



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Avaliação da Corrosividade de Misturas de Gasolina e Álcool Combustível

HARALD FRADERA WÄCHTER
00172281

Orientadora: Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Junho 2015

HARALD FRADERA WÄCHTER

Avaliação da Corrosividade de Misturas de Gasolina e Álcool Combustível

Trabalho de conclusão apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre

2015

À minha esposa, meu irmão, meus pais e
aos meus amigos que me ajudaram nesta empreitada.

Resumo

Neste trabalho foi discutida a influência da adição de 27% de álcool anidro na gasolina e seu desempenho no quesito durabilidade, ou seja, se o meio se tornaria mais corrosivo ou não, e se sim, quanto. A fim de sanar esta dúvida, foram realizados ensaios com diferentes misturas de gasolina pura/etanol combustível, gasolina pura, gasolina comum, mistura gasolina pura/etanol combustível, etanol combustível e gasolina Podium. Tomou-se como base para avaliação dos combustíveis a ASTM 7548 em associação a ensaios como perda de massa, microscopia eletrônica, ensaio de imersão, microscopia ótica e ensaio de polarização. Mediante análise geral dos ensaios realizado, acredita-se que a adição de álcool anidro na gasolina não seja prejudicial ao sistema do motor, mas a mistura etanol combustível/gasolina sim. As misturas realizadas de gasolina com etanol combustível foram sempre as que apresentaram maiores índices de corrosividade. Este resultado é importante para os carros flex, pois o proprietário do veículo tende a abastecer com o combustível que for mais rentável, ora Etanol ora gasolina.

Palavras-chave: Gasolina, Álcool, Corrosão.

Sumário

Resumo	4
1 Introdução	7
2 Objetivo Geral	8
3 Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 Corrosão	9
3.2 Diagrama de Pourbaix.....	10
3.3 Espontaneidade das reações de Corrosão	11
3.4 Morfologia da Corrosão	13
3.5 Efeito do Ambiente	13
3.6 Tratamento térmico	14
3.7 Processos Mecânicos	14
3.8 Concentração diferencial.....	15
3.9 Corrosão Galvânica.....	15
3.10 Proteção à Corrosão.....	16
3.11 Gasolina.....	17
3.11.1 Definição	17
3.11.2 Características gerais.....	17
3.11.3 Métodos de Obtenção	18
3.11.4 Tipos de Gasolina	20
3.11.5 Cor.....	21
3.11.6 Corrosividade	21
3.11.7 Volatilidade.....	21
3.11.8 Goma e Período de Indução	23
3.11.9 Pressão de Vapor.....	24
3.11.10 Octanagem ou Índice de Octano.....	24
3.11.11 Aditivos.....	28

3.11.12	Influência da Adição de Álcool	29
3.11.13	Composição	30
3.12	Álcool Combustível	35
3.12.1	Histórico da Obtenção do Álcool	35
3.12.2	Tipos e Usos	35
3.12.3	Obtenção.....	36
3.12.4	pHe ou medida de etanol	37
3.12.5	Especificações do Álcool.....	38
4	Materiais e Métodos	41
4.1	Determinação da corrosão em aço carbono de produtos petroquímicos (Ensaio acelerado).....	41
4.2	Perda de Massa	45
4.3	Determinação do teor de álcool – NBR 13992	46
4.4	Ensaio de Imersão	47
4.5	Microscopia Ótica.....	48
4.6	Ensaio de polarização	48
5	Resultados e Discussão.....	51
5.1	Determinação da corrosão em aço carbono de produtos petroquímicos (Ensaio Acelerado)	51
5.2	Perda de massa	59
5.3	Ensaio normatizado para averiguar a porcentagem de álcool (NBR 13992).....	60
5.4	Ensaio de imersão.....	62
5.5	Microscopia Ótica.....	64
5.6	Ensaio de polarização	69
6	Conclusão	72
7	Sugestões para os próximos trabalhos	74
8	Bibliografia	75

1 Introdução

O homem sempre foi diferenciado dos outros animais por sua habilidade intelectual e, não pela sua força bruta. Neste intuito, durante a sua história, ele sempre desejou facilitar ou melhorar o desempenho de suas atividades. Desta forma, ele criou inicialmente ferramentas e posteriormente máquinas.

Um dos sonhos da humanidade é poder se deslocar mais facilmente e rapidamente de um ponto ao outro. Inicialmente ela usou a domesticação de animais, contudo, com o advento da invenção do carro a vapor por Nicolas-Joseph Cugnot no final do Séc XVIII (1) mudou esta perspectiva. Já o ano de 1807 foi o ano de criação do primeiro carro movido a combustão por Richard (1), mas foi somente em 1876 que Karl Benz patenteou o primeiro automóvel (1). O carro se popularizou com Henry Ford graças ao seu sistema produtivo em série, reduzindo os custos de um bem, até então, extremamente caro. No Brasil a primeira indústria automotiva foi a FORD MOTORS que em 1919 instalou a sua fábrica em São Paulo; Esta planta era dedicada a montagem do FORD “T”. (2)

Historicamente no Brasil houve tentativas de não utilizar somente gasolina ou diesel como combustível, o álcool também foi utilizado. Em 1927, a Usina Serra Grande Alagoas foi a primeira do país a produzir etanol combustível. No início da década seguinte, com a queda nos preços do petróleo, estes empreendimentos não tiveram condições de prosseguir. Na década de 70, com a crise do petróleo, numa atitude isolada, o governo brasileiro criou o programa pró-álcool que tinha como objetivo minimizar o impacto desta crise e eliminar o chumbo da gasolina. Em 1978 a FIAT lançaria o FIAT 147, o primeiro carro brasileiro movido inteiramente a álcool. As principais vantagens apresentadas pelo modelo eram: o álcool era 50% mais barato que a gasolina e o motor desenvolvia uma maior potência. Vale ressaltar que um problema comum enfrentado pelos primeiros carros com dedicação exclusiva a álcool era a corrosão. O consumo de álcool enfrentou uma queda gradual do seu consumo nos próximos anos, culminando com a alta do açúcar no mercado internacional, o que acabou desestimulando o mercado interno (3) (4).

O álcool não deixou de ser utilizado nos automóveis. Pesquisas sugeriram que a adição de álcool à gasolina aumentaria a potência desenvolvida pelo motor sem afetar a vida útil do mesmo. A maioria dos países do mundo utiliza a gasolina E10

(que significa uma mistura com 10% de álcool). No Brasil esta mistura passou de 4,5% em 1977 para 20-25% em 1990. (5)

Atualmente, um carro significa não só a possibilidade de se deslocar rapidamente quanto um estatus social. Devido à conjuntura econômica atual, em 2015 o governo brasileiro aumentou a contribuição do álcool na mistura combustível, passando agora a representar 27% da mistura. (6)

Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo), esta concentração não prejudicaria a desempenho do motor, contudo estudos mais específicos devem ser realizados. (6)

Os carros mais novos possuem um motor com um revestimento apropriado para utilização de álcool, principalmente os carros Flex. A questão que este trabalho visa resolver é: qual o impacto do aumento da porcentagem de álcool na gasolina em motores que não estavam preparados? Ex, motores dois tempos, motores de automóveis dedicados à gasolina e modelos antigos, onde o seu motor foi construído para funcionar com outra composição.

2 Objetivo Geral

A proposta é analisar a mudança no potencial corrosivo da gasolina brasileira com a adição de álcool, tendo como base a ASTM D-7548, NBR 13992. Para tanto, realizaram-se os ensaios de microscopia ótica, ensaio de polarização, ensaio de imersão, perda de massa, bem como a aplicação de métodos computacionais, estatística e aplicação dos conhecimentos predecessores das disciplinas cursadas.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Corrosão

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo, e, não fora o emprego de mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa de materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e obedecem a princípios estabelecidos (7). É um fenômeno que ocorre tanto na superfície quanto no interior do material (corrosão intragranular), que pode ser controlada pela formação de determinados produtos de corrosão, ou seja, o composto formado a partir da corrosão pode agir como barreira entre o meio oxidante e a superfície. Esta barreira é geralmente encontrada na interação metal x meio.



Quando ocorre a retirada desta barreira, geralmente na interação metal/líquido, não há diminuição da velocidade de corrosão. Este caso pode ocorrer em situações em que o produto de corrosão é solúvel no meio corrosivo.

Todos os metais estão sujeitos à corrosão. Este processo só será mais ou menos acentuado dependendo da relação metal/meio corrosivo. Como exemplo, o aço inoxidável sofre corrosão acelerada em meio com íon cloreto, alumínio em soluções aquosas de bases fortes e cobre em soluções amoniacais.

A corrosão ocorre quando o metal está em contato com uma solução de um eletrólito, ocorrendo reações anódicas e catódicas. É a forma mais comum na natureza, que pode ocorrer na presença de água e oxigênio a temperatura ambiente gerando assim uma pilha de corrosão. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pela carga ou quantidade de íons que se descarregam no cátodo ou pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo (8).

3.2 Diagrama de Pourbaix

O diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama potencial/pH, é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de uma sistema eletroquímico. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas de um determinado elemento. Os diagramas de Pourbaix possuem um eixo vertical representando o potencial, em volt, referente ao eletrodo padrão de hidrogênio, tal como calculado a partir da Equação de Nernst.

$$E_{ind} = E_{Ind}^0 - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{a_{red}}{a_{oxi}} \quad \text{Eq. 2}$$

O eixo horizontal é rotulado pH, função da concentração do íon H^+ .

$$E_{ind} = E_{Ind}^0 - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{a_{red}}{a_{oxi}} \quad \text{Eq. 3}$$

O diagrama de Pourbaix identifica as regiões em que o metal base pode se encontrar, passivação, corrosão ou imunidade. Na figura 1 se encontra o diagrama para o ferro.

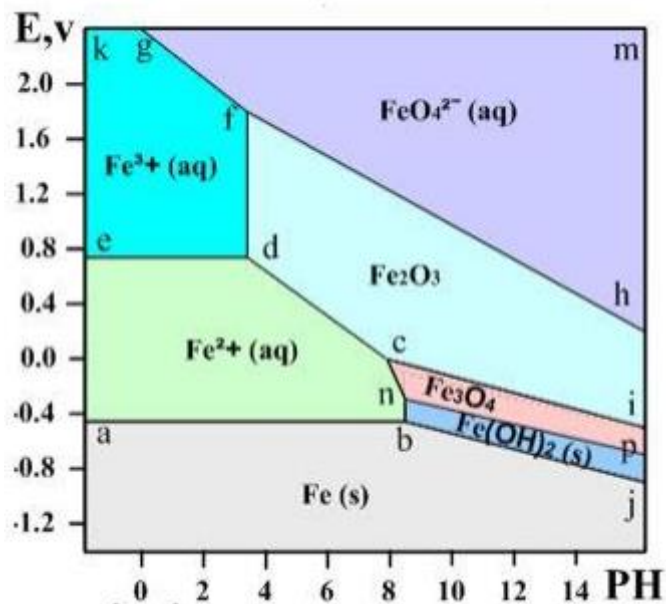


Figura 1 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o Fe a 25°C. (9)

É possível, através do diagrama acima, identificar o comportamento do material conforme as condições do meio e seu potencial. Na região em que o Fe tem o equilíbrio como íons, quer seja Fe^{2+} ou Fe^{3+} , se define como a zona de corrosão. Caso o metal puro seja estável, é a região imune e se as condições de interface correspondem a uma região de estabilidade do óxido, esta é a região de passivação.

3.3 Espontaneidade das reações de Corrosão

As reações de oxidação, como dito anteriormente, são processos espontâneos. O potencial de um material (E) está relacionado com a energia livre de Gibbs (ΔG) através da equação 4:

$$\Delta G = - nFE \quad \text{Eq. 4}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday e E o potencial de redução do eletrodo. Através desta equação é possível afirmar que:

$$E^0 < 0 \rightarrow \Delta G^0 > 0: \text{reação não espontânea}$$

$$E^0 > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0: \text{reação espontânea}$$

A energia livre de Gibbs está relacionada com o meio envolvido, por isto, os potenciais variam e a corrosão pode ou não ocorrer.

A tabela 1 apresenta o potencial padrão de redução para uma série de metais.

Tabela 1 - Potencial padrão de redução de alguns metais, em volts para a célula de hidrogênio. (7)

$F_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 F (aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^-$	$\longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	-3.04

Quanto mais positivo o potencial de redução, menor a tendência de ocorrer a corrosão do metal. No caso de dois metais em contato, ocorrerá primeiramente a corrosão do metal com menor potencial de redução..

3.4 Morfologia da Corrosão

O processo de corrosão atua na superfície de contato do metal em questão e o meio corrosivo. Porém, além do meio corrosivo, existem outros fatores que provocam o processo corrosivo, como contato com outro metal (desde que haja diferença de potencial), durante os processos de fabricação, tensões externas, etc. Assim, se torna muito importante conhecer as diversas formas de corrosão para poder evitá-las, e uma forma de entender o processo é através do conhecimento da morfologia. (8)

Generalizada: a oxidação se dá em toda superfície da peça, de forma que ocorre perda de espessura de forma generalizada;

Por placas: corrosão localizada em regiões da superfície;

Puntiforme ou pite: o processo ocorre em pontos da superfície, gerando assim cavidades com profundidade geralmente maior que o seu diâmetro;

Intergranular: a corrosão se dá entre os grãos que formam o metal ou liga, esta forma reduz severamente as propriedades mecânicas;

Transgranular: corrosão ocorre dentro do grão do metal.

Apesar da existência de outras morfologias de corrosão não são citadas pois não se apresentaram nos ensaios ao longo do trabalho.

3.5 Efeito do Ambiente

O ambiente no qual a peça está imersa é muito importante, pois definirá a resistência desse material à corrosão. Pequenas diferenças de velocidade de fluido, concentração diferencial de eletrólitos ao longo da peça, temperatura do sistema e alterações de pH são as principais variáveis para se entender a influência do meio (8).

3.6 Tratamento térmico

No processo siderúrgico e no processo de confecção de peças metálicas há a presença de tratamento térmico, desde os mais simples como resfriamento lento até outros mais severos, como resfriamento rápido. Caso diferentes regiões de um metal tenham sofrido tratamentos térmicos diferentes, há a formação de regiões com diferentes potenciais. Isso se traduzirá em uma possibilidade de iniciar um processo corrosivo de forma localizada ou generalizada.

3.7 Processos Mecânicos

São diversos os processos mecânicos aos quais os metais são submetidos a fim de tomar a pretendida forma ou mesmo em uso. Estes processos podem gerar pontos ou regiões com diferença de potencial, como é o exemplo de peças polidas, já que estas apresentam regiões com menor ou maior rugosidade. A figura 2, apresenta a seção de ruptura em fadiga ao ar do corpo de prova e caracterização das microestruturas.

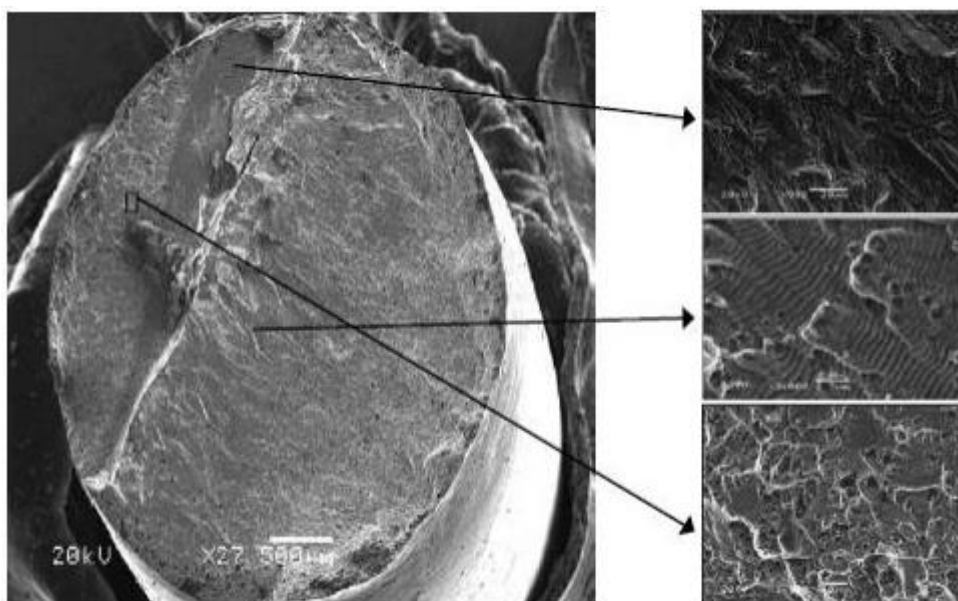


Figura 2 - Seção de ruptura em fadiga ao ar do corpo de prova e caracterização das microestruturas. (10)

3.8 Concentração diferencial

Quando o material metálico está imerso em soluções diferentes pode ocorrer uma diferenciação na concentração de eletrólitos em regiões da peça. Geralmente a região anódica é aquela que apresenta menor concentração de íons e a catódica onde há a maior concentração.

