,160	2,097
Total de Desconhecidos	0,042	0,051	0,031
Total	100,000	100,000	100,000

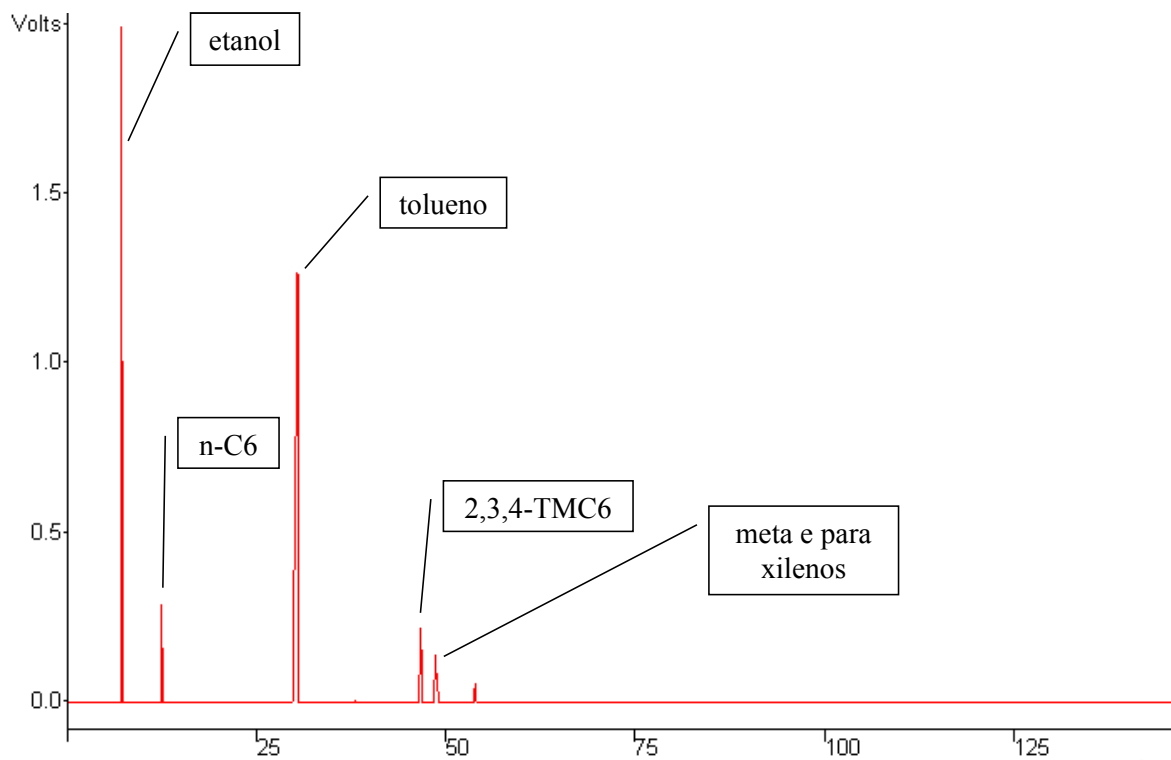


Figura 5.7 – Cromatograma de tiner adicionado às amostras de gasolina.

Observou-se, pela análise cromatográfica, que o tiner usado no experimento é constituído basicamente de tolueno e etanol.

Os resultados obtidos para as temperaturas de destilação referentes a 10%, 50%, 90% evaporados e PFE, bem como para o MON e IAD, quando diferentes quantidades de tiner foram adicionadas à gasolina, são mostrados na Tabela 5.8. Os resultados são apresentados como média de três determinações com os respectivos desvios padrões e foram comparados com as especificações brasileiras de qualidade para a gasolina.

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios com adição de diferentes quantidades de tiner à gasolina automotiva.

Amostra	Tiner adicionado (% v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP. (°C)	PFE (°C)	MON	IAD
01	0,0	54,2 ± 0,1	72,3 ± 0,4	172,2 ± 0,1	211,3 ± 0,2	85,6 ± 0,2	92,4 ± 0,3
02	3,9	55,1 ± 0,4	73,2 ± 0,1	172,0 ± 2,0	209,6 ± 0,6	87,0 ± 0,1	93,9 ± 0,1
03	5,5	55,4 ± 0,4	73,4 ± 0,0	171,9 ± 0,4	209,4 ± 1,8	87,4 ± 0,1	94,3 ± 0,1
04	7,0	56,0 ± 0,1	73,6 ± 0,2	170,5 ± 0,4	209,3 ± 1,3	87,7 ± 0,1	94,7 ± 0,1
05	8,6	56,1 ± 0,2	73,7 ± 0,1	170,2 ± 0,1	208,9 ± 0,9	87,9 ± 0,1	95,0 ± 0,1
06	12,5	56,7 ± 0,2	74,0 ± 0,3	167,3 ± 0,9	208,3 ± 0,7	88,5 ± 0,1	95,7 ± 0,1
07	15,6	57,9 ± 0,2	74,4 ± 0,0	165,2 ± 1,6	207,8 ± 0,0	88,8 ± 0,1	96,1 ± 0,1
08	19,5	58,6 ± 0,5	74,5 ± 0,1	162,0 ± 0,3	207,0 ± 0,6	89,3 ± 0,1	96,9 ± 0,1
Especificação do Regulamento Técnico da ANP nº 006/99		70 max.	80 max.	145 min. – 190 max.	220 max.	80 min.	87 min.

Pode-se perceber que a adição de tiner à gasolina muda o perfil da curva de destilação. Verificou-se que com a adição de maior quantidade de tiner ocorre uma pequena elevação das temperaturas referentes a 10% e 50% evaporados, enquanto que as temperaturas para 90% evaporados e ponto final de ebulição (PFE) diminuem discretamente. Entretanto a adição de quase 20% do solvente não foi suficiente para tirar a amostra das especificações em relação a esses pontos da curva de destilação. Essa mudança no perfil de destilação da gasolina ocorreu provavelmente devido à presença de componentes no solvente que destilam nas faixas de temperatura relacionadas a 10% e 50% evaporados. Com relação aos 90% e PFE, o tiner puro destila entre 70°C e 140°C e, à medida que foi adicionada uma maior quantidade do solvente, foi aumentando a quantidade de componentes leves, principalmente o tolueno (PE = 111°C) na amostra de gasolina. Este fato fez com que essas temperaturas referentes aos 90% e PFE diminuíssem um pouco.

Em relação ao MON e ao IAD, percebeu-se que esses dois parâmetros aumentam à medida que maiores quantidades de tiner são adicionadas à gasolina, devido à quantidade de aromáticos, principalmente o tolueno, presente no tiner. Nas Figuras 5.8 e 5.9 são mostradas as variações do PFE e IAD com o aumento do teor de tiner no combustível. Os resultados sugerem que com a adição de tiner há uma melhoria na capacidade da gasolina em resistir à detonação. Este fato está relacionado à presença de hidrocarbonetos aromáticos e álcoois no solvente, uma vez que o aumento desses HCs no combustível proporciona um incremento na octanagem.

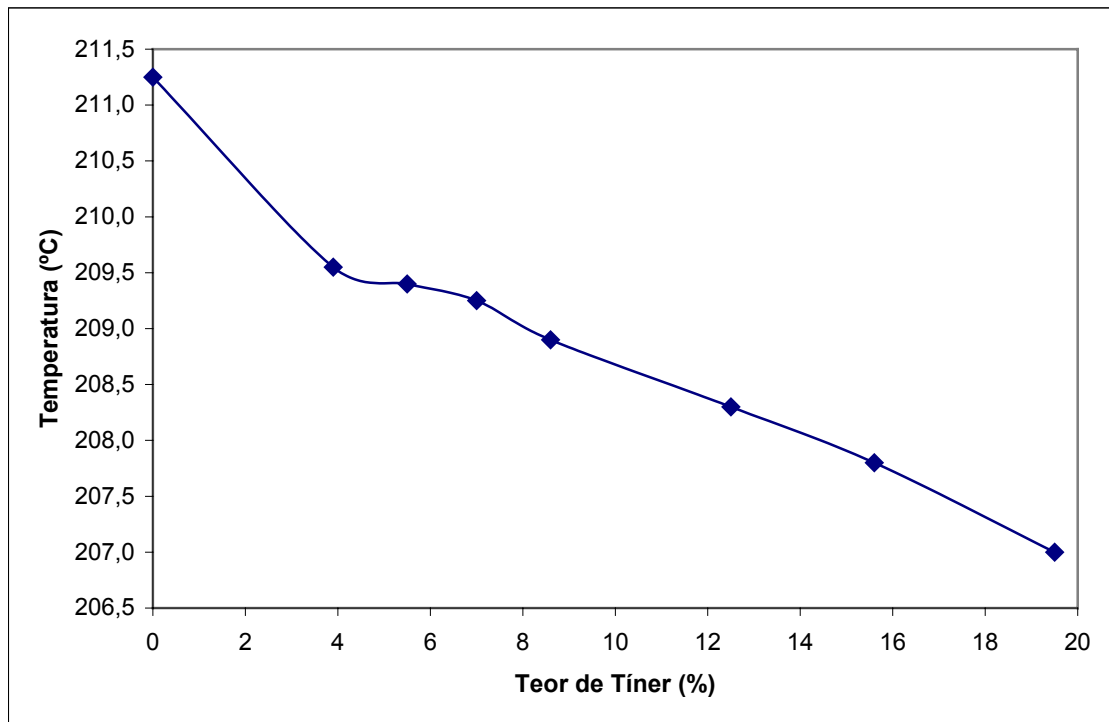


Figura 5.8 – Influência da adição de diferentes quantidades de tiner no PFE da gasolina.

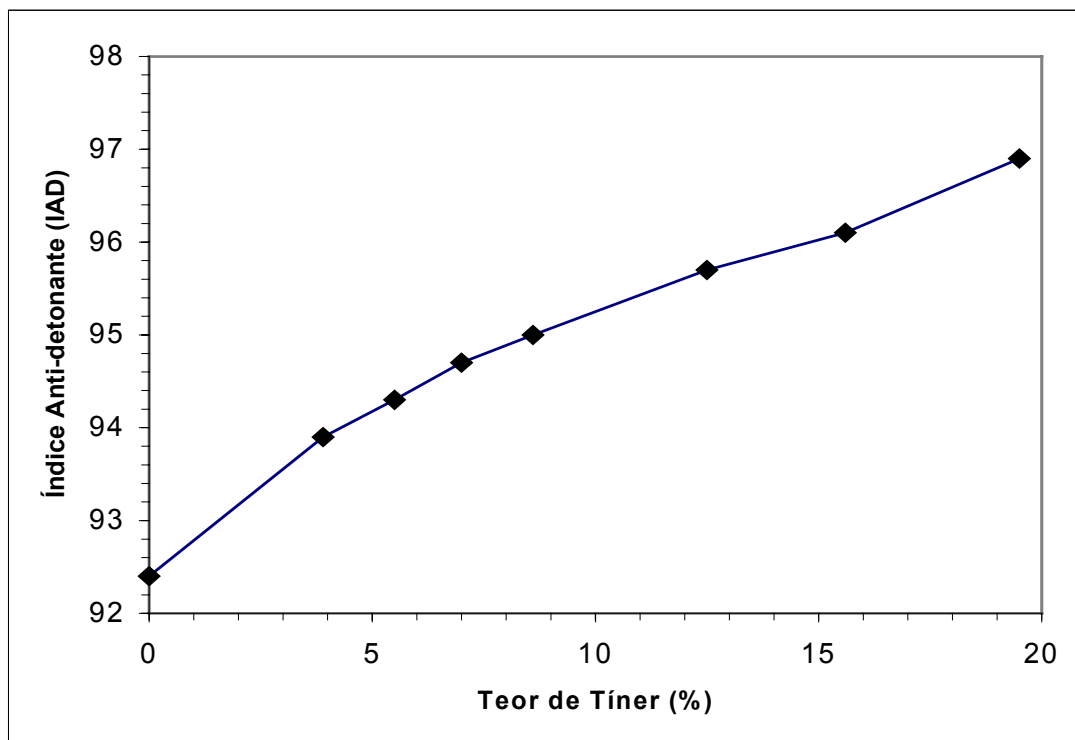


Figura 5.9 – Influência da adição de diferentes quantidades de tiner no índice antidetonante da gasolina.

Os testes foram repetidos para diferentes gasolinas com distintas quantidades de constituintes leves e pesados. Os resultados obtidos mostraram que a adição crescente de tiner sempre implica num aumento do MON e IAD. Em relação à destilação, com aumento do teor do solvente, observou-se sempre um aumento nas temperaturas referentes a 10% e 50% evaporados e uma diminuição nas temperaturas referentes a 90% e PFE.

5.3 – Estudo da Adição de Refinado à Gasolina Automotiva

Os testes foram realizados adicionando-se, às amostras de gasolina dentro das especificações, diferentes quantidades de solvente refinado: 4,0%, 5,6%, 7,2%, 8,8% e 12,0%. Em todos os ensaios foram feitos ajustes para manter o teor alcoólico na faixa de $20 \pm 1\%$ v/v, especificação vigente à época de realização dos ensaios. Os dados analíticos da amostra sem adição de solvente foram utilizados como parâmetro para comparação dos resultados obtidos.

Todos os ensaios de destilação e determinação da octanagem foram realizados em triplicata e os resultados obtidos são apresentados como as médias com os respectivos desvios padrões.

Além dos ensaios realizados com a adição do refinado à gasolina automotiva, também foi feita uma destilação prévia desse solvente puro, a fim de obter dados sobre seu comportamento. Esses dados são mostrados na Tabela 5.9 e Fig. 5.10 abaixo.

Tabela 5.9 – Resultados da destilação do refinado puro

% evap.	Temp (°C)
PIE	67,2
5	79,2
10	95,0
15	102,8
20	110,0
30	126,3
40	142,1
50	155,9
60	170,3
70	188,0
80	208,7
85	221,6
90	236,9
95	258,0
PFE	294,8

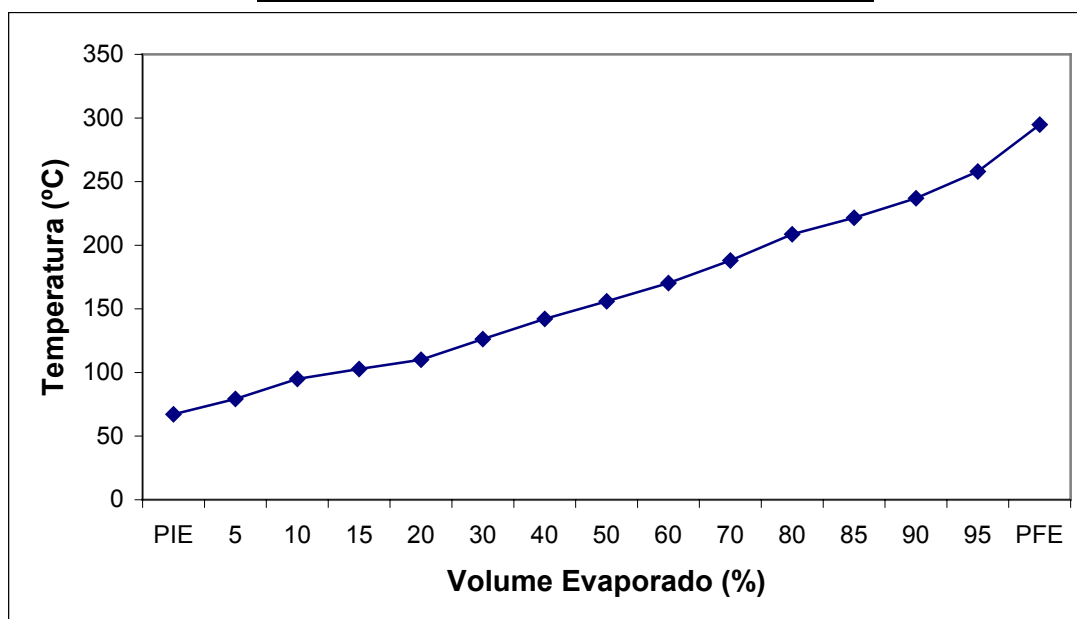


Figura 5.10 – Curva de destilação do Refinado adicionado às amostras de gasolina.

Uma observação importante quanto ao Refinado é que para esse solvente não foi possível fazer a análise cromatográfica, pois ele continha partículas sólidas em suspensão que iriam mascarar os resultados cromatográficos.

Os testes realizados com o refinado estão apresentados nas Tabelas 5.10 e 5.11 e foram realizados em duas diferentes amostras de gasolina (amostras 1 e 2). A amostra 1 é de uma gasolina com uma quantidade de componentes pesados menor que a amostra 2. Como pode ser observado, a adição de refinado modificou todo o perfil de destilação, verificando-se um aumento das temperaturas correspondentes às percentagens evaporadas à medida que se aumentou a concentração do solvente na gasolina. Entretanto, pôde-se constatar que a quantidade de solvente necessária para tirar a gasolina das especificações depende não só da quantidade de solvente adicionado, como também da composição da gasolina. Por exemplo, a adição de 5,6% v/v de refinado não foi suficiente para tirar a amostra 1 das especificações em nenhum dos parâmetros físico-químicos testados. Entretanto, para a amostra 2, a adição de apenas 4% do solvente foi suficiente para deixar a amostra fora das especificações no que se refere ao PFE. Na Figura 5.11 são apresentados os perfis de destilação para as duas amostras de gasolina, na presença de 5,6% (v/v) de refinado, mostrando que o teor de constituintes leves da gasolina também influencia no resultado. Em relação à octanagem, a adição de refinado promoveu uma diminuição da octanagem, mas não o suficiente para deixar a gasolina fora das especificações brasileiras, como pode ser observado também nas Tabelas 5.10 e 5.11.

Os resultados sugerem que o uso de amostras de gasolina com uma concentração de constituintes leves maior pode necessitar de uma maior quantidade de solvente refinado para torná-la não-conforme, principalmente no que se refere ao ponto final de ebulição e temperatura correspondente a 90% evaporados, uma vez que o refinado é uma mistura de componentes pesados. Assim, a quantidade de solvente necessária para tirar a gasolina das especificações também dependerá das temperaturas de destilação apresentadas pela amostra original, sem a adição de nenhum solvente.

Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios com adição de refinado à gasolina automotiva (amostra 1).

Amostra	Rafinado Adicionado (% v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP.(°C)	PFE (°C)	Resíduo de destilação (% v/v)	MON	IAD
1.0	0,0	54,8± 0,1	71,5± 0,1	168,3± 0,2	208,8± 0,1	1,1± 0,1	83,7± 0,1	90,8± 0,1
1.1	4,0	56,2± 0,2	72,2± 0,1	170,1± 0,1	217,9± 0,1	1,1± 0,1	83,4± 0,2	90,4± 0,1
1.2	5,6	57,0± 0,1	72,6± 0,2	173,0± 0,2	220,0± 0,1	1,2± 0,1	83,2± 0,1	90,1± 0,1
1.3	7,2	57,3± 0,2	72,7± 0,1	173,3± 0,1	221,2± 0,3	1,2± 0,2	83,0± 0,2	89,9± 0,2
1.4	8,8	57,9± 0,1	72,8± 0,1	175,5± 0,1	223,9± 0,2	1,3± 0,1	82,9± 0,1	89,6± 0,1
1.5	12,0	59,4± 0,1	73,3± 0,3	179,8± 0,1	227,4± 0,1	1,5± 0,1	82,5± 0,1	89,1± 0,2
Especificação do Regulamento Técnico da ANP n° 006/99		Max. 70°C	Max. 80°C	145 a 190°C	Max. 220°C	Max. 2,0	Min. 80,0	Min. 87,0

Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios com adição de refinado à gasolina automotiva (amostra 2).