É comum haver este caso em situações de peças metálicas em contato, pois entre elas há a formação de frestas ou fendas. Na região da fresta há uma maior concentração de eletrólito no interior da falha, assim, este metal em contato com o eletrólito mais concentrado torna-se ânodo do par levando-o a corrosão. A figura 3 representa o caso de o produto de corrosão ficar dentro da fresta.

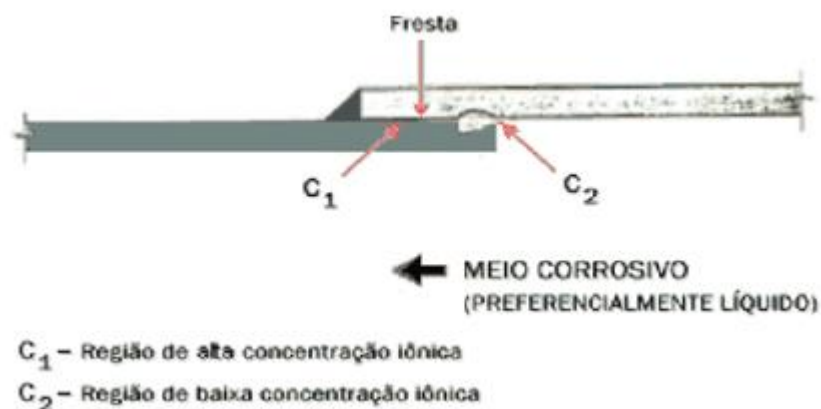


Figura 3 - Esquema do mecanismo de corrosão por frestas (11).

3.9 Corrosão Galvânica

Quando metais diferentes estão em contato elétrico e há a presença de eletrólito condutor ocorre a transferência de elétrons entre eles e com isto a corrosão. Esta forma de corrosão se caracteriza pela oxidação próxima a área de contato entre as superfícies metálicas, mas apenas no metal que atua como ânodo. Na figura 4 é possível ver a ação desta transferência de elétrons e a perda de massa do metal anódico.

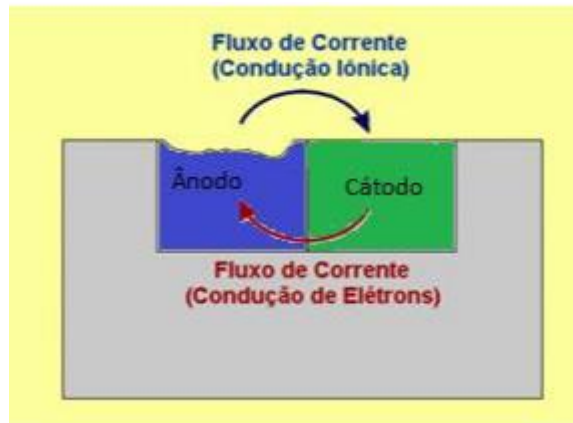


Figura 4 - Ilustração do processo de corrosão galvânica (9).

3.10 Proteção à Corrosão

Sabido que ocorre o fenômeno de corrosão, buscam-se então formas de prevenir ou atrasar o processo de oxidação dos metais. São diversas as formas de proteção, sendo a mais utilizada a aplicação de revestimentos como com materiais orgânicos e por outros metais, como é o caso das torneiras de casa, maçanetas e até moedas.

O revestimento metálico funciona como barreira para proteger o metal base. Conforme o potencial de oxidação do metal e do revestimento podem ocorrer duas formas de proteção, anódica e catódica. Esta diferenciação é importante, pois define qual metal irá oxidar em caso do rompimento da proteção, pois haverá a formação de uma pilha. Conforme tabela 1, quando dois metais estão em contato corroerá aquele que apresentar o potencial de redução mais negativo. Algumas telas, por exemplo, para cercas são galvanizadas e cobertas com um filme polimérico para a sua proteção extra, pois caso o filme polimérico se rompa a oxidação seria preferencialmente no Zn, impedindo que o metal base corra.

3.11 Gasolina

3.11.1 Definição

A gasolina é um líquido transparente, derivado do petróleo que é usado primariamente como combustível em motores de combustão interna. O seu maior emprego é em carros de passageiros, caminhões de carga e veículos utilitários, todavia ela também é utilizada em equipamentos agrícolas, motores marítimos e motores dois e quatro tempos.

É constituída por componentes orgânicos obtidos pelo *cracking* do petróleo enriquecida com aditivos, sendo as suas propriedades finais altamente dependentes da mistura utilizada.

A gasolina emite vapores inflamáveis mesmo a temperatura ambiente, pois o seu ponto de fulgor é de -43°C e seus limites de explosividade são 1,4% a 7,6% em volume. Abaixo de 1.4% a mistura é dita pobre e acima é dita rica, não oferecendo perigo de inflamação. (12)

3.11.2 Características gerais

A fim de promover um bom funcionamento do motor, a gasolina deve cumprir com alguns requisitos mínimos, como:

- Ausência de enxofre e outros compostos corrosivos;
- Ausência de goma e menor tendência a produzi-la quando armazenada;
- Boa característica antidetonante, o que proporciona um máximo de potência com um mínimo de consumo (relacionada a quantidade de octano);
- Ausência de frações pesadas, a fim de evitar a diluição do óleo do cárter;
- Menor tendência a causar tamponamento (*vapor lock*) quando a temperatura ambiente é elevada;
- Partida rápida e fácil em qualquer clima, facilidade de partida a frio, (aquecimento rápido do motor).

3.11.3 Métodos de Obtenção

Existem vários processos para obtenção da gasolina de petróleo, os quais acompanharam a evolução dos motores: a medida que estes ficaram mais exigentes, os processos de refino se aperfeiçoaram. (12)

3.11.3.1 Destilação

O petróleo é aquecido a 350°C – 400°C em uma torre de fracionamento onde as frações de diferentes densidades são separadas. Estas frações englobam: gasolina de destilação direta ou primária, querosene, aguarrás, óleo diesel, gasóleo e cru reduzido.

3.11.3.2 Recuperação de Gasolina Natural

Ao extrair os gases provenientes dos poços de petróleo, uma porção de hidrocarbonetos de baixa densidade é arrastada com ele. A gasolina pertence a essa faixa. Para extrair a gasolina natural destes gases usa-se um processo de compressão seguido de resfriamento e condensação.

A gasolina natural é de baixa densidade, por tanto muito volátil, além do mais seu poder antidetonante não é bom, uma vez que possui uma grande quantidade de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear. Por conta destas propriedades citadas, o acréscimo da gasolina natural na gasolina final é limitado.

3.11.3.3 Craqueamento

Assim como o nome indica, este processo visa quebrar as frações de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição para frações mais leves na faixa da gasolina. Existem dois métodos para craquear o petróleo: o térmico e o catalítico.

No craqueamento térmico frações mais pesadas são aquecidas a altas temperaturas e altas pressões a fim de promover a quebra em frações menores.

No craqueamento catalítico usa-se um catalisador para promover essas quebras. O catalisador pode ser em forma de grânulo, pérolas, etc. Um depósito de carbono se forma ao redor do catalisador e quando este depósito se quebra o catalisador está regenerado e o ciclo recomeça.

3.11.3.4 Hidrocraqueamento

É um processo bastante flexível, pois permite operar com diferentes cargas como gasóleos virgens, óleos de reciclagem, gasóleos de craqueamento, etc.

Ele segue os mesmos princípios dos métodos anteriores, porém agora com presença de oxigênio e um catalisador.

As frações produzidas por este método possuem um teor baixo de octano. Por este motivo para que estas frações possam constituir uma porção substancial da gasolina final elas deverão ser submetidas a um processo de reformação para melhorar a octanagem.

3.11.3.5 Reforma

A reforma consiste basicamente em converter frações de hidrocarbonetos de baixa octanagem em frações com octanagem elevada.

Como no craqueamento do petróleo, a reforma pode ser realizada pelo processo térmico ou catalítico.

Na reforma térmica, o craqueamento das parafinas pesadas de baixa octanagem formam parafinas e olefinas mais leves e de elevada octanagem. Apenas 80% do volume inicial são recuperados, pois neste método há uma elevada formação de gases. Por este motivo a reforma térmica foi quase totalmente substituída pela reforma catalítica.

Na reforma catalítica, não há somente quebras, mas também rearranjos moleculares. As condições de operação são dependentes do tipo de catalisador utilizado e dentre as principais reações estão:

- os naftênicos perdem hidrogênio para transformarem-se nos aromáticos correspondentes, que apresentam uma octanagem mais alta;
- as parafinas de cadeia normal sofrem rearranjos para dar seus isômeros de cadeia ramificada;
- as parafinas pesadas de baixo índice de octano são hidrocraqueadas para dar parafinas mais leves de maior octanagem;
- as parafinas pesadas perdem hidrogênio e formam anéis para transformarem-se em aromáticos de elevada octanagem.

Para otimizar o processo, o hidrogênio formado pelas reações descritas acima é reciclado através de uma unidade de reforma para minimizar a deposição de carbono sobre o catalisador. Este hidrogênio também reage com o enxofre,

formando ácido sulfídrico que é facilmente removido. Os principais catalisadores de reforma são de platina ou platina e rutênio sobre um suporte, como a alumina ou sílica-alumina.

3.11.3.6 Alquilação ou alcoilação

A alquilação, de maneira simplista, é um processo que visa produzir gasolina a partir de frações de hidrocarbonetos mais leves, geralmente gases. A reação consiste em reagir um gás olefínico com um gás parafínico para produzir um hidrocarboneto líquido parafínico de cadeia ramificada. Se for comparada a temperatura e a pressão deste processo com os anteriores será visto que esta temperatura é baixa e a pressão moderada (0°C a 38°C; 10,5kgf/cm²). O processo de alquilação usa como catalisador o ácido sulfúrico ou o ácido fluorídrico.

Normalmente usa-se o isobutano como gás parafínico e a carga olefínica consiste de buteno, embora se possa usar o propeno e os pentenos. O produto de alquilação tem alto índice de octano: 95 sem álcool e 106/107 com álcool.

3.11.3.7 Isomerização

É um processo que tem como objetivo converter os hidrocarbonetos lineares em seus isômeros ramificados. Esta pequena mudança estrutural troca completamente as características do hidrocarboneto, por exemplo, o heptano linear, cujo índice de octano é zero, se convertido para uma isoheptano esta mistura pode chegar a ter índice de octano superior a 100.

As condições de reação variam muito de acordo com o catalisador utilizado. A variação usual é de 38°C a 482°C e 7 a 52 kgf/cm². Os catalisadores de isomerização incluem o cloreto de alumínio, cloreto de antimônio, platina e outros metais e composto metálicos.

3.11.4 Tipos de Gasolina

A gasolina automotiva é classificada com base no seu índice de octano. De maneira geral pode ser classificada em tipo “comum” e “prêmio”. No Brasil, a ANP especifica dois tipos de gasolina – tipo A (sem álcool) e tipo C (com álcool), em comum e Premium.

3.11.5 Cor

Historicamente a cor da gasolina representava a eficiência do tratamento químico após o processo de refino. No Brasil e para as gasolinas do tipo A e tipo C, sem aditivo, a cor pode variar de incolor até amarelada. Já a gasolina aditivada pode ser de qualquer cor, uma vez que a ela é adicionado corante. Apenas as cores azul que é reservada para a gasolina de aviação e a cor rosa que é reservada para a mistura de metanol, etanol e gasolina (MEG) não podem ser utilizadas. A gasolina também pode sofrer mudança de cor ou tonalidade devido a contaminante ou a oxidação de compostos instáveis (olefinas e compostos nitrogenados).

3.11.6 Corrosividade

O principal contaminante e promotor de corrosão na gasolina é o enxofre, por isso o estudo da sua quantidade na gasolina é de suma importância. Certos metais, como o cobre e a prata, são muito sensíveis ao ataque por enxofre elementar ou compostos de enxofre, e por este motivo, estes metais são utilizados para detectar a corrosividade dos produtos petroquímicos. No caso da gasolina, a NBR 14359 (13) padronizou o teste que simplesmente consiste em imergir uma placa de cobre recém polida em gasolina a 50°C por 3 horas e comparar com o os padrões especiais, sendo o resultado qualitativo e não quantitativo.

3.11.7 Volatilidade

Compreender e quantificar a volatilidade da gasolina assim como conhecer a sua pressão de vapor ajuda a definir e controlar a partida do motor, seu aquecimento, aceleração, tendência ao tamponamento e diluição do óleo do carter e economia de combustível, bem como a tendência de provocar o congelamento no carburador, fenômeno que ocorre a baixas temperaturas em determinadas condições de umidade.

A NBR 9619 (14) propicia uma medida normalizada de volatilidade, das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes na gasolina. Este ensaio

consiste em destilar 100 ml de gasolina, condensar o destilado e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens destilam.

A especificação da gasolina cita o ponto de ebulição 10%, 50% e 90%, isto quer dizer que a temperatura dada é a temperatura máxima em que se tem 10% evaporado, 50% evaporado e assim por diante.

O “ponto 10%” deve ser suficientemente baixo para que o motor, mesmo em temperaturas baixas, aqueça e entre em funcionamento no menor número de ciclos possível. Geralmente o ponto 10% é menor no verão que no inverno. É importante salientar que quanto menor a temperatura 10% maior é a chance de congelar ou carburador. Outro problema que pode ser acarretado é que as frações leves são tão facilmente evaporadas que acabam por favorecer a interrupção do fluxo líquido tamponamento (vapor-lock).

O 'ponto 50%' da curva de destilação da gasolina indica a sua capacidade de suprir uma mistura adequada de combustível durante o período de aquecimento, particularmente durante as acelerações nesse período de aquecimento. Quanto mais baixa a temperatura do 'ponto 50%', mais rapidamente o motor se aquecerá; entretanto, também aumentará a tendência ao congelamento no carburador, com a consequente possível paralisação do motor. Em resumo, as características de aquecimento e aceleração dependem das frações intermediárias controladas pela temperatura dos 50% evaporados, que, nas gasolinas atuais, se situa em torno dos 120°C.

O “ponto 90%” indica a quantidade de componentes da gasolina que possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Com o motor trabalhando na temperatura normal de operação, estes componentes contribuem para uma economia de combustível, mas, por outro lado, eles têm tendência a causar uma distribuição deficiente da mistura no coletor de admissão, bem como a propiciar a diluição do óleo lubrificante no cárter. A diluição do óleo do cárter e a lavagem do óleo lubrificante nas paredes dos cilindros ocorrem sempre que a gasolina atinge os cilindros em forma líquida e tem oportunidade de fluir para o cárter, passando pelos anéis de segmento. Além do mais, uma temperatura de 90% muito elevada provocará depósitos excessivos na câmara de combustão, formando vernizes e borra no motor.

3.11.8 Goma e Período de Indução

A goma é o nome que se dá para o produto da oxidação e polimerização de alguns hidrocarbonetos insaturados. Estas reações têm velocidade muito variável, mas são de suma importância, pois com elas se podem determinar quanto tempo uma gasolina pode ser estocada, seja na refinaria, transporte ou até mesmo no tanque de combustível.

A formação da goma e seu impacto no motor podem ser divididos em duas etapas: na primeira a ação do ar e do calor faz com que a gasolina sofra reações de oxidação e polimerização formando a goma, que permanece em solução; a segunda etapa é caracterizada pela precipitação deste material resinoso que com o aquecimento pode se converter em uma espécie de verniz que ao esfriar endurece. A presença da goma acarreta uma série de problemas: defeito no carburador, depósitos na bomba e sistema de alimentação, nas válvulas e guias ou no tanque, acúmulo nos filtros restringindo o fluxo de combustível e etc. Em outras palavras: o motor perde eficiência.

Para avaliar a quantidade e a presença da goma no combustível há a NBR 14525 (15) que consiste na determinação do resíduo que permanece após a evaporação da amostra com o auxílio de um jato de ar pré-aquecido e lavagem com heptano normal. Após pesa-se o resíduo. A quantidade de goma é expressa em mg/100 ml. Esta goma que foi lavada com heptano dá-se o nome de “goma lavada”.

No Brasil, o máximo de goma permitido é de 5mg/100 ml. Algumas gasolinas, como as provenientes de craqueamento térmico, são mais propensas a possuir um alto valor de goma, principalmente se acrescidas de álcool.

Para caracterizar a goma é importante não só saber a sua quantidade na gasolina quanto também a sua tendência de formação durante a armazenagem, Para avaliar esta tendência no Brasil existe a NBR 14478 (16) que consiste em avaliar o tempo que a amostra toma para envelhecer. Nesta norma a amostra é submetida a uma pressão de 7,0 Kgf/cm² de oxigênio na temperatura de 100°C, a partir do momento que a amostra atinge estas condições sua pressão é acompanhada. A partir do momento que alguns hidrocarbonetos da gasolina se quebram para formar a goma a sua pressão interna cai. Este período desde o início do ensaio até a queda de pressão é chamado “período de indução”.

O “período de indução” é expresso em minutos e para as especificações brasileiras este período não pode ser inferior a 360 minutos.