Amostra	Rafinado Adicionado (% v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP.(°C)	PFE (°C)	Resíduo de destilação (% v/v)	MON	IAD
2.0	0,0	55,2± 0,2	72,5± 0,2	175,9± 0,1	217,4± 0,1	1,3± 0,1	84,4± 0,2	91,7± 0,1
2.1	4,0	59,8± 0,1	73,7± 0,1	180,1± 0,1	225,1± 0,2	1,3± 0,1	84,3± 0,1	91,4± 0,1
2.2	5,6	60,9± 0,1	74,1± 0,1	180,9± 0,3	226,8± 0,1	1,3± 0,2	84,2± 0,1	91,2± 0,3
2.3	7,2	58,4± 0,3	73,4± 0,2	181,5± 0,1	228,8± 0,2	1,4± 0,1	83,6± 0,1	90,6± 0,1
2.4	8,8	58,9± 0,1	73,5± 0,1	183,6± 0,1	230,2± 0,1	1,6± 0,1	83,4± 0,2	90,3± 0,2
2.5	12,0	60,1± 0,1	73,9± 0,1	185,9± 0,2	237,2± 0,2	1,6± 0,2	83,0± 0,1	89,8± 0,1
Especificação do Regulamento Técnico da ANP n° 006/99		Max. 70°C	Max. 80°C	145 a 190°C	Max. 220°C	Max. 2,0	Min. 80,0	Min. 87,0

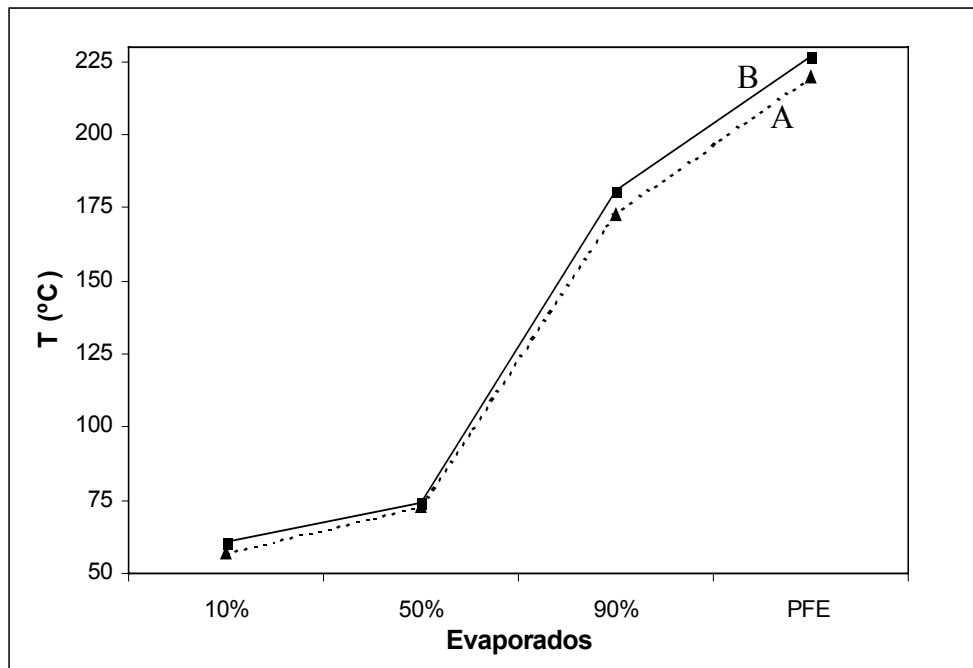


Figura 5.11 - Temperaturas de destilação para duas diferentes amostras de gasolina com 5,6% de solvente refinado. A) amostra de gasolina com PFE = 208,8 °C; B) amostra de gasolina com PFE = 217,4 °C

5.4 – Estudo do Efeito da Adição de Aguarrás na Gasolina Automotiva

Nesta etapa do trabalho, teve-se como objetivo avaliar a influência da adição de aguarrás nos perfis de destilação, na octanagem e na massa específica da gasolina e analisar a forma de detecção de adulteração com este solvente através dos métodos usuais de qualificação de combustível. Os testes foram realizados adicionando-se diferentes quantidades de aguarrás às amostras de gasolina dentro das especificações. Para todos os ensaios foram feitos ajustes nas amostras para manter o teor alcoólico na faixa de $22 \pm 1\%$ v/v, legislação vigente à época de realização dos ensaios.

Foi realizada previamente uma análise cromatográfica da aguarrás utilizada bem como foi feita a destilação desse solvente, a fim de obter dados sobre seu comportamento. Na Tabela 5.12 e na Fig. 5.12 são mostrados os dados da destilação do solvente. Os dados cromatográficos são mostrados na Tabela 5.13 e na Fig. 5.13.

Tabela 5.12 – Resultados da Destilação de Aguarrás Puro

% evap.	Temp (°C)
PIE	154,9
5	160,0
10	161,9
15	163,6
20	164,6
30	166,9
40	169,5
50	172,1
60	175,1
70	178,8
80	183,3
85	186,2
90	189,8
95	194,7
PFE	203,4

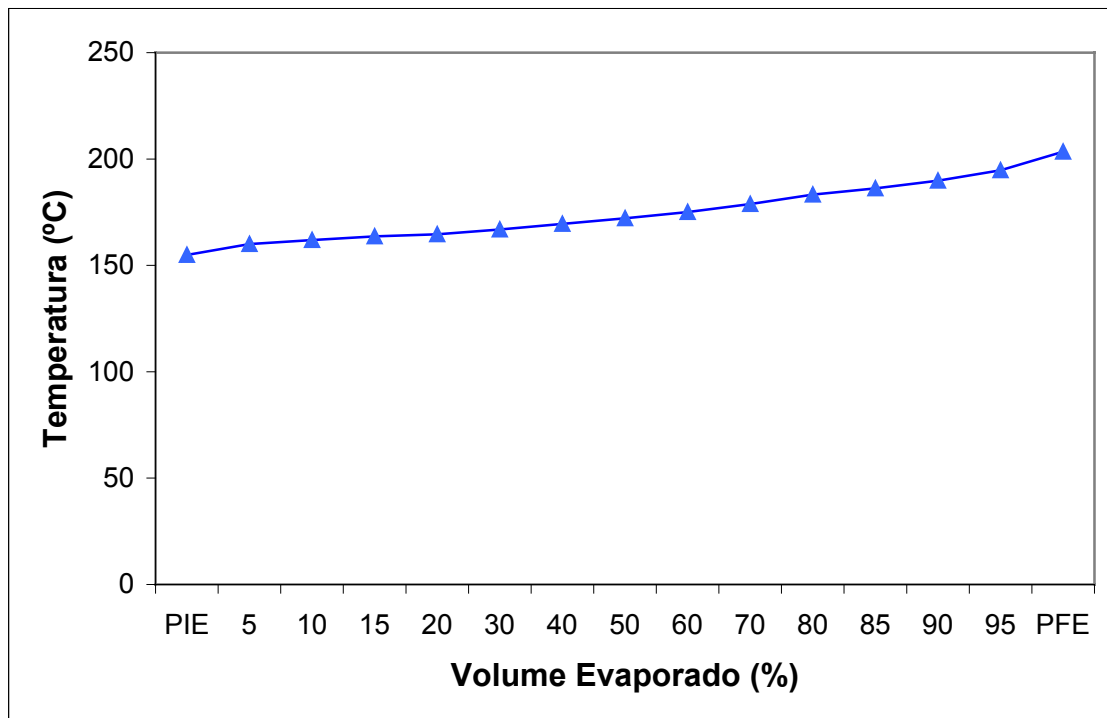


Fig. 5.12 – Curva de destilação de aguarrás adicionado às amostras de gasolina.

Tabela 5.13 – Resultados da análise cromatográfica de aguarrás.

Tipo	Peso (%)	Volume (%)	Mol (%)
Total de Aromáticos	36,851	32,639	37,823
Total de Iso-parafinas	15,318	16,397	14,809
Total de Naftenos	6,034	6,001	6,363
Total de Olefinas	2,371	2,513	2,363
Total de Oxigenados	0,266	0,265	1,112
Total de Parafinas	14,147	15,252	13,789
Total de Desconhecidos	25,012	26,933	24,282
Total	100,000	100,000	100,000

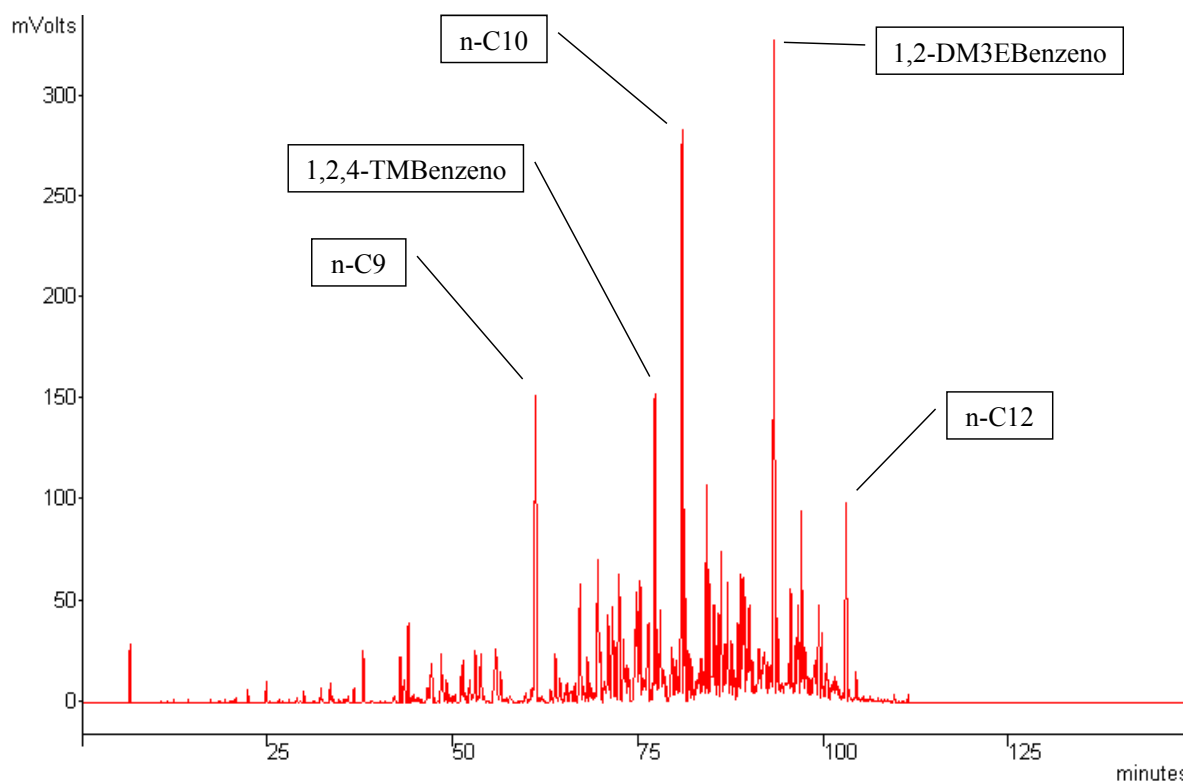


Fig. 5.13 – Cromatograma de aguarrás adicionado às amostras de gasolina.

Observou-se pela análise cromatográfica que a aguarrás é uma mistura muito rica, apresentando como constituintes principais os aromáticos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.14 e com eles pode-se verificar que a adição de aguarrás às amostras de gasolina ocasionou uma modificação em todo o perfil de destilação, provocando um aumento das temperaturas correspondentes às percentagens evaporadas à medida que se aumentou a concentração do solvente. Entretanto, constatou-se que a quantidade de solvente necessária para tirar a gasolina das especificações depende não só da quantidade do solvente adicionado, como também da composição da gasolina. Para uma amostra com PFE de aproximadamente 211°C, por exemplo, a adição de quase 20% do solvente não tirou a gasolina das especificações em nenhum dos pontos da curva de destilação (Figura 5.14). A gasolina começou a apresentar problemas em relação às especificações quando se adicionou 23,4% de aguarrás e os problemas foram verificados somente para a temperatura de 90% evaporados. Em relação à octanagem, a adição de aguarrás promoveu uma diminuição da mesma, mas não o suficiente para deixar a gasolina fora das especificações brasileiras, como se pode verificar na Figura 5.15.

Os testes foram repetidos para diferentes gasolinas com distintas quantidades de constituintes leves e pesados. Os resultados obtidos mostraram que a adição crescente de aguarrás sempre implica numa diminuição do MON e IAD.

Tabela 5.14 – Resultados dos ensaios com adição de aguarrás à gasolina automotiva.

Amostra	Aguarrás Adicionado (% v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP. (°C)	PFE (°C)	MON	IAD
01	0,0	54,2 ± 0,1	72,3 ± 0,4	172,3 ± 0,1	211,3 ± 0,2	85,6 ± 0,2	92,4 ± 0,3
02	3,9	55,5 ± 0,5	73,2 ± 0,3	177,2 ± 0,4	211,7 ± 0,4	85,6 ± 0,1	92,3 ± 0,1
03	5,5	56,1 ± 0,2	73,5 ± 0,4	178,6 ± 0,3	212,4 ± 0,3	85,6 ± 0,1	92,2 ± 0,1
04	7,0	55,9 ± 0,4	73,8 ± 0,3	181,0 ± 0,7	212,8 ± 0,1	85,5 ± 0,1	92,0 ± 0,1
05	8,6	56,1 ± 0,1	74,0 ± 0,1	181,9 ± 0,1	213,3 ± 0,4	85,5 ± 0,1	91,9 ± 0,1
06	12,5	57,5 ± 0,2	74,7 ± 0,4	185,5 ± 0,2	214,1 ± 0,1	85,3 ± 0,1	91,5 ± 0,1
07	15,6	59,3 ± 0,1	75,3 ± 0,1	187,6 ± 0,2	214,6 ± 0,7	85,2 ± 0,1	91,2 ± 0,1
08	19,5	60,1 ± 0,1	75,9 ± 0,1	189,9 ± 0,1	215,6 ± 0,1	84,9 ± 0,1	90,6 ± 0,1
09	23,4	62,0 ± 0,2	77,0 ± 0,1	192,0 ± 0,1	215,8 ± 0,2	84,6 ± 0,1	90,1 ± 0,1
10	31,2	64,5 ± 0,2	111,1 ± 6,0	194,9 ± 0,1	216,9 ± 0,7	84,1 ± 0,1	89,1 ± 0,1
Especificação do Regulamento Técnico da ANP n° 006/99		70°C max.	80°C max.	145°C mim. – 190°C max.	220°C max.	80 min.	87 min.

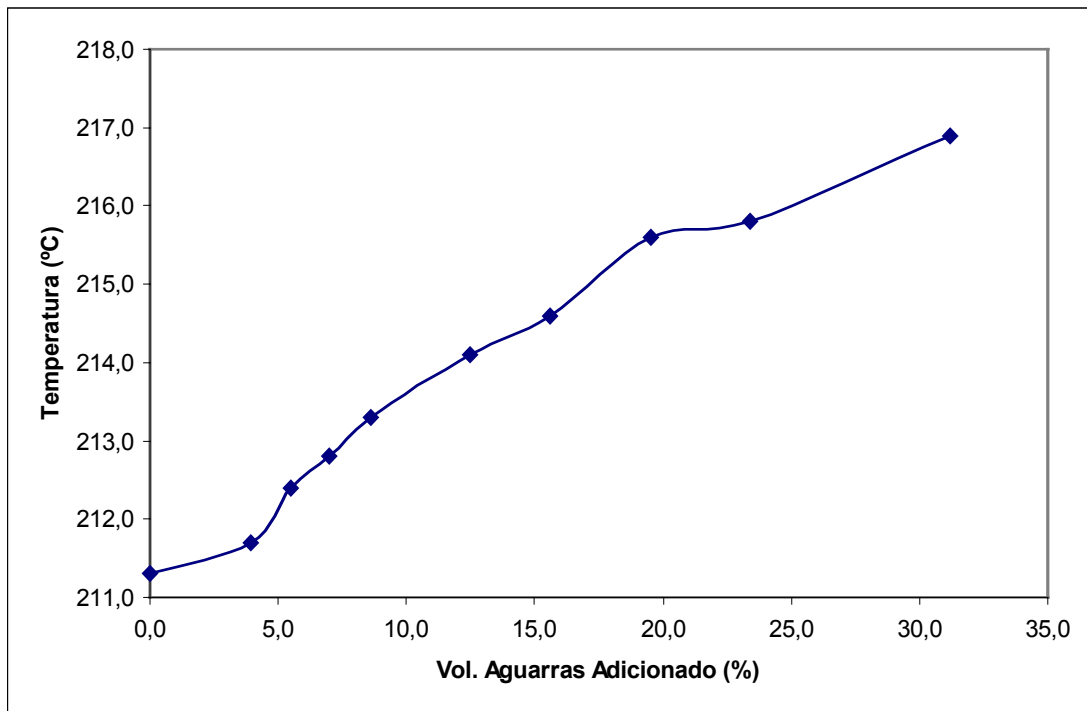


Figura 5.14 – Influência da adição de diferentes quantidades de aguarrás no PFE da gasolina.

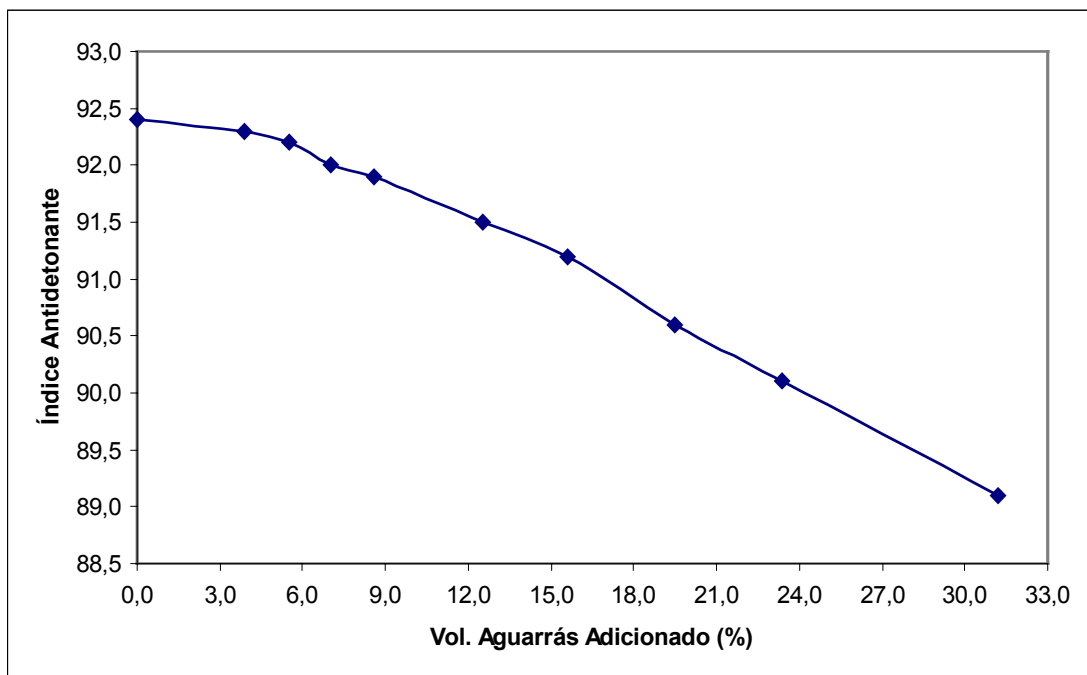


Figura 5.15 – Influência da adição de diferentes quantidades de aguarrás no IAD da gasolina.

5.5 – Estudo da Adição do Metanol à Gasolina Automotiva

As amostras foram preparadas adicionando-se diferentes quantidades de metanol e etanol às amostras de gasolina tipo "A". Os dois solventes foram adicionados de modo a manter o teor alcoólico (etanol + metanol) em $(22 \pm 1)\%$ v/v. Amostras de gasolina tipo "A", sem adição de metanol, e com teor de etanol em $(22 \pm 1)\%$ v/v foram utilizadas como parâmetro de avaliação. As amostras escolhidas apresentavam-se dentro das especificações brasileiras, quanto à octanagem, destilação e teor de etanol.

Os resultados obtidos para os testes de destilação para as temperaturas de referentes a 10%, 50%, 90% evaporados e PFE, bem como para os testes para determinação do teor de álcool utilizando o "teste da proveta" seguindo o método NBR13992 são mostrados na Tabela 5.15.