3.11.9 Pressão de Vapor

A pressão de vapor de produtos do petróleo, quando não puros ou quase puros, é dependente não somente da temperatura, mas também das concentrações relativas de cada hidrocarboneto presente. Para as gasolinas, que são uma fração de baixa densidade, esta influência é mais marcante, principalmente quando ela apresenta produtos com ponto de ebulição abaixo de 37,8°C.

Para a gasolina, por uma questão de padronização, utiliza-se a pressão de vapor que é medida a 37,8°C em uma bomba contendo uma relação de ar para líquido de 4/1. Esta pressão é conhecida como “pressão de vapor Reid” (PVR) e expressa em termos da pressão absoluta em Kgf/cm².

Conhecer a PVR da gasolina é muito importante, já que está intimamente relacionada com as características de volatilidade do produto. É importante nas perdas por evaporação, no armazenamento e nos transportes, bem como no manuseio. Pressões de vapor elevadas associado com temperaturas baixas do ponto 10% da curva de destilação levam à facilidade de partida do motor. Entretanto, também aumentam a tendência ao tamponamento pelo vapor combustível (vapor lock) durante a operação do motor, aumentando a vaporização no sistema de alimentação do carburador.

No Brasil existem duas normas para determinar a PVR, a NBR 14149 (17) e 14156 (18) (substituída pela NBR 16306 (19)). Vale salientar que a amostragem e o manuseio devem ser muito cuidadosos, pois como na gasolina há frações mais leves, estas poderiam se perder durante o processo, indicando uma PVR menor que a realidade.

3.11.10 Octanagem ou Índice de Octano

A octanagem ou índice de octano de uma gasolina é uma medida que visa indicar a qualidade da gasolina. Neste conceito quanto maior for a característica antidetonante da gasolina, mais alta é a sua qualidade.

É importantíssimo conhecer a eficiência e potência de um motor no seu projeto. Contudo, estas características são muito dependentes da gasolina utilizada. O desempenho da câmara de combustão, a mistura combustível, o avanço da ignição, a taxa de compressão, a qualidade da centelha, o tipo de válvulas etc. têm influência sobre a potência obtida durante a fase de expansão ou potência.

Apesar de parecer, a combustão não é um fenômeno simples, pois ela depende de uma série de fenômenos físicos e químicos estritamente ligados com o projeto do motor e suas condições de uso. Por ser um fenômeno complexo, não se pode caracterizar completamente o desempenho antidetonante de uma gasolina com apenas um ensaio simples. Ensaio mais elaborados são realizados com a ajuda de um motor monocilíndrico com taxa de compressão variável e que foi desenvolvido pelo *Cooperative Fuel Research comitte – CFR*. (12)

Em uma combustão normal a mistura combustível/ar entra no cilindro, é comprimida, recebe a fagulha da vela e então, sim, entra em ignição. Entretanto, algumas vezes a frente de chama varre a câmara de combustão e a parte ainda não queimada (combustível residual) sofre aquecimento e compressão severos o suficiente para trocar a estrutura química do combustível para outra instável e na dada temperatura e pressão sofre autoignição.

A autoignição faz com que o pistão tente descer no momento errado do ciclo, pressionando a manivela e o virabrequim. Como a manivela está ligada a outros pistões do ciclo, a energia gerada pela autoignição é dissipada em forma de calor e sonora, fazendo com que a pressão nos cilindros provoque flutuações de elevada frequência através da câmara de combustão, que são registrados pelo ouvido como um ruído metálico forte chamado 'detonação' ou 'batida de pino'. Energia do combustível que poderia ser convertida em trabalho útil é dissipada sob a forma de ondas de pressão e aumento de calor radiante para as peças circundantes do motor e para a água de refrigeração. Além de produzir um som indesejável e desperdiçar energia do combustível, a detonação prolongada superaquece as válvulas, velas e pistões, o que não somente encurta sua vida, mas também causa a pré-ignição danosa para o motor (ignição de mistura combustível/ar antes da ignição pela centelha da vela, isto é, muito antes do início da fase de potência).

A estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível rege o poder antidetonante da gasolina. As parafinas de cadeia linear têm menor resistência à detonação do que as parafinas de cadeia ramificada as olefinas e hidrocarbonetos cíclicos. Os

naftênicos (cíclicos saturados) têm maior tendência à detonação do que os aromáticos (cíclicos insaturados). Como dito, o poder antidetonante de uma gasolina dependerá da estrutura dos seus hidrocarbonetos. Uma gasolina obtida por destilação direta, rica em hidrocarbonetos de cadeia normal e longa (parafínicos) é, em geral, mais detonante. Por outro lado, gasolinas oriundas do craqueamento catalítico ou térmico possuem baixa tendência detonante e, portanto, possuem um elevado valor de octanagem.

Definiu-se o octano como um índice de detonabilidade. Dr. Graham Edgar da *Ethyl Coporation* (12), em 1926 foi o criador do índice de octano, sendo este índice de uma escala de 0 a 100, zero para um solução pura de n-heptano e 100 para 2-2-4-trimetilheptano (octano). A escala é referente a porcentagem, por volume, de isooctano (2,2,4. trimetilpentano) que se deve misturar com heptano normal para obter a mesma intensidade de detonação que a do combustível.

Com a melhora dos métodos de refino e dos aditivos químicos, mudanças foram feitas para que a escala pudesse representar também valores acima de 100.

Existem alguns métodos já padronizados pela ASTM para determinar o poder antidetonante de combustíveis. Estes testes podem fazer uso de motores CFR monocilíndricos ou em motores multicilindros em veículos, que na verdade mede o “índice de octano em estrada” (*Road Octane Number*). No Brasil os métodos utilizados são ASTM D 2700 (20) para o método MON e ASTM D2699 (21) para o método RON.

Como o poder antidetonante depende do motor utilizado para o teste, nos EUA foram criados dois métodos para avaliar o combustível: o método RON que usa 600 rpm e o MON que utiliza 900 rpm. O MON, portanto, é mais severo que o RON, indicando sempre uma octanagem inferior que a dada pelo método RON.

A diferença entre estes resultados é conhecida como sensibilidade(S). Como já foi dito, o desempenho no poder antidetonante depende do hidrocarboneto utilizado. As parafinas têm pouca ou nenhuma sensibilidade. As olefinas e aromáticos são bastante sensíveis. Alguns combustíveis são ditos “de referência”, pois estes apresentam a mesma octanagem pelo método RON e pelo MON. Por fim, o melhor combustível é aquele que apresenta a mais baixa sensibilidade.

O índice RON é determinado em condições suaves: temperaturas relativamente baixas e velocidade do motor também baixa. Este método tem o intuito de simular

situações do uso do motor “sem forçar”. Ele simula tanto operações de baixa e média aceleração.

O índice MON é determinado em condições mais severas: altas temperaturas e altas velocidades do motor, simulando situações de aceleração máxima (subir lombas, ultrapassagens, etc.).

A verdade é que não existe um método que represente de maneira satisfatória os testes de estrada para todos os veículos, portanto os resultados pelos métodos MON e RON são apenas indicativos. Existem algumas tentativas de correlacionar estes dois resultados, mas eles são limitados ao tipo de motor. Por este motivo a ASTM decidiu adotar uma correlação chamada “índice antidetonante” que é definida em termos dos resultados obtidos nos métodos MON e RON, assim: (12)

$$\text{Índice-Antidetonante (IOM)} = (\text{MON} + \text{RON})$$

A especificação brasileira usa o MON determinado no motor CFR. (12)

Para a gasolina tipo C no Brasil os valores médios encontrados estão dispostos na tabela 2. (12) (22)

Tabela 2 – Tabela com os valores médios encontrados para a octagem das gasolinas.

	Gasolina Petrobras Comum	Gasolina Petrobras Grid	Gasolina Petrobras Podium
Octanagem (IAD) min.	87	87	95 (maior desempenho)
Enxofre (ppm) max.	50	50	30 (menos poluente)
Aditivos	Não	Sim	Sim (menor nível de depósitos)
Corante	Não*	Sim (verde)	Não*

IAD= Índice Antidetonante

Ppm (partes por milhão) = mg/kg

(*) Apresenta coloração levemente alaranjada em razão do corante laranja adicionado no etanol anidro

Os aditivos, como o próprio nome indica, são adicionados à gasolina para melhorar uma ou mais propriedades da gasolina. A gasolina aditivada, por exemplo, se diferencia da gasolina comum pelo acréscimo de um detergente cuja finalidade é manter sempre limpas todos os dutos, bicos, cilindros, etc que entram em contato com a gasolina (23).

Outras funções dos aditivos combustíveis são: aumentar a taxa de octanagem, atuar como inibidores de corrosão, lubrificantes oxigenantes, antioxidantes desativadores de metal. Segue abaixo a tabela 3 que cita alguns aditivos, suas funções e alguns exemplos (24) (25).

Tabela 3 - Lista de ativos mais comuns para a gasolina automotiva.

Aditivos		
Oxigenadores	Tem a função de aumentar a concentração de oxigênio disponível para a queima do combustível. Existem dois tipos: um baseado em álcool e outro baseado em éter.	<p><i>Álcool:</i> Metanol (MeOH) Etanol (EtOH) Isopropil álcool (IPA) n-butanol (BuOH) Gasolina grade t-butanol (GTBA)</p> <p><i>Éter:</i> Éter metil-terc-butílico (MTBE) Terc-amil metil éter (TAME) Éter etil-terc-butílico (ETBE) Terc-amil etil éter (TAEE) Éter diisopropílico (DIPE)</p>
Antioxidantes	Evitam o que o combustível oxide, se degradando e perdendo a suas propriedades. Também são conhecidos como estabilizadores.	hidroxitolueno butilado (BHT) 2,4-Dimetil-6-terc-butilfenol 2,6-Di-terc-butilfeno (2,6-DTBP) P-fenilenodiamina Etilenodiamina
Antidetonantes	Age como antidetonante, aumentando a octanagem da gasolina.	Tetra-etil Chumbo Ferroceno Pentacarbonilferro Tolueno 2,2,4-trimetilpentano 2,2,3-Trimetilbutano
Corantes	Servem para identificar a gasolina com diferentes cores. Eles não interagem com outras propriedades da gasolina a não ser a cor.	Vermelho Solvente 24 (Sudan IV) Vermelho Solvente 26 (C.I. 26120) Amarelo Solvente 124 Azul Solvente 35

A adição de álcool na gasolina não é uma prática recente. Na Europa e nos EUA, por razões econômicas foram obrigados a procurar alternativas para a escassez de gasolina. Eles não só adicionaram álcool anidro como também metanol e outros hidrocarbonetos aromáticos, como xileno, benzeno ou tolueno. Em geral adiciona-se uma mistura de álcoois e hidrocarbonetos. (26) (27)

No Brasil são adicionados $27\% \pm 1\%$ de etanol (álcool anidro) à gasolina tipo C.

Ainda não há um consenso entre os cientistas sobre o limite na adição de etanol na gasolina e se esta adição é benéfica ou não. Mesmo nos EUA há duas correntes antagonistas muito fortes. (28)

A adição de etanol na gasolina traz alguns aspectos interessantes:

- O álcool aumenta a octanagem da gasolina. Esta mistura depende muito da gasolina a que foi adicionado, contudo em gasolinas de baixa octanagem o álcool possui um excelente valor de mistura.
- A tolerância da mistura à água é muito baixa. Em uma mistura de 5%, por exemplo, se separa com somente 0,1% de água. Em uma mistura de 10% de álcool essa tolerância sobe um pouco, para 0,3%. Em outras palavras, a adição de água na mistura, mesmo em pequenas quantidades, faria com que os dois carburantes se separassem.
- O álcool possui um elevado calor latente de ebulição (205 cal/g) se comparado à gasolina. Isto na verdade é muito positivo, pois ajuda na refrigeração do motor e, por consequência, na resistência a detonação do combustível.
- Em clima frio o álcool é maléfico, pois prejudica a partida do motor.
- O uso do álcool tráz uma economia para o país, pois quanto maior o volume adicionado de álcool, menor é o volume importado de cru.
- A contaminação do álcool com cobre proveniente das colunas de destilação acarreta problemas de goma nas misturas com gasolina rica em olefinas e diolefinas.
- O álcool diminui a emissão de gases como CO, HC e NOx na atmosfera. Um estudo efetuado pela Universidade de São Paulo revelou que, no caso do

etanol, a emissão de CO foi 65% menor, a de HC foi 69% menor e a de NOx foi 13% menor. No entanto a emissão de aldeídos aumentou em 400% em relação à gasolina, o que também é motivo de preocupação. (26)

3.11.13 Composição

Não há uma composição específica para a gasolina, o que há são faixas de concentrações de certos componentes que devem se enquadrar no regulamento técnico da Agência Nacional de Petróleo (ANP) ANP N° 40/2013 (29). Para fins legais tanto a ANP quanto a CIMA (Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool) regularizam o combustível brasileiro. (30)

Segue abaixo as tabelas 4 e 5 de composição da gasolina segundo a resolução N°40/2013:

Tabela 4 – Especificações das gasolinas Comuns e Premium. (29)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO		ABNT NBR	ASTM
		Gasolina Comum		Gasolina Premium					
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C				
Cor	-	(2)	(3)	(2)	(3)			visual	
Aspecto	-		(4)				14954 (5)	D4176 (5)	
Teor de Etanol Anidro Combustível	% volume	(6)	(7)	(6)	(7)		13992	-D5501 (8)	
Massa específica a 20°C	kg/m³			anotar		7148	D1298		
						14065	D4052		
Destilação						9619	D86		
10% evaporado, máx.	°C			65,0					
50% evaporado, máx.		120,0	80,0	120,0	80,0				
90% evaporado, máx.				190,0					
PFE, máx.				215,0					
Resíduo, máx.	% volume			2,0					
Nº de Octano Motor - MON, mín. (9)	-	-	82,0	-	-	-	D2700		
Índice Antidetonante - IAD, mín. (9) (10)	-	-	87,0	-	91,0	-	D2699	D2700	
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.)	14149	D4953		
						14156	D5191		

						-	D5482
							D6378
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL		5			14525	D381
Período de Indução a 100°C, mín. (12)	min	-	360	-	360	14478	D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-		1			14359	D130
Teor de Enxofre, máx. (13)	mg/kg	-	50	-	50	-	D2622
						-	D3120
						-	D5453
						-	D6920
						-	D7039
							D7220
Benzeno, máx. (13)	% volume	-	1,0	-	1,0	15289	D3606
						-	D5443
						15441	D6277
Teor de Silício	mg/kg		anotar			-	D7757
							AAS
							ICP-
							AES
Hidrocarbonetos: (13) (14)						14932	D1319
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35		
Olefínicos, máx.		-	25	-	25		
Saturados			anotar				

- (1) *É permitida a utilização de aditivos, conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos que apresentam compostos químicos à base de ferro ou metais pesados.*
- (2) *De incolor a amarelada, isenta de corante.*
- (3) *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.*
- (4) *Límpido e isento de impurezas.*
- (5) *Procedimento 1.*
- (6) *Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação. Considera-se o limite máximo de 1 % em volume;*
- (7) *O teor de etanol anidro combustível (EAC) a ser misturado à gasolina A para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com a legislação vigente.*
- (8) *Este método não se aplica para gasolina C com teor de etanol inferior a 20%.*
- (9) *Os ensaios de número de octano MON e RON deverão ser realizados com a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.*
- (10) *Índice Antidetonante é a média aritmética dos valores de número de octano determinados 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) *O ensaio de Período de indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor na data da produção da gasolina A.*
- (13) *Os ensaios de teor de compostos aromáticos, olefínicos, saturados, de benzeno e enxofre deverão ser realizados com a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.*
- (14) *Alternativamente, é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados, prevalecerão os valores determinados pelo ensaio realizado conforme a norma ABNT NBR 14932 ou ASTM D1319.*

Tabela 5 – Contaminantes¹ (29)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT NBR	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Teor de Metanol, máx	% volume		0,5			16041	-
Chumbo, máx.	g/L		0,005			-	D3237
Fósforo, máx.	mg/L		1,3			-	D3231

(1) Proibida a adição. Devem ser medidos quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

3.12 Álcool Combustível

O etanol ou álcool anidro é uma substância de origem vegetal (aqui no Brasil da Cana de Açúcar) que é utilizada desde a indústria de perfumaria, bebidas até a automotiva, sendo considerado combustível para motor de combustão interna. (31)

3.12.1 Histórico da Obtenção do Álcool

Na antiguidade o etanol era obtido apenas pela fermentação natural de alguns vegetais que continham açúcar. Mais tarde os árabes desenvolveram a destilação o que acabou por expandir o mercado. Já em meados do século XIX, com a industrialização, novos métodos de obtenção foram desenvolvidos e o mercado para o etanol se expandiu. Hoje se usa etanol em quase todos os meios, seja para limpeza, combustível ou meio.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (33,9%), de açúcar (18,5%) e etanol (36%), sendo também o maior exportador de açúcar e etanol do mundo (32).

3.12.2 Tipos e Usos

- **Anidro** - o álcool anidro é bastante caracterizado pelo teor alcoólico máximo de 99,3° (INPM), sendo composto apenas de etanol ou álcool etílico. É utilizado nos combustíveis para veículos (Gasolina C) e matéria prima na indústria de tintas, solventes e vernizes (33).
- **Hidratado** - é uma mistura hidroalcoólica (álcool e água) com teor alcoólico mínimo de 92,6° (INPM), composto por álcool etílico ou etanol. O emprego de álcool hidratado é na indústria farmacêutica, alcoolquímica e de bebidas, combustível para veículos e produtos para limpeza. O etanol é também usado como matéria prima para a produção de vinagre e ácido acético, a síntese de cloral e iodofórmio (33).

3.12.3 Obtenção

Na produção industrial do etanol, o tipo hidratado é o que sai diretamente das colunas de destilação. Para produzir o etanol anidro, é necessário utilizar um processo adicional que retira a maior parte da água (26).

O processo de fabricação do álcool consiste em um processo simples de fermentação. A moagem produz um caldo (garapa) e bagaço (parte sólida), rica em celulose. A mistura garapa-resíduo é filtrada. Feita a separação, o bagaço é utilizado para cogeração de energia. Como matéria-prima pode ser utilizado na produção de celulose, chapas de aglomerado e ração animal. A garapa é aquecida para eliminar a água, formando um líquido viscoso rico em açúcar, o melaço, do qual se pode obter tanto o açúcar como o álcool.

O álcool é obtido através da fermentação, adicionando água e um pouco de ácido ao melaço. Os microrganismos adicionados, ao agirem, reduzem enzimas que aceleram a transformação do açúcar, agem como catalizadores da reação que transforma o açúcar em álcool. Esse processo tem duração de 50 horas, e o álcool obtido equivale a 13% do volume do mosto (toda mistura açucarada destinada à fermentação alcoólica) de fabricação. Ao final da fermentação, inicia-se a destilação para separar o álcool (figura 5).

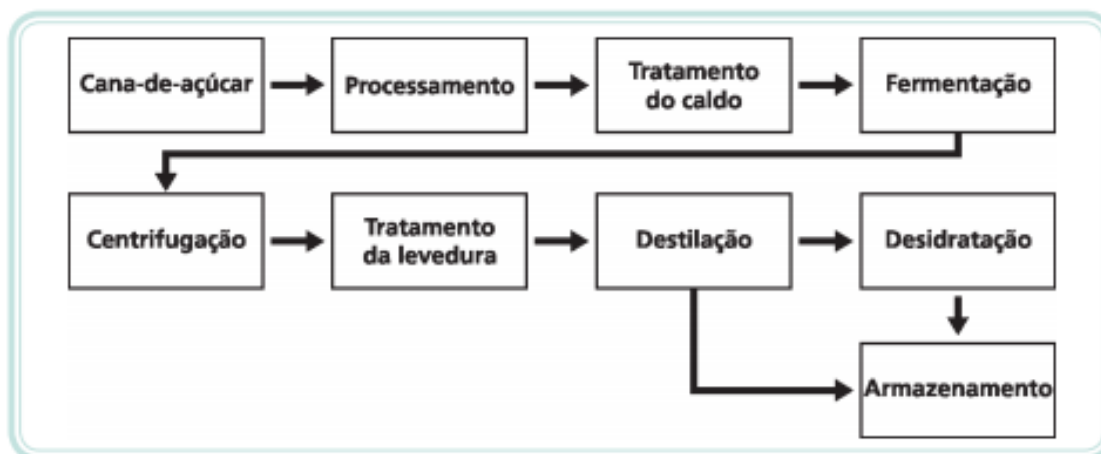


Figura 5 Processo de fabricação do etanol a partir cana-de-açúcar (26).

Como se pode ver na figura 6, o etanol pode ser produzido diretamente do caldo da cana-de-açúcar (chamado de etanol de primeira geração) ou a partir do bagaço (chamado de etanol de segunda geração). Um lado muito positivo da utilização da cana-de-açúcar como fonte energética é que ela não só alimenta a indústria

automobilística como na sua geração os subprodutos, como o bagaço, são utilizados nas próprias indústrias como fonte de energia nas caldeiras.

Vale salientar que um dos vilões deste processo é a água residual, que para fins de combustível de veículos com combustão interna é um grande inimigo. A água não só é um agente que promove o meio para a corrosão como também é um líquido incompressível.

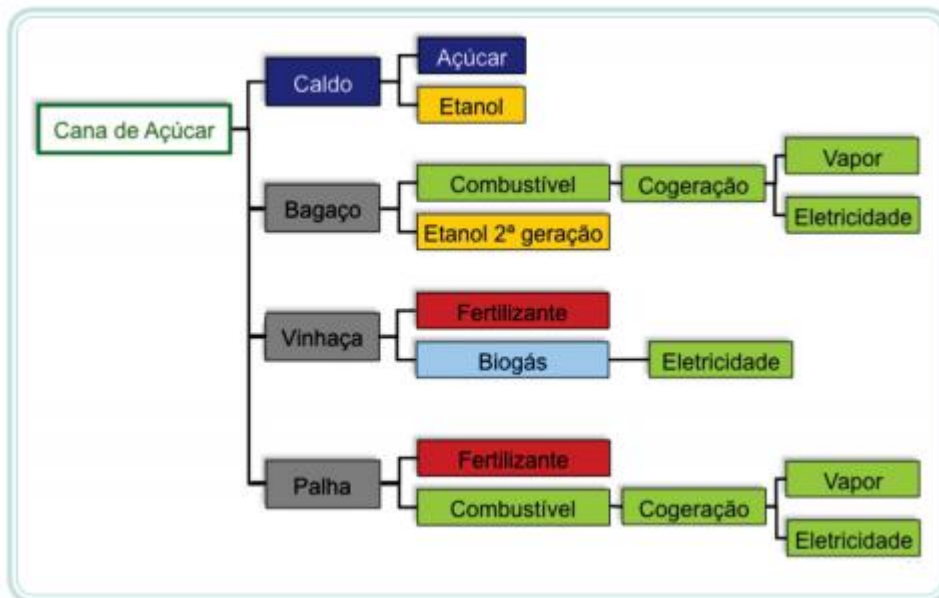


Figura 6 – Organograma da obtenção do etanol a partir da cana-de-açúcar e seus subprodutos (26).

3.12.4 pHe ou medida de etanol

De acordo com a ASTM D 6423 (34) a intensidade da acidez, medida em pHe, é um bom indicativo do potencial de corrosão de etanol combustível. É preferível esta medida de acidez porque acidez total não mede a força de ácido: superestima a contribuição dos ácidos fracos, como ácido carbônico, e subestima o potencial de corrosão de ácidos fortes de baixa concentração, como é o caso do ácido sulfúrico.

Neste método a intensidade da acidez é definida como pHe. O valor de pHe para soluções alcoólicas não é uma medida comparável com os valores de pH em soluções aquosas.

O procedimento para esta norma é relativamente simples. Basta colocar 50 ml da amostra de álcool a ser medida em um béquer de 100 ml com uma barra magnética e um compensador de temperatura para o pHgâmetro mantendo o sistema a 22°C

$\pm 2^\circ$. A agitação deve ser rápida o suficiente para criar um turbilhão moderado (6 – 8 mm de profundidade).

Deixa-se o eletrodo em imersão em uma solução tampão de pH 7, remove-se da solução, enxágua com água destilada e se seca para remover o excesso de água. O eletrodo é então colocado dentro da amostra, esperando-se 30 ± 1 segundos para se tirar a medida de pHe.

3.12.5 Especificações do Álcool

Segundo a resolução ANP nº7 de 21/02/2013 as características que o álcool anidro combustível e o álcool hidratado combustível devem seguir estão dispostas na tabela 6. (30)

Tabela 6 – Tabela retirada da resolução N° 7 da ANP que visa determinar as condições físico-químicas nas quais o Etanol combustível deve ser comercializado. (30) (35)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2)	(3)	Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx. (17)	$\mu\text{S/m}$	389		10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m^3	791,5 máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203

Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1	cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5	8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5	-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3	13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1	10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4	10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5	11331	-
Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	2	10422	-
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	0,07	-	11331 -

1) A ANP poderá acrescentar características adicionais, métodos complementares e/ou impor novos limites às especificações dispostas na Tabela III, deste Regulamento Técnico, para o caso de etanol combustível produzido a partir de métodos ou processos distintos ao da rota fermentativa, que utiliza o caldo e/ou melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. (2) Laranja após adição do corante especificado segundo a Tabela IV deste Regulamento Técnico. (3) Não pode conter qualquer corante e, em caso de dúvidas, uma amostra do produto deve ser analisada em laboratório quanto à presença de corante. (4) Os limites mínimo para a massa específica e máximo para o teor alcoólico do etanol hidratado combustível serão, respectivamente, de 805,0 kg/m³ e 96,6 % em volume (94,7 % massa) na importação, distribuição e revenda do produto, somente quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, ficando inalterados os respectivos limites superior e inferior. (5) Será aceita a comercialização de etanol hidratado combustível com limites de massa específica de 799,8 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 96,5 % massa (97,1 a 97,8 % volume), o qual deverá atender aos demais requisitos da qualidade exigidos para o etanol hidratado combustível, sendo permitida, nesse caso, a utilização da nomenclatura etanol hidratado combustível premium. (6) No caso de etanol hidratado combustível premium, ou seja, o que atender aos limites indicados na nota 5 desta especificação, será aceita a comercialização com limites de massa específica de 796,4 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 97,7 % massa (97,1 a 98,6 % volume) na importação, distribuição ou revenda, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido. (7) A unidade °INPM é equivalente à unidade % massa para o teor alcoólico. (8) Para o etanol anidro combustível, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, o item teor alcoólico não será considerado para a importação, distribuição e revenda. (9) Análise obrigatória quando o etanol combustível for originado de importação, bem como em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol ou outros produtos ou por solicitação da ANP. (10) No caso de etanol anidro combustível importado a metodologia ASTM E1064 poderá ser utilizada para determinação do teor de água. (11) A análise do teor de metanol para etanol combustível somente é obrigatória na certificação de produto pelo importador e em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender o limite previsto na especificação ao longo de toda a cadeia. (12) Análise obrigatória na importação, distribuição e revenda, não sendo exigida esta para emissão do Certificado da Qualidade pelo fornecedor de etanol, sendo a determinação do teor de cloreto obrigatória apenas no caso de transporte aquaviário por navegação marítima. (13) No caso de etanol combustível aditivado a determinação da característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pela de goma lavada na emissão do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Conformidade. (14) A análise dos teores de cloreto, sulfato, ferro e sódio para etanol anidro combustível somente são obrigatórias na certificação pelo importador, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender os limites previstos na especificação ao longo de toda a cadeia. (15) O fornecedor de etanol deverá transcrever

no Certificado da Qualidade, para o etanol hidratado combustível, o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 13 do art. 4º da presente Resolução. (16) Item obrigatório somente quando o etanol anidro combustível for produzido, armazenado ou transportado em equipamentos ou linhas que contenham ligas metálicas compostas por cobre, conforme § 14 do art. 4º.

Não existe um consenso ainda sobre qual é a concentração ideal de etanol na gasolina. Desta forma, diversos países optaram por adicionar somente 10%, pois os estudos até agora realizados determinaram que existem muitos benefícios nesta porcentagem (5). No Brasil a adição de álcool anidro é mandatória que seja 27% na gasolina. Uma vez que este valor é quase o triplo do adicionado normalmente, o foco deste estudo é avaliar quais mudanças em corrosividade esta diferença acarreta. Para tal, decidiu-se utilizar o aço AISI 1006, pois muitas peças do motor do carro são feitas de aço.

4 Materiais e Métodos

Para o presente trabalho foram realizados diversos ensaios que visam caracterizar o meio (etanol/gasolina), o poder corrosivo e caracterizar a morfologia da corrosão.

O combustíveis foram adquiridos em postos de combustíveis com exceção da gasolina pura foi obtida como na Braskem.S.A. A gasolina Podium e o etanol combustível foram adquiridos na rede de postos Petrobrás. A gasolina comum foi adquirida em um posto sem bandeira.

Os ensaios realizados se encontram listados abaixo:

- Determinação da corrosão em aço carbono de produtos petroquímicos (ASTM D7548) (36);
- Perda de massa;
- Ensaio normatizado para averiguar a porcentagem de álcool (NBR 13992);
- Ensaio de imersão;
- Microscopia Ótica;
- Ensaio de polarização.

4.1 Determinação da corrosão em aço carbono de produtos petroquímicos (Ensaio acelerado)

Neste âmbito adaptou-se a normal ASTM D7548 (36), de modo que os ensaios ainda pudessem representar a realidade.

Para este ensaio se utilizou gasolina pura, misturas de gasolina pura com etanol combustível de 10% até 40% em volume de etanol, gasolina comum, mistura de gasolina comum com etanol combustível de 40% em volume, gasolina Podium e etanol combustível.

Neste ensaio foram utilizados: 1 béquer de 100ml para a solução a ser analisada, 1 béquer de 600ml para o banho, 1 termômetro de mercúrio, uma rolha de borracha anti-ácida para vedar o sistema, um placa aquecedora com agitador magnético, 1 pipeta volumétrica de 50ml, 1 pipeta volumétrica de 10ml e uma barra magnética.

Os corpos de prova foram chapas de aço carbono AISI 1006 com dimensões de 3 cm X 4cm X 0,02, largura, altura e espessura respectivamente. Segundo a norma os corpos de prova deveriam ser cilíndricos e com dimensões descritas na figura 7.

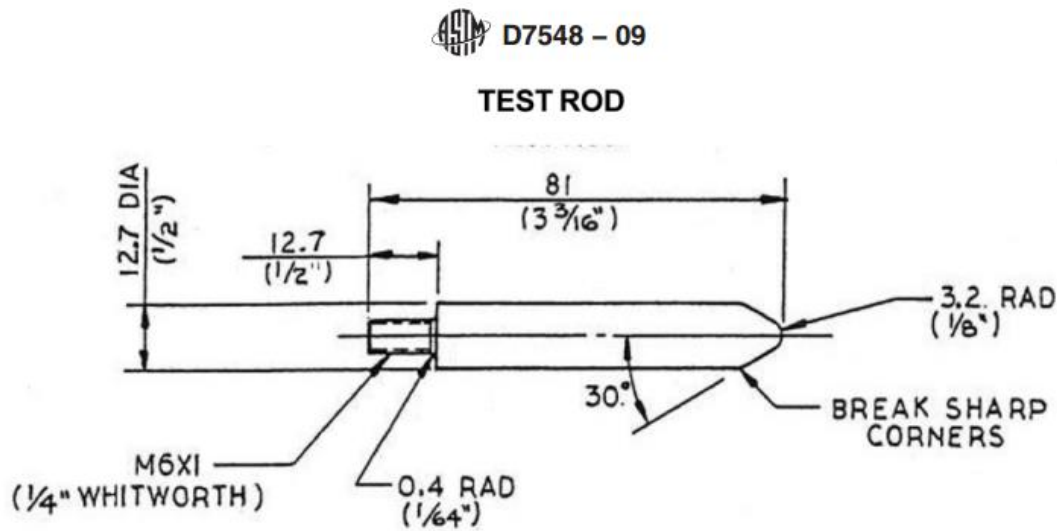


Figura 7 - Dimensões da amostra segundo a ASTM D7548

Como a corrosão é muito mais influenciada pela área exposta que pela forma desta, aproximou-se este cilindro para uma chapa plana. Todos os cálculos de preservação da área exposta foram considerados e a chapa manteve a mesma área do cilindro.

Para ativar a superfície do corpo de prova lixou-se a amostra com lixa de granulometria 100, cuidando para que as ranhuras ficassem paralelas entre si e perpendiculares a seção de maior dimensão da amostra. Posteriormente, a amostra foi lavada com água e sabão a temperatura ambiente para remover todo o particulado gerado no processo anterior. Ao fim utilizou-se um pedaço de algodão com Acetona PA da marca (Neon Comercial LDTA.) para o desengraxe final. A figura 8 ilustra o corpo de prova preparado para o ensaio.



Figura 8 - Amostra modelo preparada para ser ensaiada.

Colocou-se uma alíquota de 50 ml da solução em estudo no béquer de 100ml em uma placa aquecedora e o sistema (com a amostra junto) foi aquecido até alcançar 37,8°C. O aquecimento foi realizado em conjunto com a agitação magnética. Neste momento, adicionou-se uma alíquota de 10ml de água e iniciou-se o ensaio, cuidando para manter a temperatura dentro da faixa 38°C±1°C. O sistema montado está ilustrado na figura 9.

No procedimento adotado, registrava-se a situação da amostra (com uma fotografia) a cada 1h até completar as 3 horas de ensaio. Segundo a normal o ensaio deve durar apenas uma hora e são adicionados apenas 5 ml de água tipo III (Milli-Q). Uma vez que nos ensaios preliminares a distinção entre um meio e outro era muito difícil devido ao baixo ataque, optou-se por analisar por 3 horas e adicionar 10 ml de água da torneira para tornar o meio mais agressivo. A água da torneira contém sais que acelerariam o ataque. Sabe-se que com esta adição os resultados se distanciariam da realidade, contudo manteriam uma proporção de corrosão que é o interesse desta pesquisa. Neste intuito, a norma também sugere o uso de aços ao carbono AISI 1015, 1018 ou 1020; optou-se pelo 1006.