Os resultados mostraram que a adição de metanol promoveu uma modificação no perfil de destilação do combustível. Entretanto maiores modificações foram observadas nas temperaturas correspondentes às percentagens evaporadas de 10% e 50%, justamente porque é a faixa em que o metanol destila. Observou-se também uma pequena diminuição dessas temperaturas à medida que se aumentou a concentração de metanol na gasolina, como pode ser observado na Fig. 5.16. Constatou-se que, para as quantidades de solvente adicionadas, as amostras de gasolina não saíram das especificações em nenhum ponto da curva de destilação.

Percebeu-se também que a adição de metanol mascara os resultados do analisador portátil de gasolina baseado em medidas na região do infravermelho no que diz respeito a sua composição (saturados, olefinas, teor de etanol e benzeno), bem como os resultados de MON e IAD, apresentando resultados inconsistentes e, portanto não confiáveis.

Os resultados mostraram também que a substituição do álcool etílico pelo metanol nas amostras de gasolina, mantendo o teor alcoólico (metanol + etanol) em $(22 \pm 1)\%$ v/v, não é detectada pelo simples teste da proveta realizado nos postos revendedores, uma vez que este é baseado na extração do álcool por uma solução

aquosa de cloreto de sódio, e assim como o etanol, o metanol também é extraído pela solução.

Tabela 5.15 – Ensaio de destilação, octanagem e teor alcoólico para gasolina com adição de diferentes quantidades de metanol e etanol.

Amostra	Etanol Adicionado (% v/v)	Metanol Adicionado (% v/v)	10% EVAP. (°C)	50% EVAP. (°C)	90% EVAP. (°C)	PFE (°C)	Teor de Álcool “Método Proveta” (% v/v)
1	22	0	55,9	71,1	154,2	169,1	22
2	18	4	55,2	70,5	156,4	170,4	23
3	15	7	52,0	67,5	155,2	169,0	21
4	11	11	51,0	65,6	155,3	170,1	21
5	7	15	50,5	63,4	155,7	169,3	21
6	4	18	49,4	61,4	155,1	168,7	22
7	0	22	48,9	59,3	155,8	169,6	22
8	0	0	60,8	95,8	157,7	172,1	0
Especificação do Regulamento Técnico da ANP nº 006/99			Max. 70°C	Max. 80°C	145 a 190°C	Max. 220°C	22 ± 1

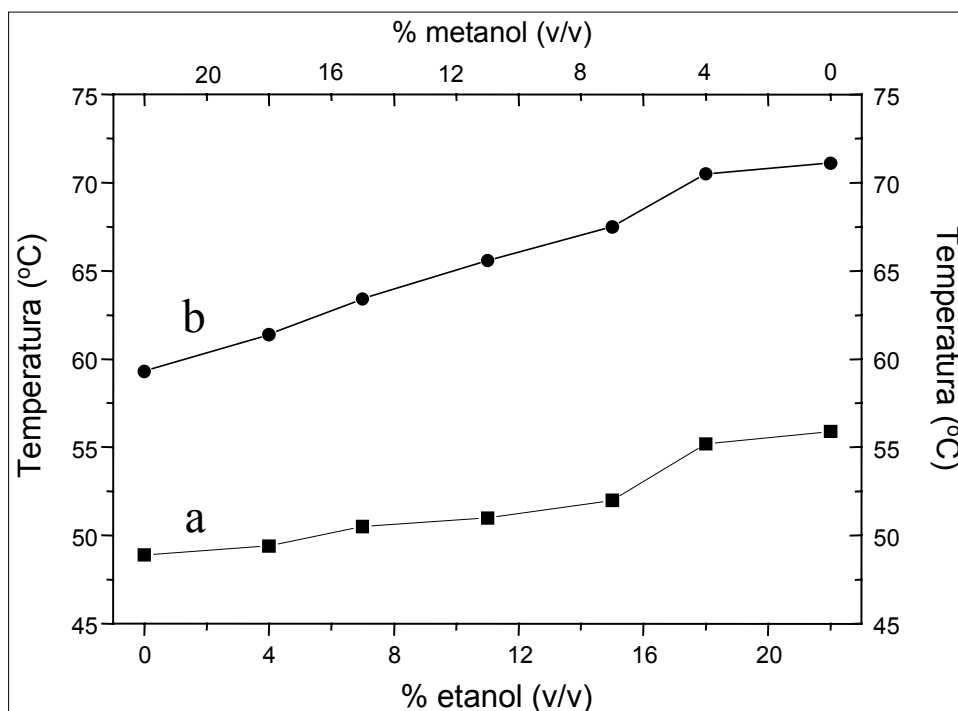


Figura 5.16 - Variação das temperaturas de destilação de gasolina correspondentes às percentagens evaporadas de (a) 10% e (b) 50% para diferentes quantidades de metanol e etanol adicionados.

5.6 – Gasolina Formulada a partir da Mistura de Diferentes Solventes Comerciais

Com o propósito de investigar a possibilidade de formulação de uma gasolina a partir de diferentes solventes comerciais e a mínima quantidade de gasolina A, foi proposta também neste trabalho, a formulação de uma gasolina automotiva especificada, porém adulterada. Procurou-se neste estudo deixar a gasolina dentro das especificações brasileiras quanto à destilação, octanagem, teste do AEAC, goma, aspecto, cor e enxofre. Os solventes utilizados para a formulação da gasolina são mostrados na Tabela 5.16. Os resultados das análises físico-químicas podem ser observados na Tabela 5.17. Na Figura 5.17 é mostrada a curva de destilação da gasolina formulada.

Tabela 5.16 – Composição da Gasolina Formulada

Componentes	Gasolina Formulada (%v/v)
Álcool Etílico Absoluto	10
Gasolina "A"	15
Tíner	40
Aguarrás	10
n-Pentano	5
n-Hexano	5
Tolueno	5
Xileno	5
Ciclohexeno	5

Uma observação importante quanto aos componentes da gasolina formulada é que foi utilizado apenas 10% v/v de álcool etílico absoluto, justamente porque no solvente tíner, descrito anteriormente, já existe álcool etílico.

Tabela 5.17 – Resultados das Análises Físico-químicas da Gasolina Formulada

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÃO
Cor	-	Amarela	-
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas	Límpido e Isento de Impurezas
Álcool Etilíco Anidro Combustível - AEAC	% vol	25	25 ± 1
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	0,7953	Anotar
<i>Destilação</i>			
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0
50% evaporado, máx.	°C	76,1	80,0
90% evaporado, máx.	°C	146,9	190,0
PFE, máx.	°C	190,2	220,0
Resíduo, máx.	% v/v	0,9	2,0
Nº de Octano Motor - MON, mín.	-	86,4	82,0
Índice Antidetonante - IAD, mín.	-	93,9	87,0
Pressão de Vapor à 37,8 °C	kPa	-	69,0 máx
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100mL	1,2	5
Enxofre, máx.	% massa	0,01	0,10
Benzeno, máx.	% vol	0,0	1,0
Aromáticos, máx.	% vol	40,9	45
Olefinicos, max.	% vol	8,7	30

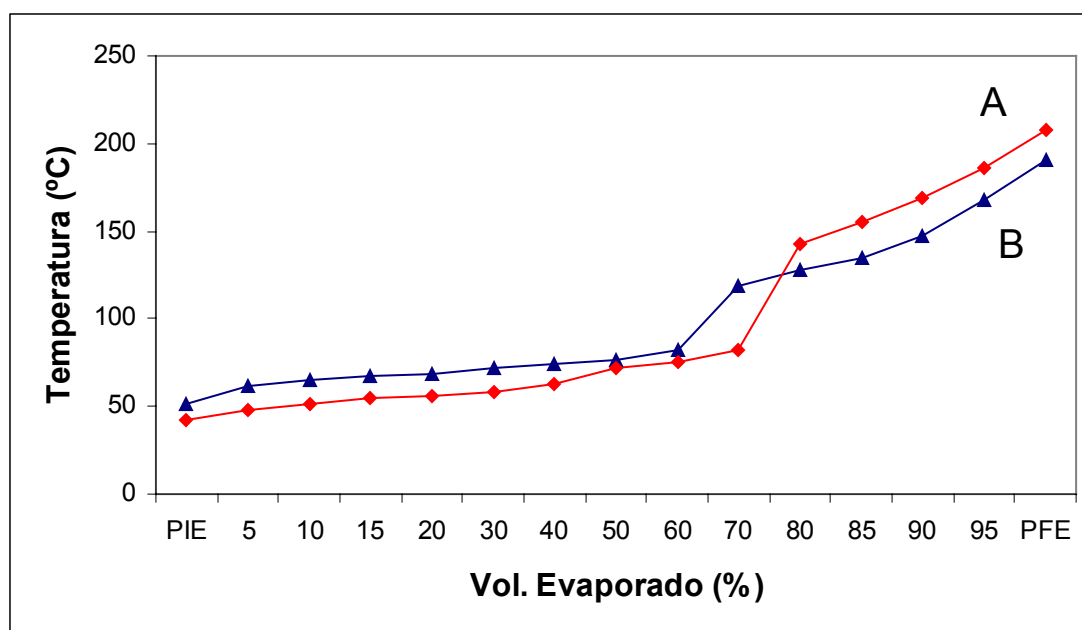


Figura 5.17 – A – Curva de Destilação de uma Gasolina Comum Normal. B - Curva de Destilação da Gasolina Formulada.

Foi realizada também uma análise cromatográfica da gasolina formulada, a fim de obter dados sobre sua composição. Na Tabela 5.18 e na Figura 5.18 são mostrados os dados cromatográficos.