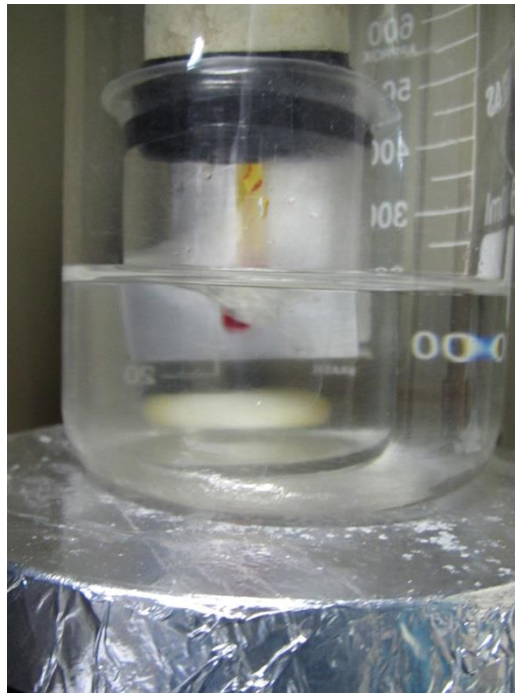
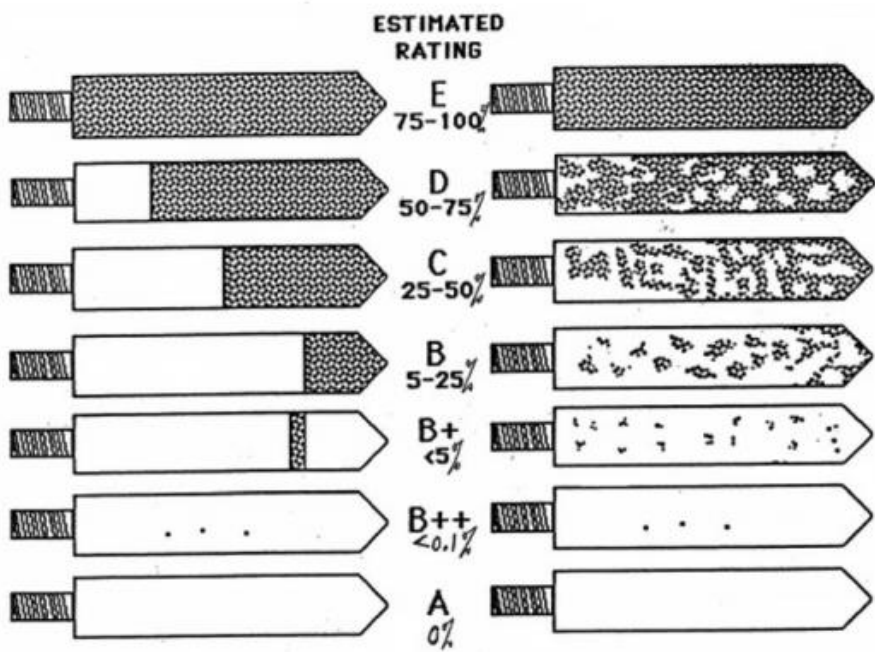


Figura 9 - Foto ilustrativa do sistema para ensaio de corrosão de aço em produtos petroquímicos (ensaio acelerado).

Ao término do ensaio, como já foi mencionado anteriormente, tirava-se uma foto do corpo de prova. Esta foto era comparada com uma escala dada pela normal ASTM D7548 (36) onde se julga em qual categoria de corrosão se enquadra a corrosão(tabela 7).

Tabela 7 - Tabela que ilustra as categorias de corrosão normatizadas pela ASTM D7548. (36)



Este ensaio foi realizado com gasolina pura, etanol combustível, gasolina comercial comum, gasolina comercial Podium e misturas (gasolina comum E40; gasolina pura E10, E20, E30 e E40).

A nomenclatura E é utilizada como Etanol Combustível e o número que segue após a sigla representa a porcentagem de álcool combustível na mistura, salvo a mistura de gasolina comum que já possui 27% de álcool anidro. Neste caso, se adicionou álcool combustível até se completar 40% de álcool no volume total.

4.2 Perda de Massa

O ensaio de perda de massa foi realizado em paralelo ao ensaio de corrosão acelerado. Os pesos amostrados foram:

- Amostra lixada e limpa (livre de qualquer ataque),
- Amostra ao fim das 3 horas de ensaio com o óxido aderido
- Amostra decapada após 3h de ensaio

Estes valores foram comparados com a tendência visual no ensaio de corrosão acelerado. Uma vez que nem todo óxido formado era aderente à superfície, parte foi perdida na solução ou no momento de secagem.

A solução de decapagem escolhida foi a de ácido clorídrico 15%. Para fins de cálculo foram adicionados 42 ml de ácido clorídrico P.A. 37% (Química Moderna®) em 100 ml de água destilada, deionizada e hexametileno tetramina, da Vetec Química LDTA como inibidor de corrosão.

4.3 Determinação do teor de álcool - NBR 13992

Este ensaio é amplamente divulgado pelo meio, pois é um ensaio simples que rapidamente pode dar o resultado. Este teste visa avaliar a quantidade de álcool adicionado à gasolina tipo C. (37)

Para este ensaio se utilizou gasolina comum e gasolina Podium.

Material utilizado:

- Água destilada;
- Cloreto de sódio (NaCl) P.A.; (Dinâmica ®)
- Proveta de vidro de 100 ml, graduada em subdivisões de 1 ml, com boca esmerilhada e com tampa.

Iniciava-se o ensaio preparando-se uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 10%p/v. Colocava-se 50 ml da amostra na proveta de vidro previamente limpa, desengordurada e seca. Adicionava-se a solução de NaCl até completar o volume de 100 ml. Tampava-se a proveta e se invertia por 10 vezes, evitando a agitação enérgica. Deixava-se repousar por 15 minutos, a fim de permitir a separação completa das duas camadas. Anotava o volume final da camada aquosa em mililitros (para fins de cálculo variável A).

Para calcular o teor de álcool etílico anídrico combustível (AEAC) utiliza-se a fórmula abaixo:

$$AEAC = [(A-50) \times 2] + 1 \quad [\% \text{ em volume}] \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

AEAC = É o teor de Etanol combustível, dado em % em volume;

A = É o volume final da camada aquosa, em mililitros.

Vale ressaltar que quando a diferença (A-50) for inferior a 0,5 ml, registra-se o resultado como $\leq 1\%$ vol.

Este ensaio foi realizado em triplicata.

4.4 Ensaio de Imersão

Este ensaio de corrosão estática visa averiguar a “longo prazo” se um sistema é mais agressivo que outro. É um ensaio comparativo, portanto o seu resultado não pode ser extrapolado para se determinar o tempo de corrosão real de uma peça. Nele colocou-se 3 chapas de aço (semelhante as descritas no ensaio de corrosão acelerado) presas em um suporte de PEAD com fios de Nylon, como é ilustrado na figura 10. Para este ensaio se utilizou gasolina comum e etanol combustível.



Figura 10 - Foto ilustrativa do sistema utilizado para o ensaio de imersão.

As amostras foram imersas em Etanol combustível e em Gasolina Comum por 330 horas.

Para este ensaio foi utilizado um béquer de 250 ml, uma tampa de PEAD e fios de Nylon para fazer a fixação.

4.5 Microscopia Ótica

As amostras fotografadas foram amostras provenientes do ensaio de corrosão acelerado e do ensaio de imersão. Após o ensaio de corrosão aceleradas as amostras foram decapadas e guardadas, posteriormente decapadas novamente na solução descrita no ensaio de perda de massa e fotografadas no microscópio ótico Axio Lab. A1 da companhia Zeiss com AxioCam ERC 5s, com o auxílio do software AxioVision 4.8. O mesmo vale para as amostras de imersão.

Foram realizadas fotos com ampliação de 100x e 200x para investigar a morfologia da corrosão. Fotos com maior ampliação não foram utilizadas, pois a superfície não era plana devido ao lixamento anterior ao ensaio de corrosão acelerado e pela morfologia da corrosão apresentar um relevo elevado.

4.6 Ensaio de polarização

Para o ensaio de polarização potenciodinâmica utilizou-se o AutoLab PGSTAT 302 da Ecochimie. Para este ensaio se utilizou gasolina pura, gasolina comum, gasolina Podium e etanol combustível.

O ensaio foi conduzido na temperatura ambiente, com uma velocidade de varredura de 0,004 volts/segundo pelo intervalo de -1 a +2 volts.

Toda célula foi construída em um béquer de 100 ml. Como contra-eletródo utilizou-se um fio de platina, já para o eletródo de referência, usou-se um fio de prata com cloreto de prata. Optou-se por não utilizar o eletródo de calomelano, pois haveria risco de ou o meio a ser estudado (combustível) entrar no eletródo e contaminar a solução, ou da solução vazar para o meio, mascarando a real condutividade. (38)

As figuras 11 e 12 ilustram o sistema utilizado.



Figura 11 - Figura ilustrando o sistema que foi utilizado para se medir a curva de polarização das amostras.



Figura 12 - Foto ilustrando os equipamentos utilizados. A esquerda o Autolab

Este ensaio foi conduzido em triplicata e os meios estudados foram: gasolina pura, gasolina comum, gasolina Podium e etanol combustível. Totalizando um total de 12 medidas.

As amostras foram cortadas das mesmas chapas utilizadas no ensaio de corrosão acelerado. As amostras foram cortadas nas dimensões de 7,5 cm de altura e 3,5 cm de largura. Estas foram lixadas com lixa 100, limpas de qualquer resquício de lixa com o auxílio de algodão, água e sabão. Posteriormente, elas foram desengraxadas com acetona P.A. da marca Neon Comercial LTDA. Estas amostras foram cobertas com parafina a fim de se limitar a área exposta à solução de estudo para 3 cm de altura e 2 cm de largura. A figura 13 é uma foto da amostra já coberta com parafina.



Figura 13 - Corpo de prova utilizado nos ensaios de polarização.

5 Resultados e Discussão

5.1 Determinação da corrosão em aço carbono de produtos petroquímicos (Ensaio Acelerado)

Este ensaio foi realizado com diferentes composições de gasolina e etanol. As diferentes composições utilizadas estão sobre uma reta cuja concentração de etanol aumenta para a direita, como é esquematizado abaixo. Vale lembrar que quando é indicado Gasolina Pura E10, significa que esta mistura possui 90% de gasolina pura e 10% de etanol combustível, o mesmo vale para as outras concentrações.

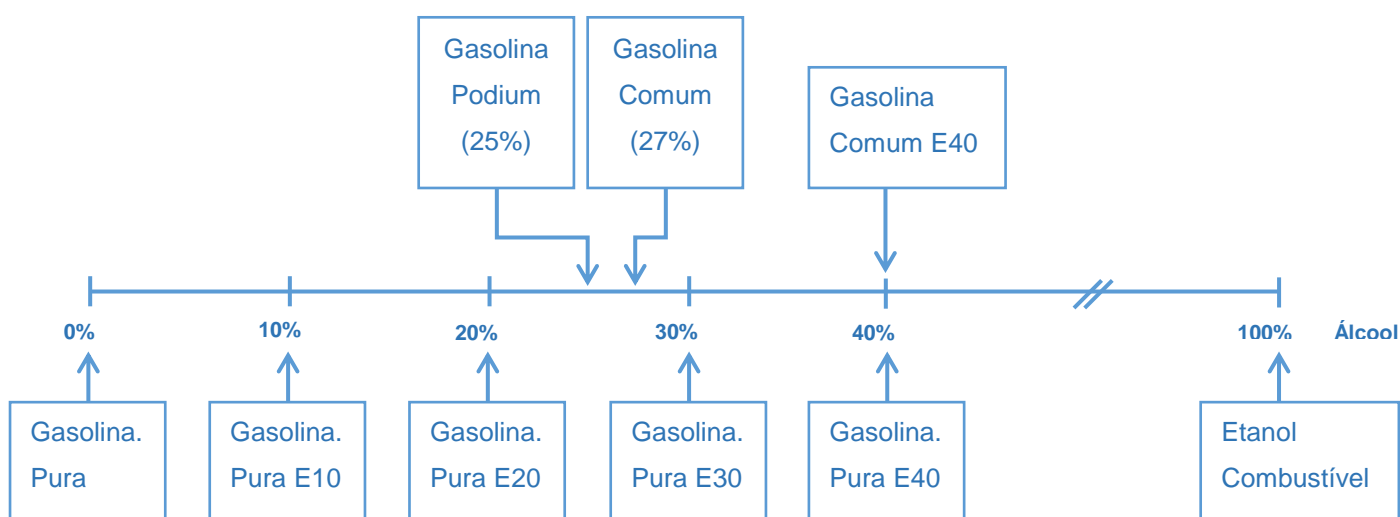


Figura 14 – Ilustração das diferentes composições de combustíveis utilizados no ensaio.

Neste ensaio desejou-se comparar o poder de ataque da solução com o incremento da porcentagem de álcool. Neste intuito, testou-se a gasolina pura e um gradiente de concentrações até se chegar aos 40% de etanol combustível.

Como já foi mencionado anteriormente o ensaio foi realizado com a adição de água ao sistema, desta forma em todas as medidas o meio real foi modificado, sendo o resultado referente a este e não ao meio original.

Dentre as gasolinas comerciais (comum e Podium), etanol combustível e gasolina pura foi possível observar a que gasolina Podium se destacou das outras, ela apresentou somente 10% da sua superfície atacada. O álcool e a gasolina comum apresentaram resultados semelhantes, cerca de 30% da área atacada. Já a gasolina pura apresentou 50% da sua superfície atacada. Sabe-se que a gasolina comum

não possui aditivos (39), assim como a gasolina pura. Acredita-se que a presença do álcool anidro no combustível possa minimizar a força corrosiva do meio.








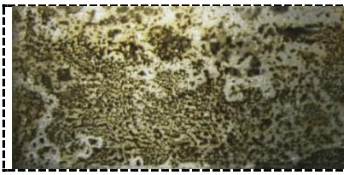
Quando se observa a influência da adição do álcool combustível na gasolina pura fica nítido que esta adição é bastante prejudicial ao sistema. Todas as misturas realizadas com gasolina pura e etanol combustível obtiveram um resultado muito inferior ao da gasolina. Neles a área afetada variou de 70% - 90%. Um grande incremento frente à gasolina pura que apresentou 50%.



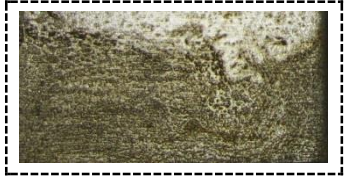





Este mesmo fenômeno foi observado na gasolina comum e na gasolina comum E40. Enquanto a gasolina comum apresentou uma corrosão de 30% da superfície, a gasolina comum E40 apresentou 85%. Neste caso, como no da gasolina pura, o álcool combustível adicionado prejudicou em muito o desempenho do meio.









Uma grande dificuldade foi definir a corrosão na escala que a ASTM sugere. Esta escala sugere uma análise completamente visual, não diferenciando o aspecto morfológico, adesivo ou solúvel do óxido formado. Este método de avaliação se mostrou bastante propenso a falhas e pouco conclusivo se não for associado com outros ensaios, como a perda de massa ou análise via microscopia ótica. Diversas incongruências surgiram e não poderiam ser resolvidas olhando somente pela ASTM D7548. Anomalias como a possível passivação da gasolina pura durante a segunda e terceira hora não seria explicada pela ASTM. Outro fato não coberto é o que acontece com nas misturas de gasolina pura, nelas a área afeta varia relativamente pouco com a adição de álcool combustível, contudo a morfologia troca bastante entre a concentração mais baixa, com regiões bem definidas, até a mais alta, com a formação de um filme fino e homoganeamente repartido sobre a superfície. Já a gasolina pura produz uma morfologia ainda diferenciada, pois o óxido da reação aparentemente é solúvel no meio. A ASTM também não explicita como interpretar a corrosão localizada como do tipo *pitting*, onde há uma corrosão muito localizada que pode levar a falha catastrófica do material de base (motor). Outro fato não coberto pela norma é a formação de óxido não aderente. Aquelas amostras que mostravam um filme fino de óxido são aquelas que apresentam óxido aderente, por outro lado aquelas que era localizadas como as amostras de gasolina pura, gasolina pura E10 e gasolina pura E20 forma óxido menos aderente, perdendo-se parte dele na secagem. De maneira geral este ensaio é um ótimo guia da tendência que as soluções ensaiadas podem tomar, contudo necessita atenção para quem interpreta








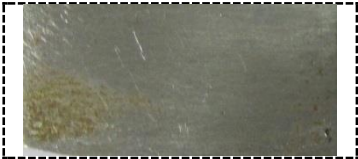
os resultados, pois é uma análise puramente visual. A tabela 8 apresenta os resultados para este ensaio.



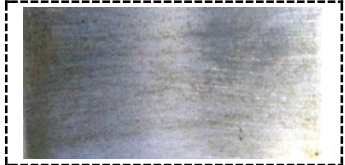

Tabela 8 - Tabela com os resultados e classificação das amostras para o ensaio de corrosão acelerado.

AMOSTRA	Gasolina Pura			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	20	40	50
Escala de corrosão	A	B	C	D
AMOSTRA	Gasolina Pura E10			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	35	55	70
Escala de corrosão	A	B	D	D

AMOSTRA	Gasolina Pura E20			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	30	50	80
Escala de corrosão	A	C	C	E
AMOSTRA	Gasolina Pura E30			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	10	60	75
Escala de corrosão	A	B	D	D

AMOSTRA	Gasolina Pura E40			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	5	25	90
Escala de corrosão	A	B+	C	E
AMOSTRA	Gasolina Comum			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	<5	15	30
Escala de corrosão	A	B+	B	C

AMOSTRA	Gasolina Comum E40			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	25	40	85
Escala de corrosão	A	B	C	E
AMOSTRA	Gasolina Podium			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	<5	10	10
Escala de corrosão	A	B+	B	B

AMOSTRA	Etanol			
Tempo decorrido	0h	1h	2h	3h
Foto				
Área Atacada (%)	0	0	10	30
Escala de corrosão	A	A	B	C

5.2 Perda de massa

Como dito anteriormente, no ensaio segundo a ASTM D7548 a análise é só visual. O ensaio de perda de massa é um excelente complemento para entender os acontecimentos. A tabela 9 apresenta os resultados.

Como se pode observar, a gasolina Podium obteve a menor perda de massa após o ensaio de corrosão acelerado, portanto o seu valor foi tomado como base e as variações de massa foram normalizadas em relação a ela.

Como é possível perceber na tabela 9, a maioria das tendências sugeridas no ensaio anterior ainda estão válidas. Tendo em vista os resultados da gasolina comum, gasolina pura e etanol é possível verificar que estes valores ficaram relativamente próximos, contudo o etanol mostrou uma agressividade levemente inferior às gasolinas citadas.

As misturas de gasolina pura (de E10 até E40) apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 4 vezes maior que a gasolina pura e esta tendência se mantém pelas diferentes concentrações. Aqui, mais uma vez é verificado que a mistura da gasolina pura com álcool combustível incrementa em muito o potencial corrosivo do meio.

A gasolina comum, que apresenta cerca de 27% de álcool anidro teve um índice inferior a sua mistura com etanol combustível, que foi cerca de 3 vezes maior. Novamente, fica evidente que o álcool anidro não prejudica o meio, entretanto a adição de álcool combustível sim.

Na medida de incremento de massa (com óxido) da mistura de gasolina pura E30 há na verdade uma perda de massa de 0,0001g que pode ser interpretado como dentro do erro da máquina. Neste caso, desconsidera-se o resultado, pois há uma forte tendência de que a amostra tenha sido pesada ainda úmida ou suja.

Tabela 9 - Tabela ilustrando os valores encontrados utilizando o método de perda de massa no ensaio de corrosão acelerado.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa com óxido (g)	Massa Decapada (g)	Δ massa c/ óxido - Inicial (g)	Δ massa Decapada - Inicial (g)	% de perda c/ óxido - Inicial	% de perda decapada - Inicial	Perda de massa normalizada pela menor
Etanol	13,231	13,2312	13,2293	0,0002	0,0017	0,00151	0,01285	9
Gasolina Pura	14,4864	14,4865	14,4842	0,0001	0,0022	0,00069	0,01519	11
Gasolina Pura E10	13,2041	13,2045	13,1970	0,0004	0,0071	0,00303	0,05377	39
Gasolina Pura E20	13,1920	13,1927	13,1857	0,0007	0,0063	0,00531	0,04776	34
Gasolina Pura E30	14,4375	14,4371	14,4309	-0,0004	0,0066	-0,00277	0,04571	33
Gasolina Pura E40	13,1427	13,1426	13,1358	-1E-04	0,0069	-0,00076	0,05250	38
Gasolina Comum	13,2336	13,2337	13,2314	0,0001	0,0022	0,00076	0,01662	12
Gasolina Comum E40	11,4026	11,4033	11,3981	0,0007	0,0045	0,00614	0,03946	28
Gasolina Podium	14,4400	14,4406	14,4398	0,0006	0,0002	0,00416	0,00139	1

5.3 Ensaio normatizado para averiguar a porcentagem de álcool (NBR 13992)

Este ensaio é de aplicação muito simples, como já mencionado. Todas as gasolinas utilizadas no ensaio foram devidamente homogeneizadas previamente com o intuito de minimizar as possíveis fontes de erro.

Os resultados para A (voluma da fração alcoólica) e AEAC (porcentagem de etanol anidro combustível na gasolina).

Para a gasolina comum foram 64 e 29 respectivamente, como é ilustrado na tabela 10. A figura 15 demonstra o resultado encontrado. A gasolina comum foi intencionalmente adquirida de um posto de combustível com preço abaixo do mercado e de distribuidora não popular. Uma vez realizado o teste sabe-se o motivo do preço inferior. Segundo a ANP, a concentração atual de álcool na gasolina comum é de obrigatoriamente 27%, uma vez que para esta gasolina o resultado foi superior, 29%, esta gasolina é considerada adulterada e o seu distribuidor (posto de gasolina) deveria ser autuado.



Figura 15 - Foto tirada para se registrar o resultado final dos ensaios segundo a NBR 13992 para gasolina comum comercial.

Tabela 80 - Tabela com os resultados do ensaio da gasolina comum comercial segundo a NBR 13992

Gasolina Comum	A	AEAC
Amostra 1	64	29
Amostra 2	64	29
Amostra 3	64	29

Para a gasolina Podium dos postos de distribuição BR, únicos autorizados a comercializar esta gasolina, os resultados também foram relativamente homogêneos. O pequeno incremento de 0,5% no volume de A no primeiro ensaio pode ser associado ao pequeno ângulo que a proveta possuía em relação à mesa, ou a homogeneização incompleta. Desta forma, a amostra foi homogeneizada novamente e os novos resultados apresentaram os valores esperados. Vide tabela 11 e figura 16. O valor de AEAC de 25% indica que a gasolina está dentro da norma.

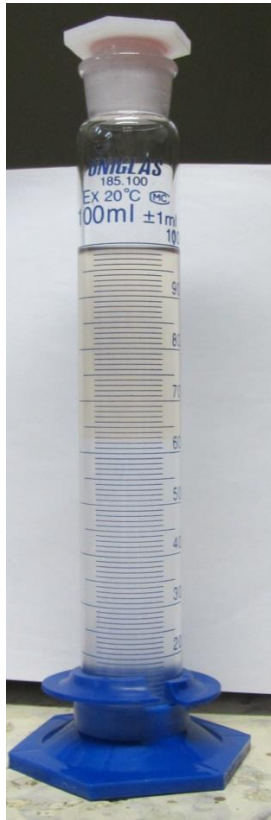


Figura 16 - Foto tirada para se registrar o resultado final dos ensios segundo a NBR 13992 para gasolina Podium.

Tabela 11 - Tabela com os resultados do ensaio da gaolina Podium segundo a NBR 103992

Gasolina Podium	A	AEAC
Amostra 1	62,5	26
Amostra 2	62	25
Amostra 3	62	25

5.4 Ensaio de imersão

Este ensaio não visa avaliar o tempo de vida de um motor, mas sim, definir se o meio promovido pelo etanol é tão ou mais corrosivo que o promovido pela gasolina comum comercializada atualmente E27.

Como mostra a figura 17, verificou-se que a gasolina comum ainda é muito menos corrosiva que o etanol combustível. Em um período de 330h ou 2 semanas, os

corpos de prova imersos no etanol já mostravam nítida corrosão por *pitting*, enquanto aqueles que foram imersos na gasolina não demonstravam qualquer tipo de ataque. Acredita-se que agentes promotores de corrosão no etanol combustível como água e ácido acético não estão presentes na gasolina. Segundo a ANP, o etanol anidro adicionado à gasolina é quase puro (diferente do etanol combustível), ou seja, ele é adicionado como aditivo para aumentar a octanagem e diminuir o preço final da gasolina e não como uma mistura de gasolina e etanol.

Decidiu-se por não testar a gasolina podium, pois se a gasolina comum, que é mais agressiva que a podium não apresentou corrosão em comparação com o etanol combustível, então a gasolina podium também não apresentaria.

Como já mencionado, os corpos de prova imersos não estão nas mesmas condições daqueles que foram utilizados no ensaio de corrosão acelerada. As condições nas quais os corpos de prova se encontravam após o ensaio estão demonstradas na figura 17.

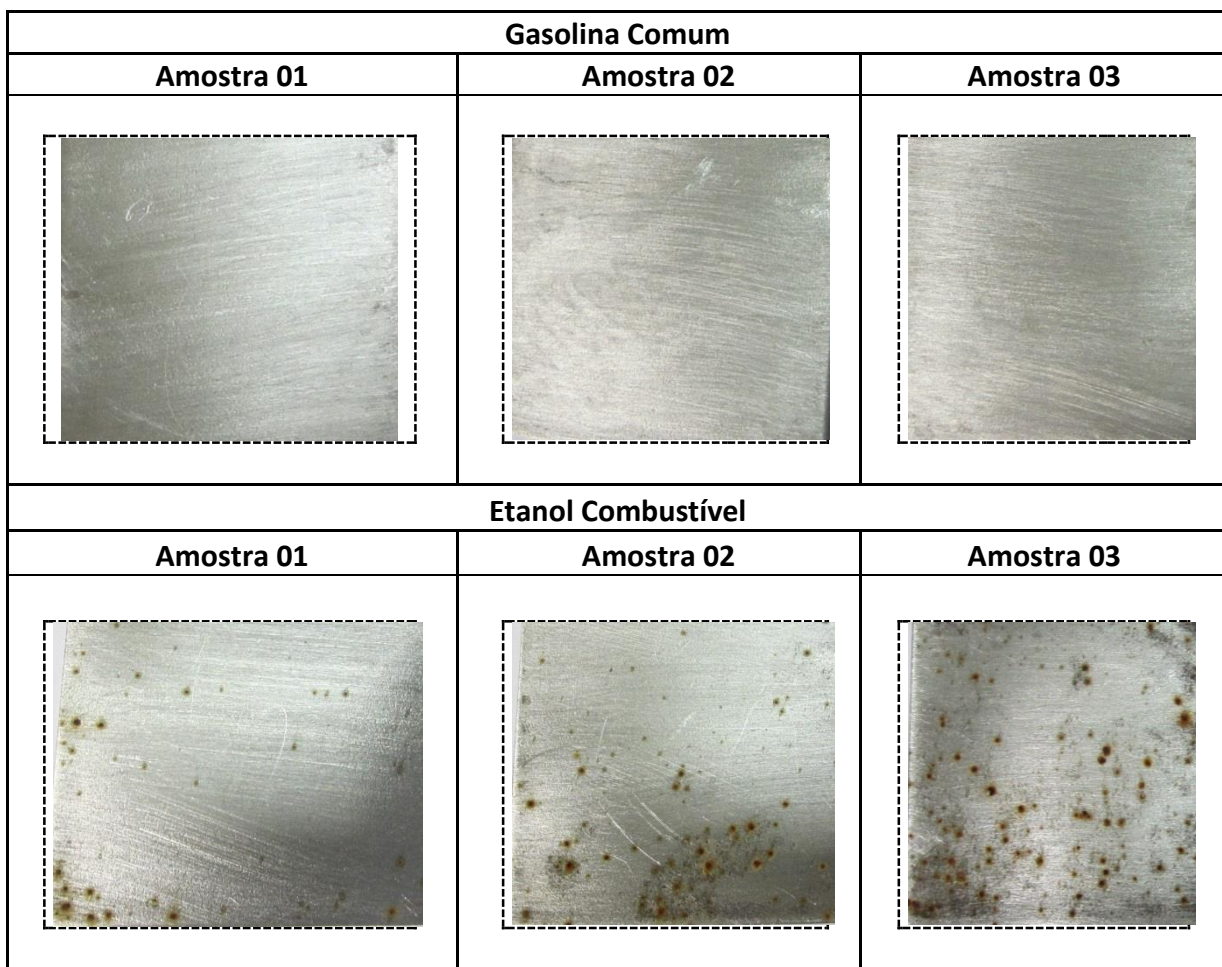


Figura 17 - Figura com os resultados do ensaio de imersão.

Este ensaio se diferencia em muitos aspectos do ensaio acelerado, pois enquanto o outro é realizado em temperatura controlada e acima da ambiente este é a temperatura ambiente, no outro o meio é agitado neste estático e, por fim, no outro se adicionava uma alíquota de água já neste não. Como os estímulos são diferentes, a resposta do ensaio não é necessariamente a mesma. Após o ensaio de corrosão acelerado, o corpo de prova que estava imerso em gasolina comum perdeu mais massa que aquele que estava em álcool combustível. Em contra partida, no ensaio de imersão os corpos de prova que estavam gasolina comum não foram atacadas, já aquelas em álcool combustível apresentaram *pitting*. Este ensaio demonstrou que motores a álcool que ficaram parados por muito tempo, podem apresentar corrosão. No ensaio acelerado o etanol alcançou o segundo melhor resultado já no ensaio de imersão ele foi o pior sem sombra de dúvidas. Neste ensaio fica muito clara a presença de *pittings*, no ensaio acelerado a morfologia de corrosão variava bastante.

5.5 Microscopia Ótica

Como os ensaios de perda de massa e de corrosão acelerada, este não é um ensaio muito conclusivo por si só, ou seja, sua interpretação é sempre mais adequada quando associada a outros ensaios preliminares.

Uma fonte de erro para este ensaio, e que merece destaque, foi não fotografar as amostras logo após os respectivos ensaios precedentes. Devido a este problemas, muita informação que poderia ser extraída foi perdida pela camada de óxido que se formou.

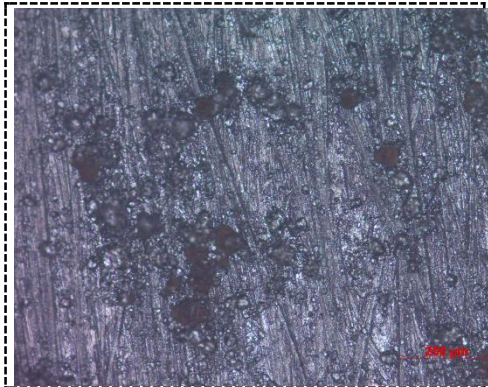
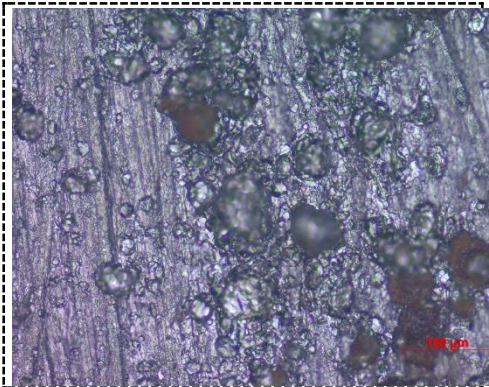
As amostras referentes ao ensaio de corrosão acelerada que foram fotografadas no microscópio ótico estão listadas na figura 18. Fotos com ampliação superior a 200x não foi possível, pois como a superfície da amostra apresentava uma superfície muito irregular devido ao lixamento, não se podia focar por completo uma região.