Tabela 5.18 – Resultados da Análise Cromatográfica da Gasolina Formulada

Tipo	Peso (%)	Volume (%)	Mol (%)
Total de Aromáticos	45,036	40,934	35,806
Total de Iso-parafinas	8,958	10,316	7,006
Total de Naftenos	2,228	2,276	1,648
Total de Olefinas	8,438	8,745	7,936
Total de Oxigenados	21,633	21,751	36,467
Total de Parafinas	10,611	12,603	9,348
Total de Desconhecidos	3,096	3,373	1,789
Total	100,000	100,000	100,000

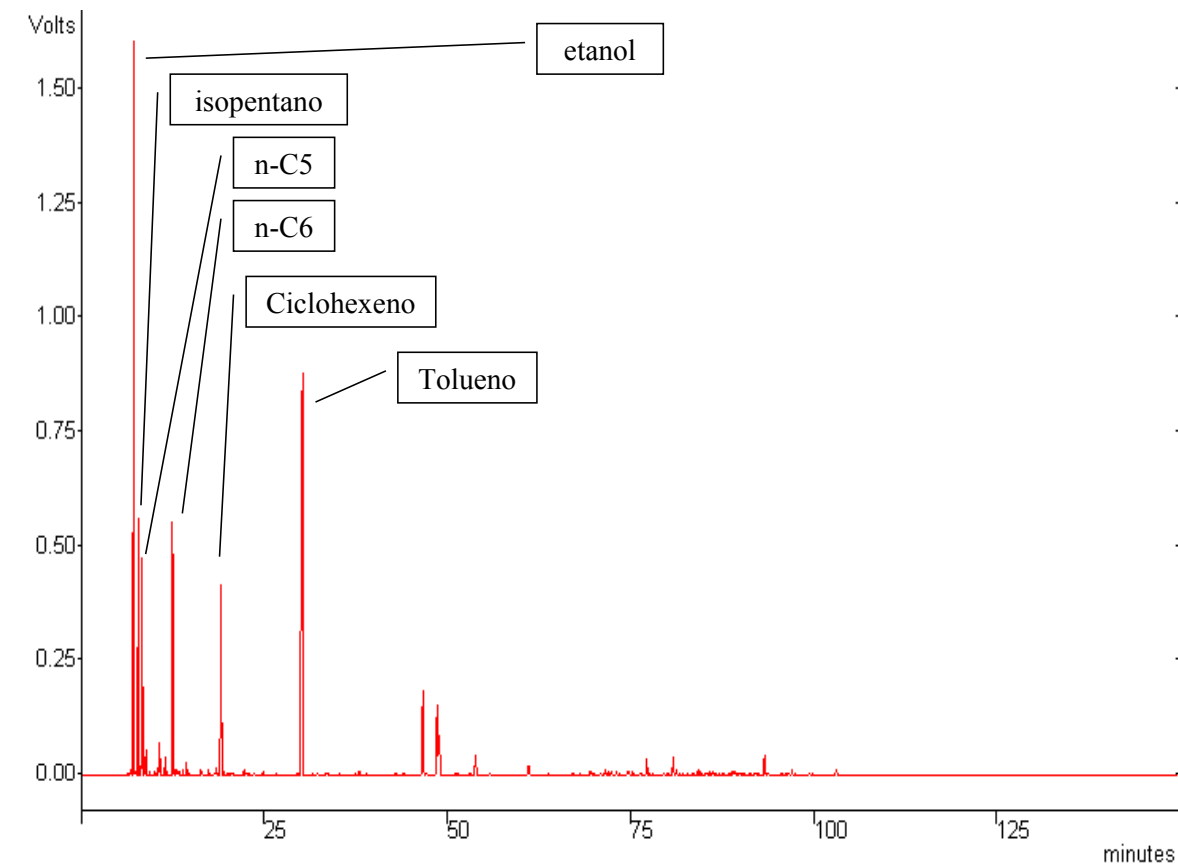


Figura 5.18 – Cromatograma da Gasolina Formulada.

Observou-se a partir dos resultados obtidos, que é possível formular uma “gasolina” tipo “C” utilizando apenas 15% de gasolina tipo “A” e diferentes solventes. O combustível formulado apresentou-se dentro das especificações brasileiras em todos os parâmetros físico-químicos testados como pode ser observado na Tabela 5.17.

Essa formulação de gasolina serviu para mostrar como, dentro das especificações brasileiras, é fácil obter uma gasolina automotiva especificada e, ao mesmo tempo adulterada. Vem salientar também a importância dos Programas de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis e da Marcação dos Solventes, pois com essa facilidade toda em relação à obtenção de gasolina automotiva, sem esses programas seria bem mais difícil detectar as gasolinas adulteradas e punir com maior rigor os sonegadores de impostos. É por isso também que é necessário esse acompanhamento contínuo da qualidade dos combustíveis, mesmo com os programas particulares desenvolvidos pelas principais distribuidoras.

Capítulo 6 – Conclusões

Com a adição de solventes, a gasolina poderá sofrer modificações nas suas propriedades físico-químicas, podendo não satisfazer às especificações brasileiras. Os motores, que são projetados para receberem combustíveis específicos, passam a funcionar precariamente, com maior consumo, menor desempenho, maior desgaste das peças internas e maiores gastos com manutenção. A adição de solventes ilegais à gasolina pode acarretar também maiores emissões de gases tóxicos, como monóxido de carbono, HCs, óxidos de nitrogênio e enxofre, ofensivos à natureza e ao homem.

Este trabalho permitiu a constatação de que a adição de qualquer solvente à gasolina automotiva muda o seu perfil de destilação podendo deixar alguns pontos da curva de destilação fora das especificações brasileiras. Entretanto, a extensão da mudança nas temperaturas da curva de destilação dependerá da quantidade de solvente adicionado à gasolina e da composição desta, sendo possível, inclusive, a adição de determinadas proporções de solvente sem tirar a gasolina das especificações exigidas pela lei brasileira. Observou-se também que a adição desses solventes à gasolina modifica apenas levemente a octanagem MON e o índice antidetonante (IAD) do combustível.

Um caso a parte é a adulteração da gasolina pela adição de metanol, a qual mostrou-se de difícil detecção pelos métodos analíticos comumente utilizados para avaliação da qualidade da gasolina. Os resultados mostram que a presença de metanol em amostras de gasolina em que o álcool etílico foi substituído pelo álcool metílico, mantendo o teor alcoólico (metanol + etanol) em $(22 \pm 1)\%$ (v/v) não é detectada pelo teste da proveta realizado nos postos revendedores. Adicionalmente, verificou-se que a presença de metanol traz problemas nos resultados emitidos pelo analisador infravermelho portátil, pois a ausência de álcool na gasolina estrangeira faz com que o fabricante do equipamento substitua o filtro de metanol por um filtro de etanol, a fim de que o equipamento responda melhor a elevada quantidade de etanol presente na gasolina brasileira. Estes fatos mostram a necessidade de desenvolvimento de metodologias alternativas e novas especificações para detecção rápida e precisa da presença de metanol na gasolina.

Com relação ao tiner e ao aguarrás, diferentes quantidades destes solventes foram adicionadas em amostras de gasolina e a presença dos solventes provocou mudanças no perfil de destilação do combustível, bem como modificações nos valores de octanagem e IAD. O estudo foi realizado adicionando-se diferentes quantidades de tiner e aguarrás e pôde-se observar que mesmo para 19,5% do solvente em amostras de gasolina especificadas, não foram observadas alterações suficientes para tirar as amostras das especificações brasileiras.

Os resultados sugerem que amostras de gasolina com uma concentração maior de constituintes leves podem necessitar de uma maior quantidade de solvente pesado para deixá-la fora das especificações. Desse modo, deve-se observar que, mesmo dentro das especificações, o combustível pode estar adulterado e trazer problemas de sonegação fiscal, poluição ambiental e eventuais problemas ao motor do veículo. Mostrou-se também neste trabalho que é possível a formulação de uma gasolina dentro das especificações brasileiras usando misturas contendo 85% de solventes.

Uma sugestão é que as especificações sejam mais rigorosas, tanto quanto à curva de destilação, quanto à octanagem, pois foi constatado experimentalmente que uma gasolina pode estar adulterada e continuar dentro das especificações. Um exemplo para tornar as especificações mais rigorosas é a determinação de uma temperatura mínima para o PFE, ou seja, determinar uma faixa de temperatura para o PFE, assim como existe para a temperatura de 90% evaporados.

É importante salientar também a continuação desse estudo para os outros tipos de solventes existentes no mercado, não só individualmente como também misturados uns com os outros e avaliar a influência nos parâmetros físico-químicos da gasolina automotiva.

Outra sugestão é analisar também o potencial de formação de gomas com a adição de diferentes solventes.

Os resultados deste trabalho também mostram a importância do Programa de Marcação de Solventes que está sendo desenvolvido pela ANP para detecção de diferentes solventes adicionados ilegalmente à gasolina. Esse Programa vem também confirmar inequivocamente a adulteração da gasolina com solvente, ou se está apenas não-conforme. Além de fornecer margens para futuros trabalhos de identificação do solvente ou mistura de solventes adicionados.

Referências Bibliográficas

- [1] FERREIRA, Roberto N. **Na Trilha do Sucesso: Uma História da Revenda de Combustíveis**. Brasília, 1999. 327 p.
- [2] FAQ. Frequently Asked Questions. Disponível em: <<http://www.faqs.org/faqs/antas/gasoline-faq/part1/preamble.htm>> Acesso em: 16 jan. 2001.
- [3] CECCHI, José Cesário. **A História Recente da Indústria do Petróleo**. Material didático do Curso de Mestrado em Regulação da Indústria de Energia da UNIFACS. Salvador, 2000.
- [4] CECCHI, José Cesário. **A Nova Regulamentação da Indústria**. Material didático do Curso de Mestrado em Regulação da Indústria de Energia da UNIFACS. Salvador, 2000.
- [5] BRASIL. Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001. estabelece as 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. Diário oficial. Brasília-DF, 27 dez. 2001. O Regulamento Técnico N°05/2001 especifica as gasolinas automotivas, tipos “A” e “C”, comum e premium com $25 \pm 1\%$ de Álcool Etílico Anidro Combustível – AEAC. As especificações para os pontos de destilação com 10%, 50%, 90% evaporados e PFE (Ponto Final de Ebulição) são respectivamente 65°C, 80°C, 145-190°C e 220°C. Para o N° de Octano Motor (MON) o valor mínimo é de 82,0 e o Índice Antidetonante (IAD) com valor mínimo de 87,0.
- [6] FERREIRA, Aurélio B. H. **Novo Aurélio Século XXI: o dicionário da língua portuguesa**. 3 ed., Rio de Janeiro. Editora Nova Fronteira, 1999.
- [7] LEONTSINIS, Epaminondas. Instituto Brasileiro de Petróleo. **Curso de Informação sobre Combustíveis e Combustão**: apostila. Rio de Janeiro, 1977. 45p.
- [8] NEIVA, Jucy. **Conheça o Petróleo**. 6 ed. Rio de Janeiro: Expressão e Cultura, 1993. cap. 8, p.104-109.
- [9] CIPRES. Disponível em: <<http://cipres.cec.uchile.cl/~icollao/aditivos.html>>. Acesso em: 13 ago. 2001.
- [10] Riga, Alan T. **Technology of Fuels, Additives and Lubricants: apostila**. Natal, ago. 2001.
- [11] PETROBRAS. **Petrobras lança gasolina do futuro**. Disponível em <<http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/gasolinaPodium/gasolinaPodium.shtm>> Acesso em: 26 out. 2002.