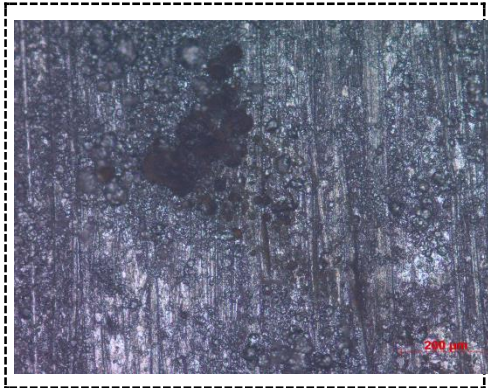
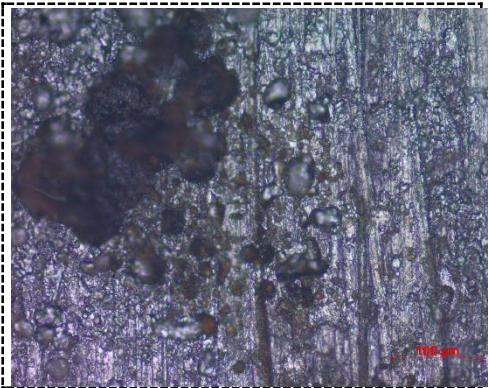
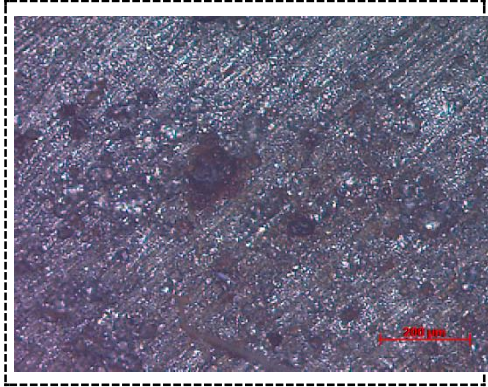
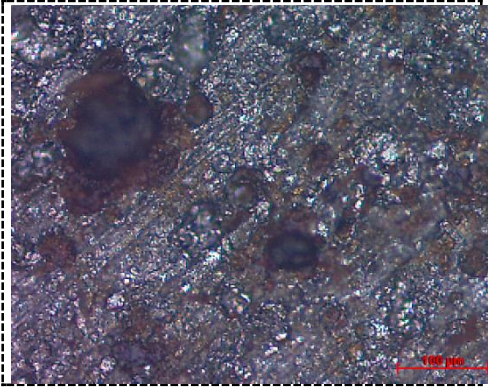
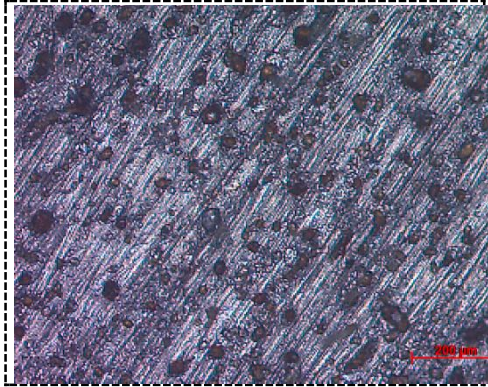
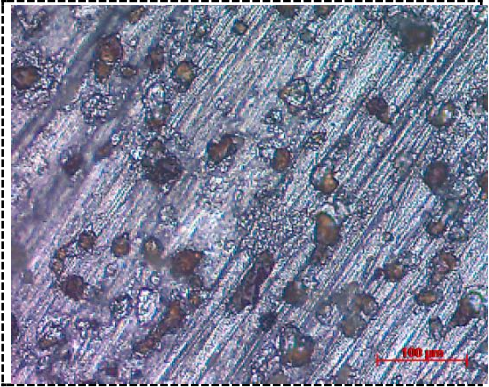
Nas fotos da figura 18 é possível notar que a maior parte da sua superfície sofre corrosão alveolar. Esta mesma morfologia é acompanhada pela maioria das amostras examinadas neste ensaio. Alguns ensaios merecem destaque: a gasolina comum, apresentou uma densidade menor de alvéolos, porém os restantes eram

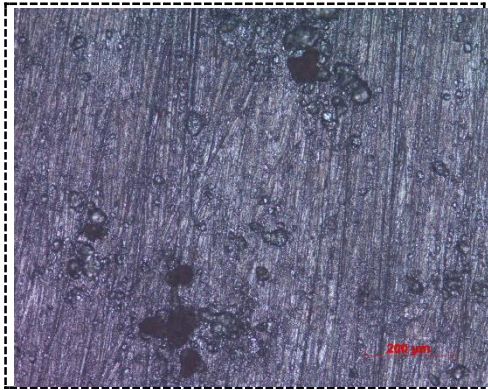
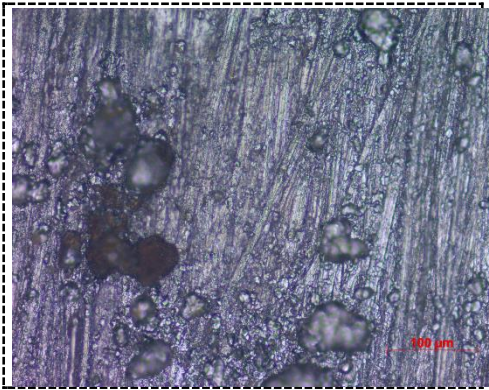
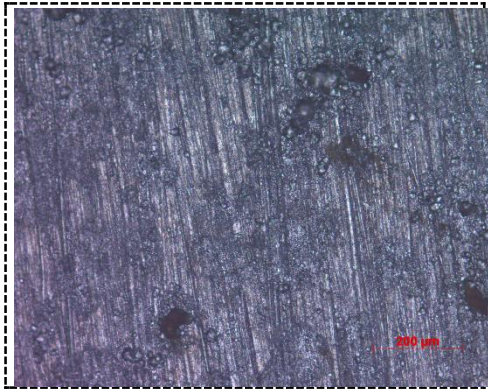
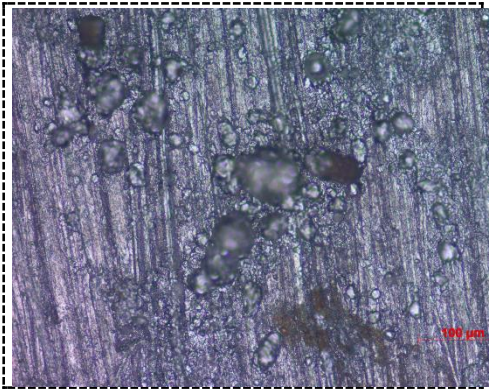
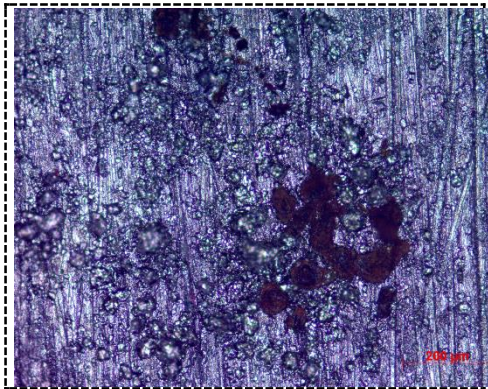
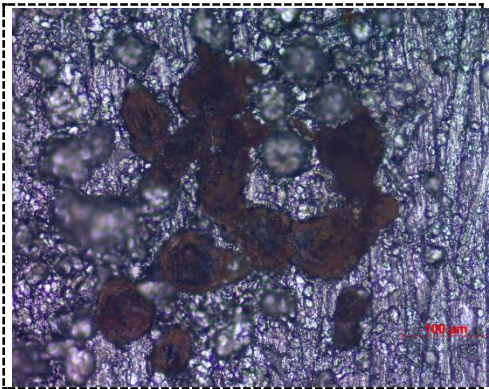
mais profundos, explicando o fato da maior perda de massa. Para esta esperava-se uma morfologia parecida ao *pitting*, pois a olho nu a amostra apresentava regiões bem definidas de corrosão, mas estas regiões só puderam ser observadas quando se utilizou a gasolina comum E40.

A gasolina Podium apresentou uma superfície com alvéolos bastante homogênea e pouco profunda, dando a impressão que os seus agentes anticorrosivos atuaram de maneira muito positiva, pois não apresentou região preferencial, também, não houve corrosão profunda, acentuando ainda mais a eficiência dos aditivos.

Para as misturas de gasolina pura e álcool combustível fica evidente que à medida que a concentração de álcool na gasolina aumenta, maior a região atacada. Acredita-se que a medida que a concentração de álcool aumenta na gasolina, maior é a sua tendência a corroer. O mesmo não acontece com etanol puro, pois se suspeita de que há uma sinergia entre a gasolina e o álcool.

AMOSTRA	Etanol	
Ampliação	100x	200x
Foto		

AMOSTRA	Gasolina Comum	
Ampliação	100x	200x
Foto		
AMOSTRA	Gasolina Comum E40	
Ampliação	100x	200x
Foto		
AMOSTRA	Gasolina Podium	
Ampliação	100x	200x
Foto		

AMOSTRA	Gasolina Pura	
Ampliação	100x	200x
Foto		
AMOSTRA	Gasolina Pura E10	
Ampliação	100x	200x
Foto		
AMOSTRA	Gasolina Pura E20	
Ampliação	100x	200x
Foto		

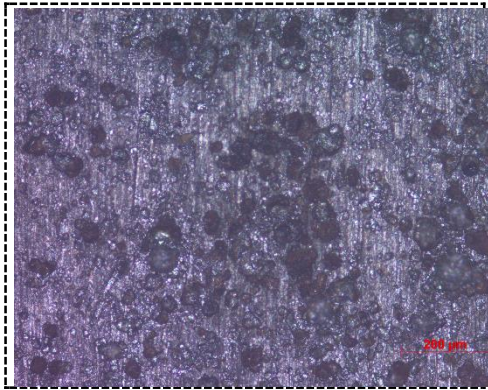
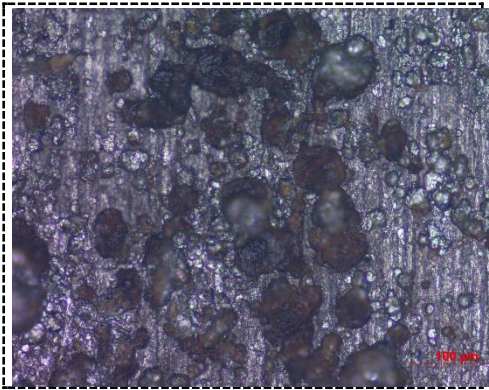
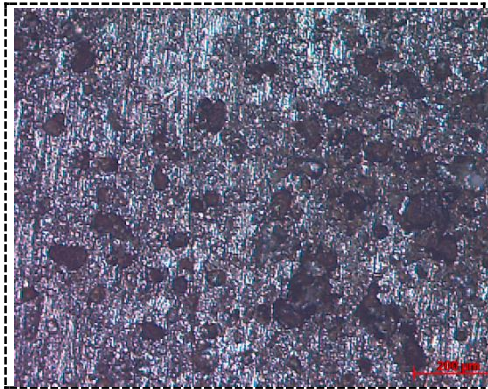
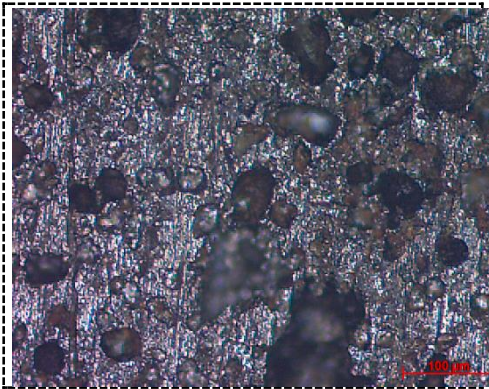
AMOSTRA	Gasolina Pura E30	
Ampliação	100x	200x
Foto		
AMOSTRA	Gasolina Pura E40	
Ampliação	100x	200x
Foto		

Figura 18 - Figura com os resultados de microscopia ótica .

As amostras que sofreram ensaios de imersão estão dispostas na figura 19. A amostra que ficou imersa em álcool possuía uma superfície muito irregular, e fotos com ampliação maiores que 100x não possuíam um bom foco, por este motivo optou-se por limitar-se a ampliação de 50x e de 100x. Nestas fotos é possível verificar nitidamente a presença de um *pitting*. Esta morfologia de corrosão já estava bastante pronunciada macroscopicamente, principalmente na amostra 03, como foi ilustrado anteriormente.

Já para as amostras que ficaram imersas em gasolina comum, estas já macroscopicamente não apresentavam sinais de ataque (figura 19). Quando vistas pelo microscópio ótico, elas também não apresentaram sinais de corrosão de

nenhum tipo. Em outras palavras, este ensaio ilustra que no caso de imersão o álcool combustível possui um poder corrosivo bastante superior à gasolina comum.

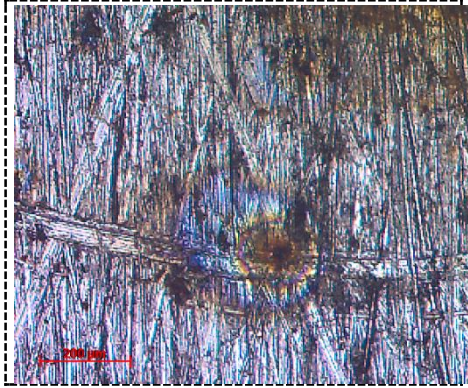
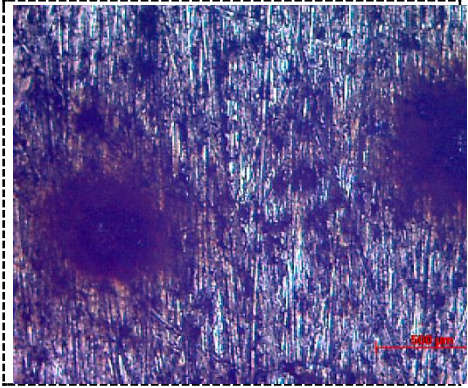
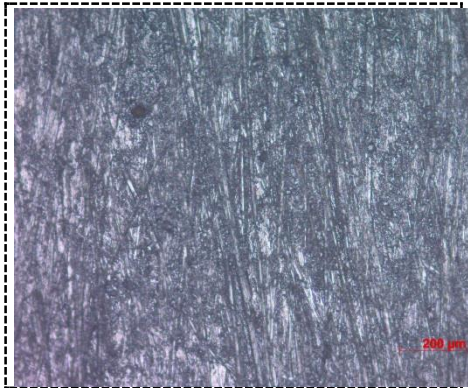
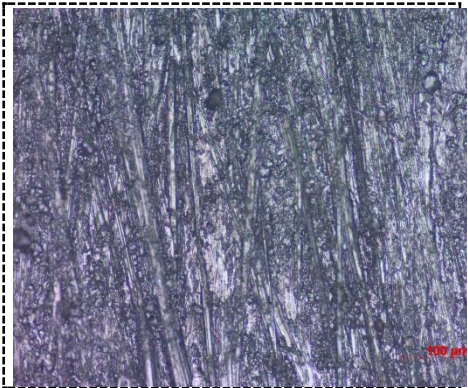
AMOSTRA	Imersão Álcool	
Ampliação	100x	50x
Foto		
AMOSTRA	Imersão Gasolina Comum	
Ampliação	100x	200x
Foto		

Figura 19 Figura com as fotos do ensaio de microscopia ótica para as amnistras em imersão.

5.6 Ensaio de polarização

Analisando-se a curva de polarização da gasolina pura (figura 22) verifica-se que devido à baixa condutividade da mesma, os resultados são bastante variáveis. Desta forma, a análise que será realizada daqui por diante tomará apenas os dados apresentados nas figura 20 e 21.

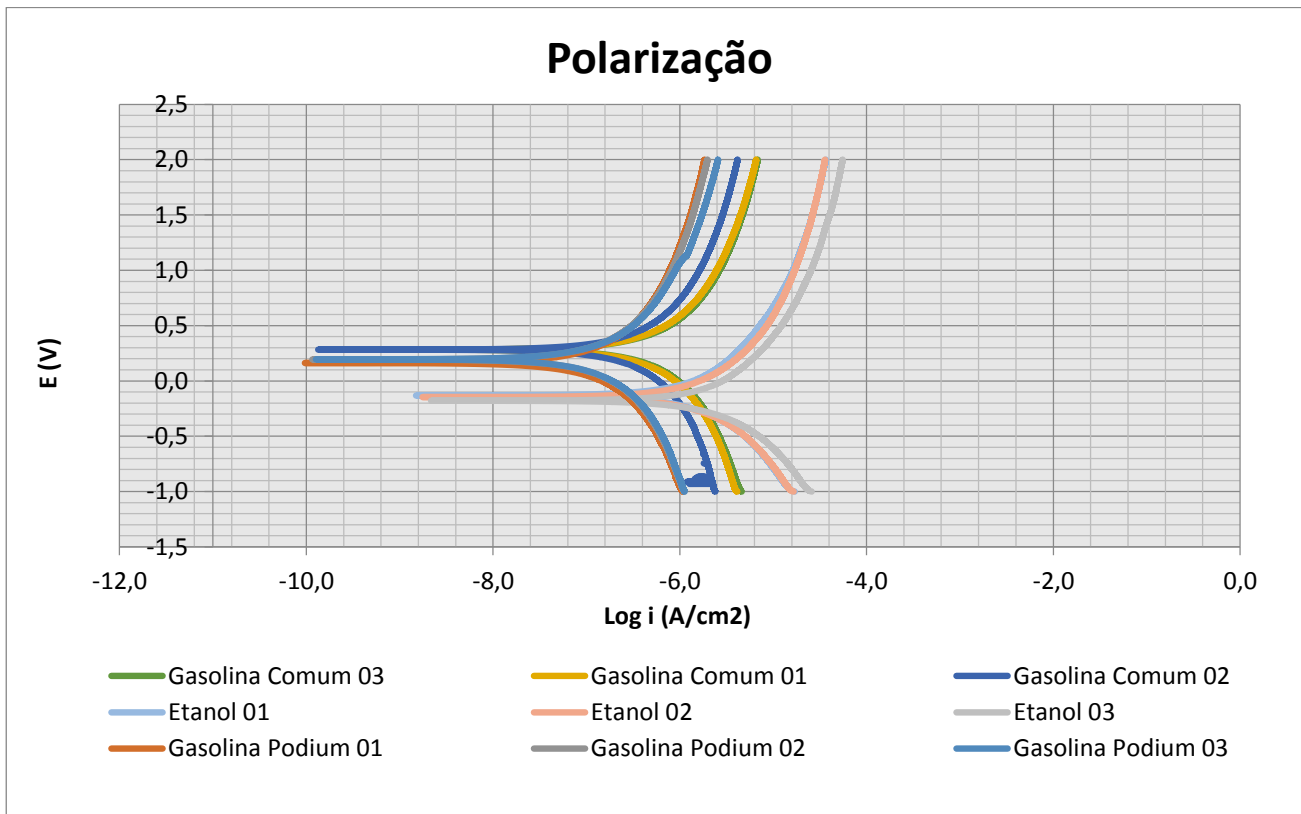


Figura 20 - Curva de polarização do aço comum na gasolina comum, gasolina Podium e Etanol combustível. (velocidade de varredura de 0,004 V/s)