- [12] GOES, Roberto Charles. **Toxicologia Industrial: Um Guia Prático para Prevenção e Primeiros Socorros**. Editora Revinter, 1997.
- [13] GOES, Roberto Charles. **Manual de Toxicologia do Refino de Petróleo**. Petrobrás: Programa de Toxicologia Industrial, p. 55-59.
- [14] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Informe Conjuntura & Informação**, n. 4. Abr-Mai, 1999.
- [15] Westbrook, C. K. “The Chemistry Behind Engine Knock”, **Chemistry & Industry**, v. 3, p. 562-566, 1992.
- [16] CAMPOS, Antonio C., LEONTSINIS, Epaminondas. **Petróleo & Derivados; obtenção, especificações, requisitos e desempenho**. São Paulo: Técnica, cap.10. p.157-179.
- [17] Perry, R.H. and Chilton, C.H.: **Chemical Engineers Handbook**, 5th ed. McGraw-Hill, São Paulo, 1973.
- [18] ANCAP. Administración Nacional de Combustibles Alcohol y Portland. Disponível em: <<http://www.ancap.com.uy/portugues/solvynaf.htm#aguarras>>. Acesso em: 26 jan. 2001.
- [19] Resolução do CONAMA n.º 015 de 7 de dezembro de 1989, publicado no D.O.U., de 24/01/90, Seção I, p. 1741.
- [20] Chemical Bubber Co. Handbook of Analytical Toxicity, 1977.
- [21] Especificações Técnicas levam a Combustíveis Adequados. **Combustíveis de Qualidade: uma busca constante**. Revista Ciência Hoje, v. 28, n. 165, out. 2000.
- [22] FLAG. FLAG Distribuidora de Petróleo Ltda. Disponível em: <http://www.flag-petroleo.com.br/news/News_base.asp?frmCodNews=121&ideSelecao=L>. Acesso em: 04 dez. 2001.
- [23] CAMPOS, Antonio C., LEONTSINIS, Epaminondas. **Petróleo & Derivados; obtenção, especificações, requisitos e desempenho**. São Paulo: Técnica, cap. 6. p. 81-102;
- [24] UFMG. Departamento de Engenharia Mecânica. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/port/donline/diario/ema003/liquidos/gasolina/gasolina.htm>>. Acesso em: 21 mar. 2002.
- [25] NBR-9619 Produtos de Petróleo – Determinação da Faixa de Destilação, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, São Paulo (1998).
- [26] ASTM-D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, **American Society for Testing and Materials**, Washington D.C.

- [27] Revista eletrônica do Departamento de Química – UFSC. Disponível em:
<<http://www.quimica.matrix.com.br/artigos/gasolina.html>>. Acesso em: 25 fev.
2002.
- [28] MB-457. Combustível – Determinação das Características Antidetonantes – Índice de Octano – Método Motor, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, São Paulo.
- [29] BRASIL. **Portaria nº 116, de 05 de julho de 2000**. Regulamenta o exercício da atividade de revenda varejista de combustível automotivo.
- [30] ASTM-D2700 Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, **American Society for Testing and Materials**, Washington D.C (1999).
- [31] NBR13992 Produtos de Petróleo – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, São Paulo (1998).

**Anexo I –
Portaria N^o 309, de 27/12/2001**

Anexo II - Aditivos

Desde a década de 20, já se utilizava o chumbo como aditivo para aumentar a qualidade da combustão da gasolina, medida pelo seu índice de octanagem. Isso porque o chumbo era a forma mais barata, tanto pelo ponto de vista econômico quanto pelo energético, para se obter a qualidade da octanagem em uma refinaria.

Os aditivos químicos têm sua fórmula de composição legalmente regulada. Ou seja, a partir de outubro de 1980, ocorreu um movimento chamado de Clear Air Act (Ação de Limpeza do Ar), esse movimento determinou que os combustíveis teriam apenas o carbono, o hidrogênio, o oxigênio e o enxofre como elementos. Determinou ainda que os combustíveis não poderiam ter chumbo e nem ultrapassar as concentrações de 8 ppm de nitrogênio, 6 ppm de oxigênio e 15 ppm de enxofre.

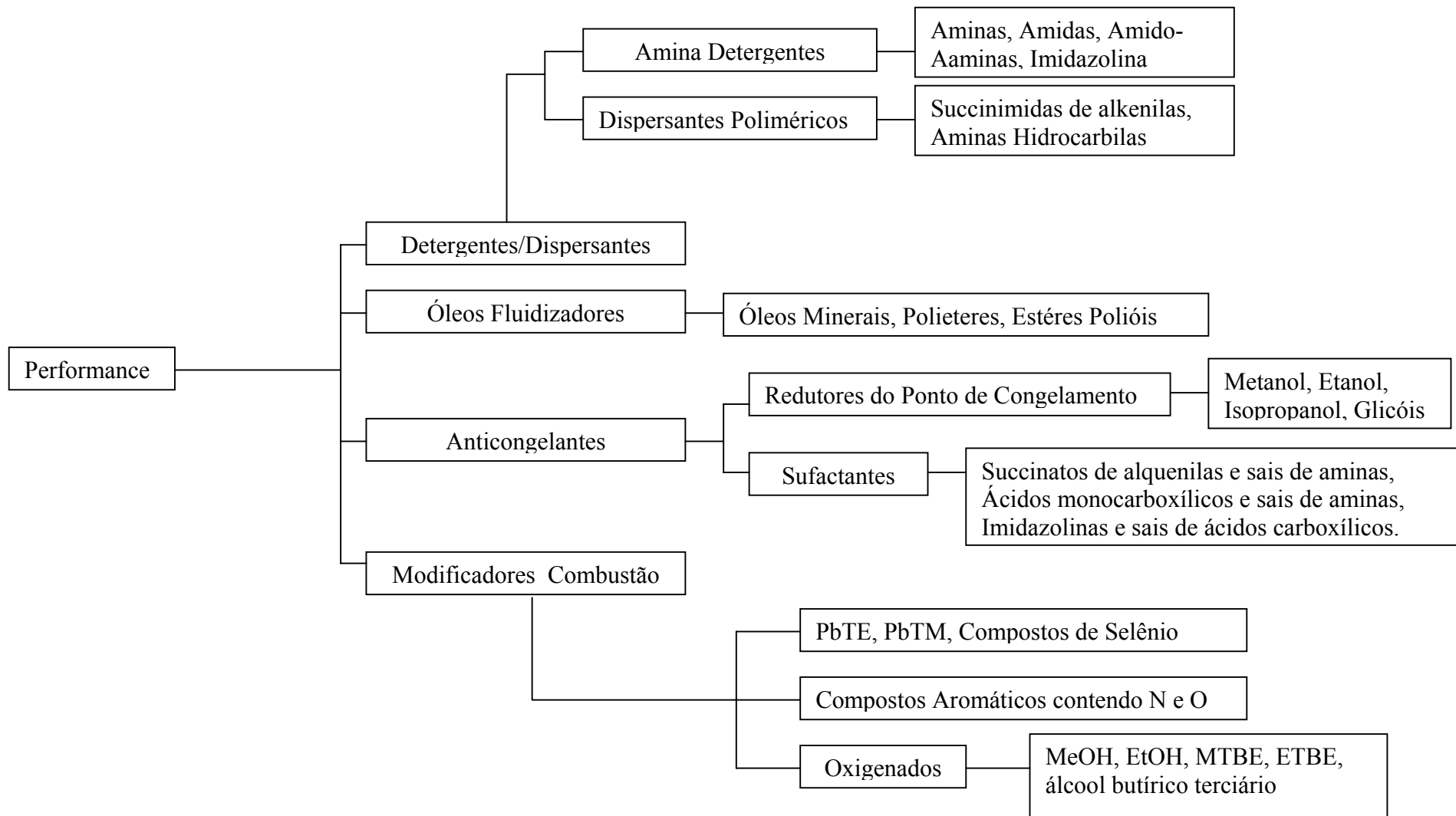
Os aditivos são substâncias que começaram a ser adicionadas à gasolina para que esta tivesse maior desempenho e, ao mesmo tempo, limpasse sujeiras e resíduos do motor, deixados pela reação de combustão. Ou seja, algumas dessas substâncias adicionadas elevam a octanagem (resistência à explosão), como, por exemplo, o chumbo-tetraetila e o álcool etílico anidro combustível. Outros aditivos que podem ser adicionados à gasolina são os agentes anticongelantes (evitando afogamento do motor), como exemplo o álcool isopropílico; agentes anticorrosivos, antioxidantes (evitando a polimerização da gasolina que acarreta a formação de resinas) e os corantes.

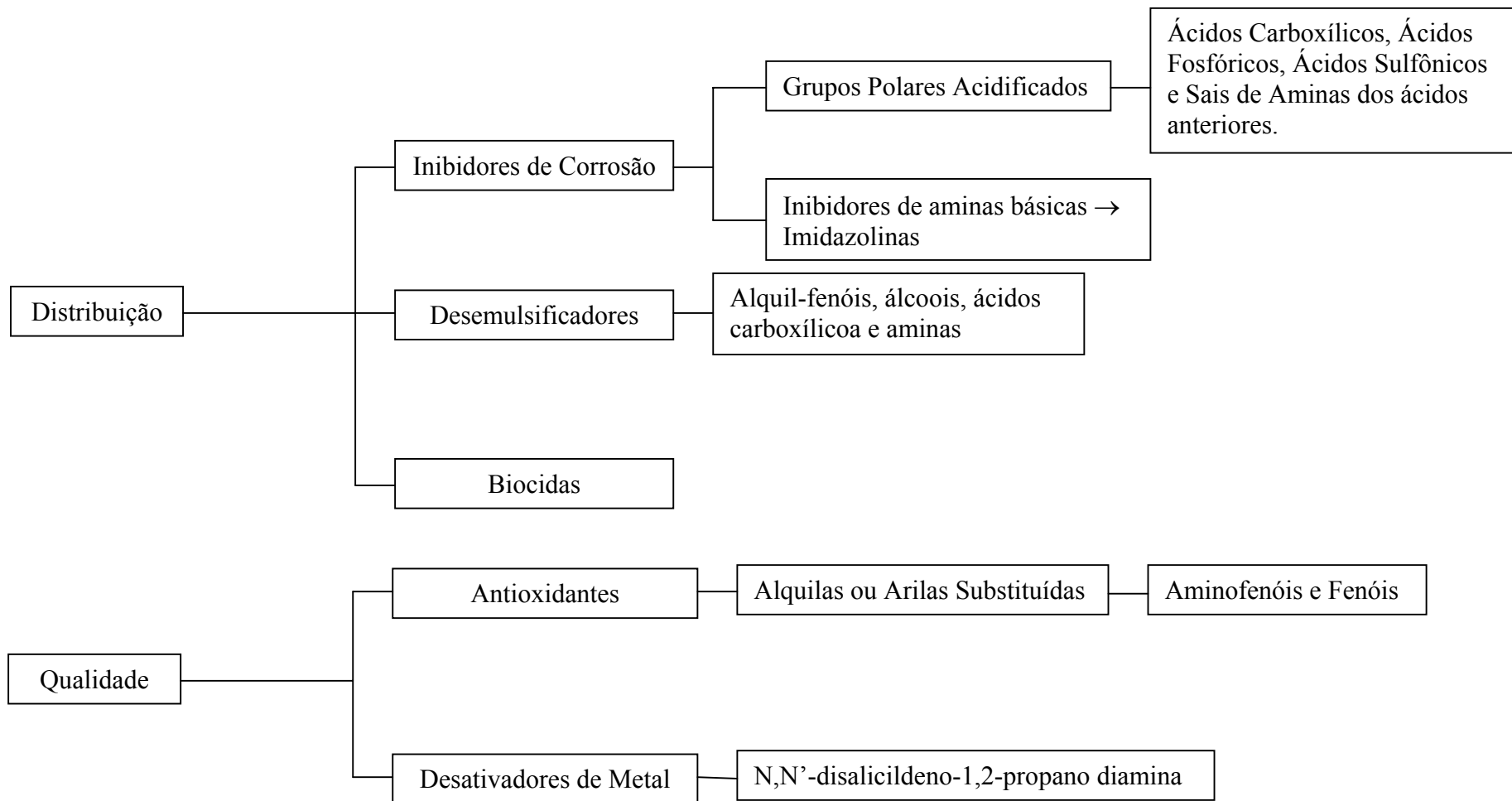
Os aditivos também são classificados em três categorias: Performance, Distribuição e Qualidade. Cada categoria está descrita nos diagramas das duas páginas seguintes.

Os níveis de tratamento típico dos aditivos químicos estão descritos na tabela abaixo:

Tipo de Aditivo	Concentração (ppm)
Amina detergente	12-120
Dispersante Polimérico	20-600
Óleo Fluidizador	200-1000
Anticongelante	16-60
Modificador de Combustão *	Acima de 2,5 g/gal
Inibidor de Corrosão	4-40
Antioxidante	12-20
Desativador de Metal	4-16
Desemulsificador	0,4-10
Recolocar Aditivos de Chumbo	1000

* Antidetonantes Metálicos (Ex.: PbTE)





**Anexo III –
Método Cromatográfico
para Gasolina**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

PORTARIA Nº 309, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

Estabelece as 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.

O substituto eventual do DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1002, de 27 de dezembro de 2001, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas, através da presente Portaria, as especificações das gasolinas automotivas destinadas ao consumidor final, comercializadas pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 5/2001, parte integrante desta Portaria.

Art. 2º Para efeitos desta Portaria as gasolinas automotivas classificam-se em:

I - gasolina A - é a produzida no País, a importada ou a formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico;

II - gasolina C - é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico.

Art. 3º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de gasolinas automotivas deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1(um) litro de capacidade, fechadas com batoque e tampa inviolável, mantida em temperatura igual ou inferior a 18°C e acompanhada de Certificado de Qualidade.

§ 1º O Certificado de Qualidade do produto comercializado deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º Durante o prazo assinalado no *caput* a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 4º A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de gasolinas automotivas, realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Art. 5º Às gasolinas geradas pelas Refinarias, pelas Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, pelo Formulador e àquelas importadas somente poderão ser incorporados álcool etílico anidro, aditivos e corantes nos teores e especificações estabelecidos pela legislação em vigor.

§ 1º As adições de produtos à gasolina referidas no *caput* são prerrogativa exclusiva do Distribuidor de Combustíveis Líquidos Derivados do Petróleo, Álcool Combustível e Outros Combustíveis Automotivos.

§ 2º É vedado ao Distribuidor vender gasolina que não seja do tipo C.

Art. 6º O Distribuidor deverá lacrar cada compartimento do caminhão-tanque abastecido com gasolina C, com selo numerado, cujo número deverá constar da Nota Fiscal referente à comercialização do produto.

Art. 7º O Distribuidor deverá certificar a qualidade da gasolina C após a adição obrigatória de álcool etílico anidro, em amostra representativa do produto a ser entregue ao Revendedor Varejista, e emitir o Boletim de Conformidade contendo as seguintes características do produto: massa específica e itens especificados da destilação, devidamente assinado pelo responsável técnico das análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 1º Na impossibilidade de coletar amostra em tanque de gasolina C a certificação referida no *caput* será realizada em amostra composta pela gasolina A coletada no tanque que abastece o caminhão-tanque e álcool etílico anidro, nas proporções definidas pela legislação em vigor.

§ 2º O Boletim de Conformidade da gasolina C deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto em toda remessa do mesmo ao Posto Revendedor.

§ 3º É responsabilidade exclusiva do Distribuidor garantir que a qualidade da gasolina C contida no caminhão-tanque esteja refletida nos resultados declarados no respectivo Boletim de Conformidade.

§ 4º Os instrumentos laboratoriais utilizados na certificação da gasolina C devem ser mantidos em perfeito estado de funcionamento e serão passíveis de fiscalização por parte da ANP.

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Formuladores e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços descritos nesta Portaria.

Art. 9º O Distribuidor deverá enviar à ANP um sumário estatístico dos Boletins de Conformidade, gravado em disquete de 3,5 polegadas para microcomputador ou através do endereço eletrônico distribuidor@anp.gov.br, até o 15º dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados.

§ 1º O envio mensal do sumário estatístico deverá ser único para cada Distribuidor, devendo contemplar os dados de todas as bases de distribuição em que opera.

§ 2º O sumário estatístico deverá ser gerado no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I - identificação do Distribuidor;
- II - mês de referência dos dados certificados;
- III - volume total comercializado no mês;
- IV - identificação das unidades industriais produtoras das gasolinas A adquiridas, e
- V - tabela de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

Característica	Unidade	Máximo	Média	Mínimo	Desvio
Massa Específica a 20º C	Kg/m ³				

Destilação					
10% evaporado	°C				
50% evaporado	°C				
90% evaporado	°C				
PFE	°C				

onde:

Mínimo, Máximo – valores mínimos e máximos encontrados nas determinações laboratoriais do mês.

Média – média ponderada pelos volumes objetos das análises realizadas.

Desvio – desvio padrão da amostragem.

Art. 10. Fica vedada a comercialização das gasolinas automotivas, definidas no art. 2º desta Portaria, que não se enquadrem nas especificações do Regulamento Técnico ou em que sejam identificados Marcadores regulamentados pela Portaria ANP nº 274 de 1º de novembro de 2001.

Art. 11. Fica sujeita à anuência prévia da ANP a comercialização de gasolinas automotivas fora das especificações do Regulamento Técnico ANP nº 5/2001 que não se destinem ao abastecimento oferecido ao consumidor pelos Postos Revendedores e Postos de Abastecimento.

Art. 12. O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 13 Ficam revogadas a Portaria ANP nº 197, de 28 de dezembro de 1999, republicada em 21 de agosto de 2000 e a Portaria ANP nº 204, de 18 de agosto de 2000, e demais disposições em contrário.

Art. 14 Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

JULIO COLOMBI NETTO

Publicada no DOU de 28/12/2001

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 5/2001

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados a seguir, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Método ABNT	TÍTULO
MB 424	Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência
MB 457	Combustível – Determinação das características antidetonantes – Índice de octano – Método motor
NBR 4149	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados – Determinação da pressão de vapor – Método seco
NBR 6563	Gás Líquido de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de enxofre – Método da lâmpada
NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa °API – Método do densímetro
NBR 9619	Produtos de Petróleo – Determinação das propriedades de destilação
NBR 13992	Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14156	Produtos de Petróleo – Determinação da pressão de vapor – Mini Método
NBR 14359	Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre
NBR 14478	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NBR 14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)

Método ASTM	TÍTULO
D 86	Distillation of Petroleum Products
D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test
D 381	Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
D 525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).
D 1266	Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)

D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
D 1319	Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
D 2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
D 2699	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Research Method
D 2700	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method
D 3120	Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
D 3237	Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy
D 3606	Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography
D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method)
D 5190	Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
D 5191	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
D 5443	Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography
D 5453	Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence
D 5482	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method – Atmospheric)
D 6277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy.

3.Tabela de Especificação

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Eílico Anidro Combustível - AEAC	% vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	% vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín.(10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381

Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	% vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	% vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefínicos, máx. (17)		38	30	38	30		

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação
- (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
- (15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

- (16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.
- (17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.