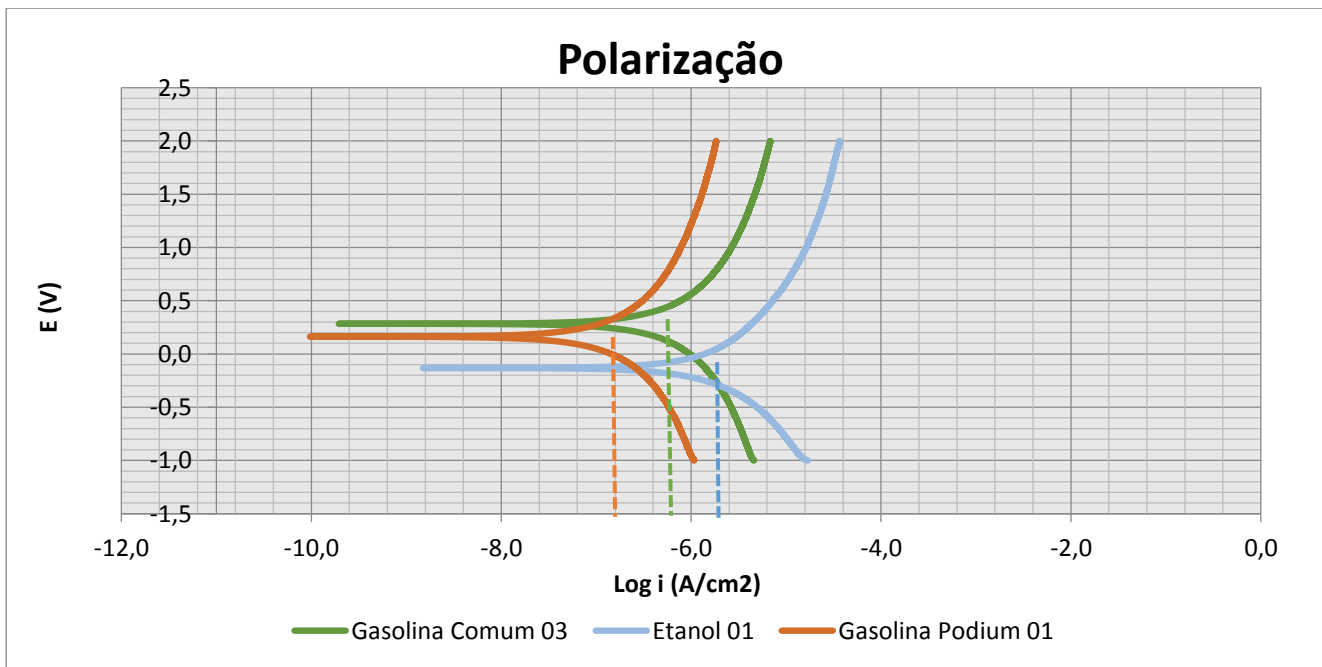


Figura 21 - Curva de polarização do aço comum na gasolina comum, gasolina Podium e Etanol combustível. (velocidade de varredura de 0,004 V/s)

A figura 20 apresenta as curvas de polarização dos 3 combustíveis, apresentados em triplica. A comparação entre os três combustíveis pode ser visualizada na figura 21, o etanol possui a maior corrente dentre os combustíveis analisados, seguida da gasolina comum e Podium. Quanto maior a corrente desenvolvida em um meio, mais agressivo ele é, portanto, o etanol, como já era esperado, é o meio mais corrosivo. Os valores aproximados de corrente das amostras estão listados na tabela 21.

Tabela 9 - Valores aproximados de corrente para o ensaio de polização da figura 21.

Amostra	Log i (A/cm ²)	i (A/cm ²)
Gasolina Comum 03	-6,24	5,75x10 ⁻⁷
Etanol 01	-5,85	1,41x10 ⁻⁶
Gasolina Podium 01	-6,93	1,17x10 ⁻⁷

Comparando-se o desempenho das duas gasolinas estudadas, nota-se que mais uma vez a gasolina Podium é menos agressiva que a gasolina comum. Esse resultado reforça aqueles obtidos anteriormente.

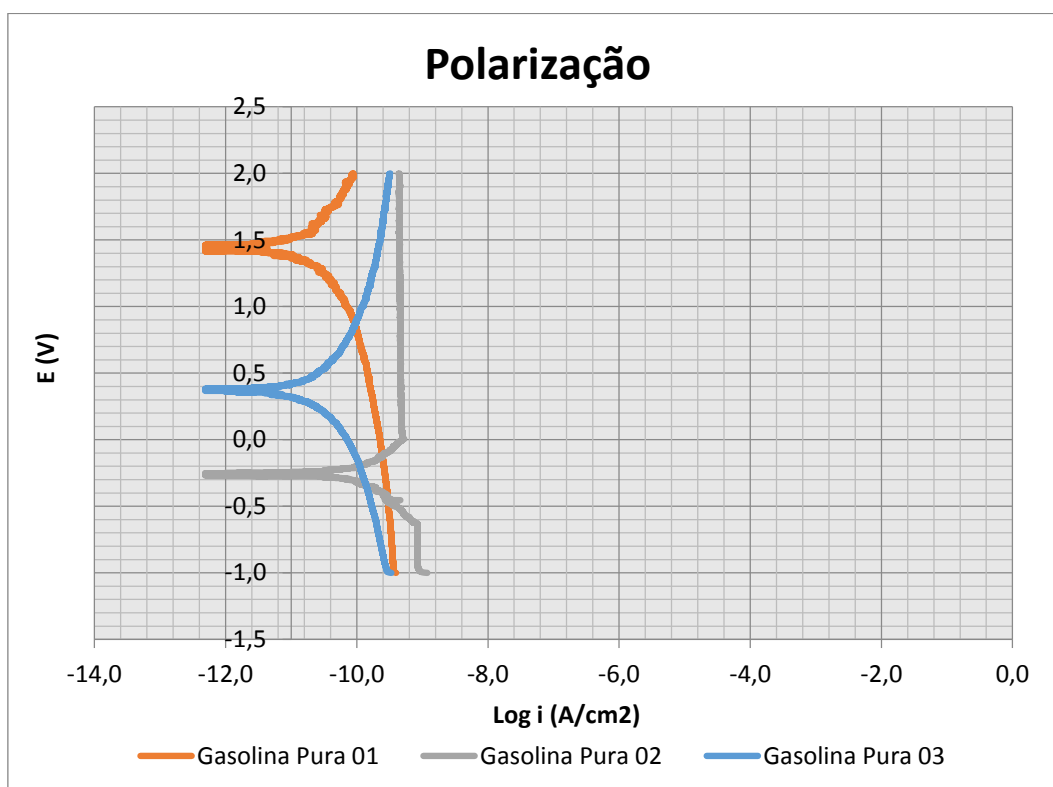


Figura 22 - Curva de polarização do aço comum na gasolina pura. (velocidade de varredura de 0,004 V/s)

6 Conclusão

No ensaio de corrosão acelerado foi possível inferir que o etanol combustível quanto a gasolina comum apresentaram resultados semelhantes, cerca de 30% da superfície. Já a gasolina Podium apresentou somente 10%. A gasolina pura corroeu 50% da sua superfície, contudo quando etanol combustível era adicionado esta área subiu para 70-90% dependendo da concentração. Este salto na área corroída também pôde ser observado na gasolina comum, que pulou de 30% para 85%. Vale salientar que durante estes saltos de corrosão a morfologia da corrosão mudava e esta mudança não era diferenciada pela norma.

O ensaio de perda de massa veio completar os resultados obtidos no ensaio acelerado. Na perda de massa verificou-se que o desempenho da gasolina comum, gasolina pura e etanol foram muito próximos. A gasolina Podium obteve o melhor resultado e este foi usado para normalizar as amostras. Os saltos de corrosão visualizados no ensaio acelerado foram observados também no ensaio de perda de massa. Para as misturas de gasolina pura a sua perda de massa foram cerca de 4 vezes o da gasolina pura. Já para a gasolina comum este incremento na perda de massa foi de 3 vezes.

O ensaio normalizado para averiguar a porcentagem de álcool (NBR 13992) detectou que a gasolina como utilizada estava com uma porcentagem acima da norma, deveria ser encontrado 27% em volume de álcool anidro e foi detectado 29% em volume. A gasolina Podium apresentou 25% em volume de álcool e está condizente com a norma.

No ensaio de imersão as amostras imersa em gasolina comum por 330h não apresentaram sinais de corrosão, já aquelas imersas em etanol combustível pelo mesmo período de tempo apresentavam nitidamente *pittings*. Isto demonstra que em situações de repouso o álcool combustível é mais agressivo que a gasolina.

Na microscopia ótica das amostras do ensaio de corrosão acelerado, foi encontrado que a morfologia principal para o ataque é alveolar. Combustíveis puros, ou seja, que não eram misturados com etanol combustível apresentavam uma densidade moderada de alvéolos. Quanto álcool combustível era adicionado estes alvéolos abrangiam uma maior área e eram mais profundos. Esta tendência foi observada para as misturas de gasolina pura e etanol combustível como na de gasolina

comum e etanol combustível. Na microscopia ótica das amostras em imersão em gasolina não foi possível identificar sinais de corrosão, contudo nas amostras imersas em etanol combustível a presença de *pittings* era bem definida.

No ensaio de polarização a gasolina, por não ser boa condutora obteve resultados baixos de corrente. O etanol, por possuir resquícios de água foi o meio com maior corrente seguido pela gasolina comum e Podium, respectivamente.

Mediante análise geral dos ensaios realizado, acredita-se que a adição de álcool anidro não seja prejudicial ao sistema, mas a mistura etanol/gasolina sim. As misturas realizadas com etanol combustível foram sempre as que apresentaram os piores resultados. Este resultado é importante para os carros flex, pois o dono do veículo tende a abastecer com o combustível que for mais rentável, ora Etanol ora gasolina.

7 Sugestões para os próximos trabalhos

Avaliar a influência do álcool anidro para concentrações superiores a 27%.

Avaliar a corrosão da gasolina pelo método da placa de cobre.

Pesquisar o princípio da acentuação da corrosão quando há a mistura de gasolina e etanol combustível.

8 Bibliografia

1. History of the automobile. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 12 de 05 de 2015.] https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_automobile.
2. Fordism. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 12 de 05 de 2015.] <https://en.wikipedia.org/wiki/Fordism>.
3. Fuel-Tester. [Online] [Citado em: 22 de 05 de 2015.] http://www.fuel-testers.com/ethanol_fuel_history.html.
4. Motor a Álcool. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 16 de 05 de 2015.] http://pt.wikipedia.org/wiki/Motor_a_%C3%A1lcool.
5. **Estephan, Estephan Corrêa**. Microemulsão do sistema água - etanol - isoctano. *Tese de Mestrado - UFRJ - Escola de Química*. Rio de Janeiro : s.n., 2012.
6. **G1**. G1. *Jornal Eletrônico*. [Online] [Citado em: 24 de 05 de 2015.] <http://g1.globo.com/economia/noticia/2015/03/mistura-de-etanol-na-gasolina-sobe-para-27-partir-de-16-de-marco.html>.
7. **Gentil, Vicente**. *Corrosão 3ªEd*. Rio de Janeiro : s.n., 1996.
8. **Callister Jr, William D**. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*. Rio de Janeiro : LTC, 2008. 978-85-216-1595-8.
9. **Viegas, Lucas Séphano**. Avaliação da Taxa de COorrosão das Moedas da Família do Real . *Trabalho de Conclusão de Curso*. Porto Alegre : s.n., 2013.
10. *Avaliação em relação à corrosão-fadiga de juntas soldadas da liga Inconel 625*. **Shaffer, L e L., Muller I**. Porto Alegre : s.n., 2010.
11. Pipe System. *Artigo Técnico*. [Online] [Citado em: 15 de 06 de 2015.] http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html.
12. **Instituto Brasileiro de Gás, Petróleo e Biocombustíveis**. IBP - Gasolina Combustível. [Online] [Citado em: 01 de 06 de 2015.] <http://www.ibp.org.br/services/DocumentManagement/FileDownload.EZTSvc.asp?DocumentoID=%7B3D3E7B70-B8F1-42A7-AFF3-C48611D53170%7D&ServiceInstUID=%7BA792040F-E3D5-4209-91CB-5DD99CEADB13%7D>.
13. **ABNT**. ABNT NBR 14359. *Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre*. ISNB 978-85-07-04184-9.
14. —. ABNT NBR 9619:2009. *Produtos de petróleo - Destilação à pressão atmosférica*. 2009.

15. —. ABNT NBR 14525:2012. *Combustíveis - Determinação de goma por evaporação*.
16. —. ABNT NBR 14478:2009. *Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução*. 2009. ISBN 978-85-07-01761-5.
17. —. ABNT NBR14149:1998. *Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor pelo método seco*.
18. —. ABNT NBR 14156:2006. *Produtos de petróleo - Determinação da pressão de vapor - Minimétodo*. 2006.
19. —. ABNT NBR 16306:2014. *Produtos de petróleo, hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos com oxigenados - Determinação da pressão de vapor (método da expansão tripla)*.
20. **ASTM**. ASTM D 2700 - 14. *Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. DOI: 10.1520/D2700-14.
21. —. ASTM D2699 - 13b. *Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*.
22. Octanagem. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 02 de 06 de 2015.] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Octanagem>.
23. **Senado**. Senado. *Gasolina Aditivada*. [Online] [Citado em: 28 de 05 de 2015.] <http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/cidadania/Gasolinaaditivada/not002.htm>.
24. Gasoline Additives. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 02 de 06 de 2015.] http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_gasoline_additives.
25. **EPA**. Fuels And Fuel Additives Registration. *United States Environmental Protection Agency*. [Online] [Citado em: 30 de 05 de 2015.] <http://www.epa.gov/otaq/fuels/registrationfuels/index.htm>.
26. **Chieppe Jr, João Batista**. Tecnologia e Fabricação do Álcool. *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás*. [Online] 2012. http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifgo/tecnico_acucar_alcool/tecnologia_fabricacao_alcool.pdf.
27. **Hamilton, Lee H**. The Global Dynamics of Biofuels. [Online] 2007. [Citado em: 30 de 05 de 2015.] http://www.wilsoncenter.org/sites/default/files/Brazil_SR_e3.pdf.
28. PORTARIA MAPA N°105. <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=251794>.
29. **ANP, Resolução**. RESOLUÇÃO ANP N° 40, DE 25.10.2013 - DOU 28.10.2013 - REPUBLICADA DOU 30.10.2013. 2013.

30. **ANP**. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 21.2.2013 - DOU 22.2.2013 – RETIFICADA DOU 15.4.2013. **ANP**. [Online] [Citado em: 29 de 05 de 2015.]
http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml.
31. *Corrosividade do etanol anidro, do etanolhidratado e da mistura combustível E25*. **Moreira, Anna Ramus**. Fortaleza : INTERCORR 2010, 2010.
32. *The current situation and prospects for ethanol*. **MACEDO, Isaias C.** 2007, Vols. 21, n.59 pp. 157-165. 0103-4014.
33. Etanol. *Wikipedia*. [Online] [Citado em: 06 de 12 de 2015.]
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Etanol> .
34. **ASTM**. ASTM D6423. *Standard Test Method for Determination of pHe of Denatured Fuel Ethanol and Ethanol Fuel Blends*. DOI:10.1520/D6423-14.
35. *INTERNATIONALLY COMPATIBLE BIOFUEL* . **TRIPARTITE TASK FORCE BRAZIL, EUROPEAN UNION & UNITED STATES OF AMERICA**. 2007.
36. **ASTM**. ASTM D7548. *Standard Test Method for Determination of Accelerated Iron Corrosion in Petroleum Products*. DOI: 10.1520/D7548-09.
37. **ABNT**. ABNT NBR 13992:2008. *Gasolina automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)*. 2008.
38. **MORONA, MARCELO TADEU**. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E INFLUÊNCIA DA. *Dissertação de Mestrado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná*. Curitiba : s.n., 2007.
39. **Petrobrás**. BR. [Online] [Citado em: 01 de 06 de 2015.]
http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5eglEcnQ4MgQ_2CbEdFAGTIIink!/?PC_7_9O1ONKG10GSIC025HDRRAB10F4000000_WCM_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/p.